

УДК 536.425 + 537.868.3 + 504.062.2

ВОЗМОЖНОСТЬ ТВЕРДОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ ФЛОТАЦИОННЫХ ОТХОДОВ ЗОЛОТОДОБЫЧИ В СВЧ-ПОЛЕ

¹Бахонина Е.И., ¹Бикбулатов И.Х., ²Имашев У.Б., ¹Закирьянов Д.И.

¹Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета, Стерлитамак, e-mail: helenabaho@mail.ru;

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, e-mail: vakil2004@mail.ru

Исследованы хвосты обогащения из хвостохранилища бывшего Миндякского рудника в Учалинском районе Республики Башкортостан. По результатам рентгенофлуоресцентного анализа и атомно-эмиссионной спектроскопии в индуктивно-связанной плазме флотационный отход в основном представлен оксидами кремния, алюминия, железа, внешне представляет из себя серый порошок с размерами частиц от 0,006 до 0,84 мм. Исследовано поведение хвостов обогащения при высокотемпературной обработке в муфельной печи. Рассмотрена возможность спекания порошкообразного лежалого остатка после флотации золотосульфидной руды в сверхвысокочастотном поле при пониженной температуре с получением пористых структур для использования в качестве сорбентов и термотрансформаторов. Описана физическая модель спекания по аналогии со спеканием керамики в сверхвысокочастотном поле.

Ключевые слова: хвосты обогащения, твердофазное спекание, сверхвысокочастотное поле (СВЧ-поле)

THE POSSIBILITY OF SOLID-PHASE SINTERING OF GOLD MINING FLOTATION WASTE IN A MICROWAVE FIELD

¹Bakhonina E.I., ¹Bikbulatov I.K., ²Imashev U.B., ¹Zakiryaynov D.I.

¹Branch of the Ufa State Petroleum Technical University, Sterlitamak, e-mail: helenabaho@mail.ru;

²Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, e-mail: vakil2004@mail.ru

The contribution is dedicated to the study of the tailings from tailing dump of the former Mindyak mine in the Uchalyalinsk region of the Bashkortostan Republic. According to the results of the X-ray fluorescence analysis and the atomic emission spectroscopy in inductively coupled plasma, flotation approach is mostly represented by the oxides of silicon, aluminium and iron with the texture of a grey powder with 0,006 to 0,84 mm particles. The behavior of tailings has been studied in the conditions of high temperature processing in a muffle furnace. The study discusses the possibility of sintering of powder-like residues formed in flotation of gold sulfide ore by a microwave field at reduced temperatures to form porous structures suitable for making sorbents and thermotransformers. The physical model of ceramics sintering a microwave field has been described.

Keywords: tailings, solid-phase sintering, microwave field (SHF field)

Традиционный способ добычи драгметаллов обогащением руды флотацией сопровождается образованием неиспользуемых остатков, складываемых в виде пульпы в хвостохранилищах. Показана экологическая опасность такого хранения [4, 5, 8]. Кроме того, не используется добытая и преобразованная с большими энергетическими затратами масса рудного тела, содержащая целый спектр неорганических веществ

в порошкообразном виде, удобном для технологических операций.

Цель исследований. С целью поиска путей оптимального использования запасов и экологического обезвреживания хранилища флотационных отходов нами предпринято исследование хвостохранилища бывшего Миндякского рудника в Учалинском районе Республики Башкортостан (табл. 1 и 2) [10].

Таблица 1

Характеристика хвостохранилища

Вид сырья	Количество, тыс.т	Занимаемая площадь, га	Мощность отложений, м (средняя)	Период эксплуатации, гг.
Золото-сульфидные руды	6036,9	15,9	5–15 (8)	1934–1997

К основным типам рудовмещающих пород данного месторождения относятся: диабазы, кремнисто-углисто-глинистые сланцы, известняки, известковистые конгломераты, песчаники, алевролиты, серпентин-хлоритовые и тальк-хлорит-карбонатные сланцы, листвениты.

Ранее состав отходов хвостов флотационного обогащения изучался прежде всего на предмет содержания драгоценных металлов [3], а также с целью использования в строительстве, учитывая актуальность экологической проблемы в Башкирском Зауралье. Известно также, что с течением времени

происходит изменение химического состава как «отвальных пород», так и флотационных отходов, в том числе за счет окислительных процессов и гравитационного разделения [1].

Таблица 2

Минеральный состав отхода в хвостохранилище

Группа минерала	Минерал	Ед. изм.	Содержание
Рудные	Пирит	%	1,0
	Гидроокислы железа	%	5,0
Породообразующие	Хлорит	%	43,0
	Доломит	%	23,0
	Кальцит	%	10,0
	Кварц	%	8,0
	Серицит	%	5,0
	Прочие	%	5,0

Результаты исследования и их обсуждение

Учитывая указанные выше сведения ряда авторов [1, 3, 4, 5, 8] о химической и структурной трансформации с течением времени, были исследованы пробы этих пескообразных отходов по состоянию на сегодняшний день.

В табл. 3 приведен химический состав пробы отходов, определенный методом рентгенофлуоресцентного (РФА) анализа на спектрометре EDX-720, из которого видно, что драгоценные металлы в пробе не выявляются.

Таблица 3

Химический состав отхода хвостов флотационного обогащения (метод РФА)

Соединение	Ед. изм.	Содержание
SiO ₂	%	50,49
Al ₂ O ₃	%	16,28
Fe ₂ O ₃	%	10,15
CaO	%	9,92
MgO	%	7,74
K ₂ O	%	3,40
TiO ₂	%	1,15
SO ₃	%	0,40
MnO	%	0,28
Cr ₂ O ₃	%	0,07
V ₂ O ₅	%	0,05
NiO	%	0,03
SrO	%	0,02
As ₂ O ₃	%	0,02

Флотационный отход в основном представлен оксидами кремния, алюминия, железа, внешне представляет из себя серый порошок с размерами частиц от 0,006 до 0,84 мм (табл. 4).

Таблица 4

Гранулометрический состав отхода хвостов флотационного обогащения

Фракция (мм) от – до	Ед. изм.	Содержание
+0,84	%	4,65
–0,84 +0,42	%	10,00
–0,42 + 0,20	%	8,50
–0,20 +0,074	%	23,85
–0,074 +0,05	%	9,5
–0,05 +0,025	%	18,00
–0,025 +0,012	%	12,00
–0,012 +0,006	%	6,00
–0,006	%	7,50

На рис. 1 приведена картина растровой электронной микроскопии порошка, показывающая, что в его структуре нет связанных включений.

Химический анализ, проведенный методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) в индуктивно-связанной плазме на спектрометре Optima-2100DX, показал практически те же результаты (табл. 5), что и при использовании метода РФА.

Таким образом, рассматривая всю массу складированных в хранилище флотационных отходов, следует ориентироваться на приведенные выше данные (табл. 3). Встречающиеся в литературе сведения о содержании драгметаллов [3] нашими исследованиями не подтверждены, возможно, в силу длительного хранения (около полувека) и так называемой гравитационной миграции, во всяком случае в отобранных нами пробах их не обнаружено.

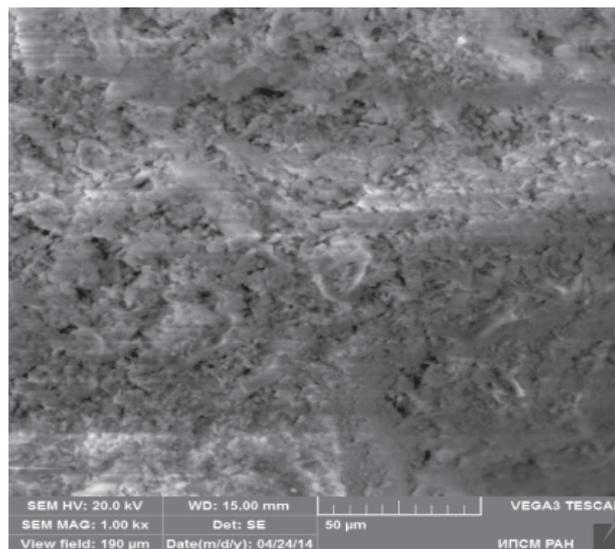


Рис. 1. Картина растровой электронной микроскопии порошка

Таблица 5
Химический состав отхода (метод АЭС)

Соединение	Ед. изм.	Содержание
SiO ₂	%	55,1
Al ₂ O ₃	%	18,5
Fe ₂ O ₃	%	8,1
NaO	%	1,2
V	ppm	183
Ni	ppm	175
Cu	ppm	110

Исходя из такого химического состава (табл. 3, 5), мы и рассматривали реальные экологические угрозы и возможность рационального использования ресурса этого отхода.

Диспергированная твердая структура, состоящая из 14 оксидов металлов, несет опасность поражения дыхательных путей и вредного воздействия на организм человека и животных, но если ее агломерировать в частицы с размерами, исключаящими пыление, то такая опасность отсутствует, а агломераты могут быть использованы.

Изучалась пригодность для практического применения в народном хозяйстве сформированных агломератов в качестве фильтрующего материала, сорбента и катализатора. В процессах фильтрации, сорбции, гетерогенного катализа используются гетерогенные структуры, полученные измельчением, осаждением, формованием. Агломерирование, как правило, достигается добавкой связующих компонентов и прессованием. Мы предположили, что воздействие на структуру изучаемого отхода СВЧ-поля может помочь осуществить

агломерирование «сшивкой» пескообразных частиц отходов.

Высокотемпературное воздействие, достигаемое нагревом нашей смеси оксидов и примесей в обычной муфельной печи, показывает, что процесс спекания частиц (рис. 2) переходит в плавление (рис. 3).



Рис. 2. Твердофазное спекание отхода



Рис. 3. Плавление отхода

Причем при нагреве в муфельной печи граница плавления постепенно перемещается вовнутрь массы отхода. Например, при разогреве отхода в фарфоровой чашке в муфельной печи при температуре 1200 °С зона плавления от края массы постепенно перемещается к центру массы, а еще не подверженная плавлению внутренняя часть оказывается прочно спеченной.

При более высокой температуре (1500 °С) спекание переходит во всё более быстрое плавление всей массы.

«Центральное» спекание не сопровождалось уменьшением пористости до стекловидного состояния и изменением цвета до черного, а лишь потемнением частиц песка до светло-коричневого и коричневого цвета, то есть до некоторого промежуточного состояния между исходным и стекловидным. Таким образом, как и следовало ожидать, обычным нагреванием можно получить структурированную массу с внутренним пористым включением, при температурах от 1100 до 1500 °С, остановив наружное плавление до стекловидной массы, поскольку зона плавления вовнутрь распространяется медленно. Однако такой агломерат с плавленой оболочкой, то есть с малоразвитой поверхностью, хотя и имеющей поры за счет выделения газообразных продуктов изнутри, практически непригоден для целей сорбции и катализа.

Равномерный и относительно быстрый разогрев и однородность структуры можно, видимо, получить путем нагрева в СВЧ-поле. Авторами работы [2] предложена физическая модель спекания и модифицирования керамики в высокочастотных и сверхвысокочастотных полях. Хотя авторы работы имели цель создания модели спекания нанопорошков, мы же рассматриваем достаточно широкий диапазон размеров частиц более сложного химического состава, но определяющими и одинаковыми факторами в обоих случаях являются наличие СВЧ-поля, температура и наличие частиц оксида кремния. Достижения керамоподобной упаковки частиц нам не требуется, а нужно лишь появление «сшивки» между частицами всех имеющихся в отходе размеров (табл. 4). В этом случае мы будем иметь прочную агломерированную частицу с пространственными пустотами и неоплавленными поверхностями собранных спеканием частиц отхода. Известно, что агломерация при нагревании происходит за счет твердо- или жидкофазного спекания материала. Движущая сила жидкофазного спекания – появление расплава, с участием которого сначала формируется зерно за счет сил поверхностного натяжения жидкой фазы,

а затем происходит уплотнение структуры за счет сил перегруппировки частиц. При твердофазном спекании движущей силой является тепловое движение ионов и градиент их концентраций. Модель массопереноса в порошковых компактах, предложенная в работе [2], при воздействии электромагнитных полей описывает нагрев диэлектрика в зависимости от удельной мощности диэлектрических потерь:

$$W = E^2 \cdot \omega \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon^0 \cdot \operatorname{tg} \delta, \quad (1)$$

откуда выражение для температуры диэлектрического нагрева материала в электрическом поле имеет вид

$$T = \frac{E^2 \cdot \omega \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon^0 \cdot \operatorname{tg} \delta}{K_{TO} \cdot S} \cdot \left(1 - e^{-\frac{K_{TO} \cdot S \cdot t}{C_V}} \right), \quad (2)$$

где ω – круговая частота поля (рад./с); E – напряженность электрического поля (В/м); $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, диэлектрическая постоянная; ε – относительная диэлектрическая проницаемость; $\operatorname{tg} \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь; K_{TO} – коэффициент теплототдачи образца (Вт/м²·К); S – площадь поверхности образца (м²); C_V – теплоемкость образца (Дж/кг·К); t – время нагрева, ч.

Повышение дефектности частиц вещества, находящегося вблизи внутренних поверхностей гетерогенных структур, приводит к более высоким диэлектрическим потерям ($\varepsilon_m, \operatorname{tg} \delta_m$), чем во всем объеме ($\varepsilon_0, \operatorname{tg} \delta_0$), поэтому межфазные области нагреваются сильнее. Отсюда возникает градиент температуры

$$\nabla T = T_m - T_3, \quad (3)$$

где T_m – температура межфазной области, К; T_3 – температура кристаллического зерна, К.

Градиент температуры может вызвать движение атомов наряду с концентрационной диффузией, то есть вызвать термодиффузию [2].

При импульсном СВЧ-облучении возникающие на границе раздела фаз термодиффузионные потоки будут ускорять, активировать массоперенос. Если СВЧ-импульс будет достаточно для появления на межзернистом перешейке плава, произойдет слияние частиц порошка. В отличие от керамической структуры [2], в исследованной нами порошковой структуре отходов флотации с большим интервалом размеров частиц различной конфигурации (табл. 4) указанные выше термодиффузионные потоки будут иметь более сложные, множественные направления, но модель частицы

как шарового тела приемлема и для нашего случая. Кроме того, мы не ставим задачу такого уплотнения структуры, как это нужно для модификации свойств керамики, нашей задачей является спайка порошковых частиц в агломераты, способные проявлять достаточную прочность, путем припекания, а не оплавления поверхностей частиц. Таким образом, предельной энергией должна явиться энергия, обеспечивающая припекание порошинок, поскольку дальнейшее повыше-

ние температуры приведет к стеклованию материала. Как видно из структуры (рис. 4) рассматриваемого порошкообразного отхода в результате помола перед флотацией в его составе имеется некоторое количество относительно крупных (до 1 мм) частиц, поверхность которых по сравнению с мелкими частицами отхода значительно меньше, а внутренние поры отсутствуют, т.к. эти частицы являются частью разрушенного помолом кристаллообразного вещества.

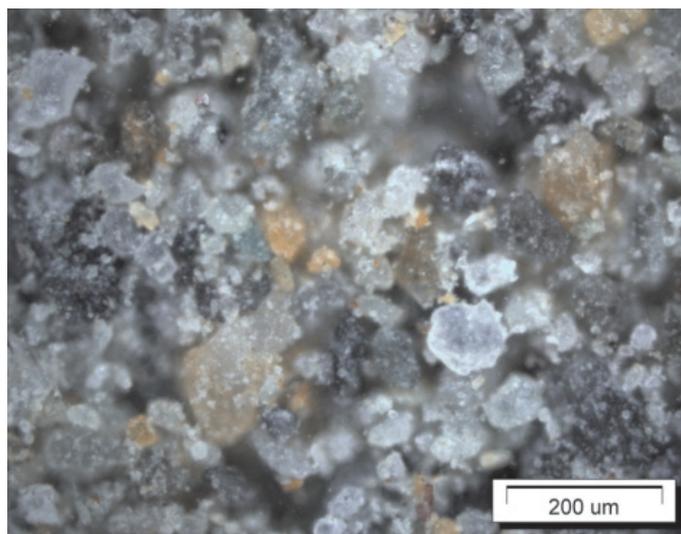


Рис. 4 Фото отхода хвостов флотационного обогащения

Поэтому не следует ожидать возникновения термодиффузионных потоков [2] внутри таких частиц и их преобразования при мощности диэлектрических потерь, достаточных лишь для припекания малых частиц друг к другу. Но в силу распределенности таких частиц в общей массе они также будут удерживаться структурированной массой.

Как показано в работе [2], в порошковых компактах диэлектрическая энергия выделяется в области межзеренных и межфазных границ и вызывает их интенсивный разогрев. В модели изучаемого процесса рассматривается шаровидная частица радиусом R , окруженная межзеренным веществом толщиной δ . Энергия диэлектрических потерь выделяется в шаровом теле радиусом $(R + \delta)$, преимущественно в слое δ за счет высокой дефектности межзеренного вещества. Согласно теории теплопроводности температуры поверхности такого шара есть линейная функция времени

$$T_n(t) = T_0 + b \cdot t, \quad (4)$$

где b – скорость нагрева поверхности шара. Тогда уравнение теплопроводности имеет вид [4]

$$\frac{\partial T_{(r,t)}}{\partial t} = a \left[\frac{\partial^2 T_{(r,t)}}{\partial r^2} + \frac{2\partial T_{(r,t)}}{r \cdot \partial r} \right], \quad (5)$$

где $\partial T_{(r,t)}$, r , t – текущие значения температуры, радиуса и времени; a – коэффициент температуропроводности.

Краевые условия задачи:

$$\partial T_{(r,0)} = T_0 = \text{const}; \quad (6)$$

$$\frac{\partial T_{(0,t)}}{\partial r} = 0; \quad (7)$$

$$T_{(0,t)} \neq \infty; \quad (8)$$

$$T_0(R, t) = T_0 + b \cdot t; \quad (9)$$

При таких условиях получено решение уравнения

$$T = b \cdot t - \frac{b \cdot R_3^2}{6a \left(1 - \frac{r^2}{R_3^2} \right)}. \quad (10)$$

Исходя из предложенной модели скорость нагревания поверхности шарового

тела (b) равняется скорости нагревания межзеренной (M_3) области и задается мощностью диэлектрических потерь (W_{MO}) в этой области:

$$b = \frac{2 \cdot W_{MO} \cdot R_3 \cdot t}{3 \cdot C_V \cdot \delta}, \quad (11)$$

где C_V – теплоемкость материала.

Дифференцированием выражения по r получается выражение для определения температурных градиентов в модельном зерне при СВЧ-облучении.

$$\nabla T = \frac{2 \cdot W_{MO} \cdot R_3 \cdot r}{9 \cdot a \cdot C_V \cdot \delta}. \quad (12)$$

Максимальные значения градиенты температуры в шаре достигают при $r = R_3$, отсюда

$$\Delta T_{\max} = \frac{2 \cdot W_{MO} \cdot R_3}{9 \cdot a \cdot C_V \cdot \delta}, \quad (13)$$

где $W_{MO} = \frac{E^2 \cdot \epsilon_{MO} \cdot \epsilon_0 \cdot \text{tg} \delta_{MO} \cdot \omega}{\rho}$ – это

удельная мощность диэлектрических потерь в МЗ-области на единицу массы модельного образца (Вт/кг); ρ – плотность образца (кг/м³).

По этому уравнению в работе [2] вычислен температурный градиент, достигающий $5 \dots 10 \cdot 10^6$ град/м при параметрах $W_{MO} = 40$ кВт/кг, $R_3 = 20$ мкм, $C_V = 750$ Дж/кг·К, $\alpha = 2 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $\delta = 0,5$ мкм.

Таким образом, энергия диэлектрических потерь на границах раздела фаз с разным уровнем этих потерь порождает локальные градиенты температуры и появление термодиффузионных потоков J_T , порождающих твердофазные реакции.

Мощность потока J_T пропорциональна мощности диэлектрических потерь W , которая задается мощностью магнетрона и зависит от свойства материала, подвергаемого СВЧ-излучению.

Исследования по модификации керамических структур в СВЧ-поле [2] показали, что припекание частиц порошка происходит как за счет термодинамической целесообразности переноса вещества в область контактного перешейка между частицами, так и за счет того, что в области поверхности частиц повышается содержание вакансий [9] с увеличением значений тангенса угла диэлектрических потерь, что вызывает дополнительный нагрев в электромагнитном поле.

Вследствие дополнительного нагрева приповерхностной области она будет рас-

ширяться сильнее, чем остальная часть материала, и возникают термодиффузные напряжения, для компенсации которых вакансии мигрируют в холодную часть образца, что эквивалентно притоку диффундирующих атомов в зону спекания.

Таким образом, припекание порошинок (частиц песка) будет происходить без появления обширной зоны плава материала, как точечное явление в местах соприкосновения частиц, а температура материала будет значительно ниже температуры его плавления при обычном нагреве [6, 7].

Термодиффузионный поток частиц при СВЧ-облучении, как это было указано выше, не должен приводить к растворению межзеренных образований и гомогенизации структуры материала. Этого можно достичь, не превышая требуемого уровня мощности диэлектрического излучения, и применять импульсный режим воздействия излучения, последнее не представляет затруднений ввиду безынерционности СВЧ-поля.

Заключение

Таким образом, имеются теоретически обоснованные предпосылки получения из флотационных отходов агломерированных структур в СВЧ-поле при температурах на 200–300°С меньших, чем при обычном нагреве в муфельной печи, что позволяет предложить менее энергоемкую технологию получения агломератов из отходов флотации, открыв возможности их использования в технологиях переработки органических структур в качестве термотрансформаторов и сорбентов, обладающих термостойкостью и прочностью, а также для очистки стоков и газовых выбросов.

Исследование потребительских свойств таких структур проводится нами для использования их в катализе, сорбции, фильтрации и является предметом отдельной публикации.

Список литературы

1. Абдрахманов Р.Ф. Гидрогеоэкология Башкортостана. – Уфа: Информреклама, 2005. – 344 с.
2. Анненков Ю.М., Ивашутенко А.С. Физическая модель спекания и модифицирования керамики в высокочастотных и сверхвысокочастотных полях // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308, № 7. – С. 30–35.
3. Ахметов Р.М.. Проблемы утилизации техногенно-минеральных образований и их вторичного использования на Южном Урале // Геология, полезные ископаемые и проблемы геоэкологии Башкортостана, Урала и сопредельных территорий: мат-лы VIII Межрегион. научн.-практ. конф (Уфа, ноябрь 2010г.). – Уфа, 2010. – С. 249–251.
4. Белан Л.Н. Эколого-геохимическое состояние горнорудных районов Башкирского Зауралья // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2005. – № 6. – С. 113–117.

5. Бойков Г.В., Фаткуллин И.Р., Меньшиков В.Г. Техногенное воздействие горнорудного комплекса Республики Башкортостан на окружающую среду // Геологические исследования и охрана недр: науч. техн. информ. сб. / ООО Геоинформцентр. – М., 2004. – Вып. 1. – С. 41–48.

6. Гегузин Я.М. Физика спекания. – М.: Наука, 1967. – 360 с.

7. Диденко А.Н. СВЧ-энергетика: Теория и практика. – М.: Наука, 2003. – 446 с.

8. Лифановская С.Ю. Экологические аспекты добычи минерального сырья // Вестник Камчатского государственного технического университета. – 2010. – № 10. – С. 44–49.

9. Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. – М.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.

10. Фаткуллин И.Р. Отчет по теме 93-10: Оценка техногенных ресурсов горнорудных предприятий Республики Башкортостан. – Уфа: ГУП УКГЭ «Уралзолоторазведка», 2002. – 229 с.

References

1. Abdrahmanov R.F. Hidrogeojekologija Bashkortostana. Ufa, Informreklama, 2005. 344 p.

2. Annenkov Ju.M., Ivashutenko A.S. Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2005, Vol. 308, no. 7, pp. 30–35.

3. Ahmetov R.M. *Geologija, poleznye iskopaemye i problemy geojekologii Bashkortostana, Urala i sopredel'nyh territorij: mat-ly VIII Mezhtregion. nauchn.-prakt. Kon* (Materials VIII Interregional scientific-practical conference «Geology, mineral resources and geoecology problems of Bashkortostan, the Urals and adjacent territories»). Ufa, 2010, pp. 249–251.

4. Belan L.N. Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta, 2005, no. 6, pp. 113–117.

5. Bojkov G.V., Fatkullin I.R., Men'shikov V.G. Geologicheskie issledovanija i ohrana neдр, nauch. tehn. inform. sb. Moscow, ООО Geoinformcentr, 2004. no.1. pp. 41–48.

6. Geguzin Ja.M. Fizika spekanija. – Moscow, Nauka, 1967. 360 p.

7. Didenko A.N. SVCh-jenergetika: Teorija i praktika. Moscow, Nauka, 2003. 446 p.

8. Lifanovskaja S.Ju. Vestnik Kamchatskogo gosudarstvennogo tehničeskogo universiteta, 2010, no. 10, pp. 44–49.

9. Tareev B.M. Fizika dijelektricheskikh materialov.- Moscow, Jenergoizdat, 1982. 320 p.

10. Fatkullin I.R. Otchet po teme 93–10: Ocenka tehnogen-nyh resursov gomorudnyh predpriyatij Respubliki Bashkortostan.Ufa: GUP UKGJe «Uralzolorazvedka», 2002. 229 p.

Рецензенты:

Шулаев Н.С., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой «Информатика, математика и физика», филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Стерлитамак;

Дмитриев Ю.К., д.т.н., профессор, кафедра «Общая химическая технология», филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Стерлитамак.

Работа поступила в редакцию 23.09.2014.