

**РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОСНОВ
МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ОБОГАЩЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ТОНКОВКРАПЛЕННЫХ, ТРУДНОВСКРЫВАЕМЫХ РУД
ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ АРКТИЧЕСКОЙ
ЗОНЫ РФ**

Ляхов Н.З.¹, Исупов В.П.¹, Шацкая С.С.¹, Бородулина И.А.¹,
Юсупов Т.С.², Шумская Л.Г.², Кириллова Е.А.²,
Москвитин С.Г.³, Москвитина Л.В.³, Федоров М.В.³, Харитонов Д. А.³

¹ *Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск, Россия)*

² *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (ИГМ СО РАН, Новосибирск, Россия)*

³ *Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН (ИФТПС СО РАН, Якутск, Россия)*

isupov@solid.nsc.ru

Введение

Арктическая зона РФ (АЗ РФ) обладает крупнейшими месторождениями не только углеводородного сырья, но и твердых полезных ископаемых, в первую очередь это относится к цветным, благородным и редкоземельным металлам [1, 2]. Вместе с тем освоение указанных видов руд в силу климатических и географических факторов по затратам многократно превышает эксплуатацию близких видов минерального сырья на материке. Актуальность тематики проекта можно продемонстрировать на примере технологической освоенности двух типов руд, применительно к которым необходимо совершенствовать процессы их переработки.

Так, одно из наиболее крупных месторождений мира Томторское, представленное пироксеном, монацитом, крондаллитом и другими соединениями, содержат ураганное количество ниобия, иттрия, скандия и элементов группы лантаноидов. Традиционными компонентами являются железо, фосфор, титан, ванадий. По предложенной гидрометаллургической схеме (разработки ВИМС, ИХХТ СО РАН) извлечение ценных элементов не превышает 65-70 %, что явно недостаточно. Извлечение ценных компонент из эксплуатируемой части руд Норильского и Талнахского месторождений, которые содержат уникальное количество меди, никеля и металлов платиновой группы (МПГ), несмотря на использования самых современных механизмов и технологий переработки, также не превышает 70 %.

Подобные примеры могут быть продолжены, они однозначно свидетельствуют об актуальности тематики проекта, направленного на повышение извлечения главных рудных компонентов из исходного сырья и особенно отходов (хвостов) переработки, для которых удовлетворительные технологии еще не созданы. Вследствие этого разработка новых эффективных технологий переработки руд Арктической зоны имеет большое значение, как применительно к месторождениям редкоземельных элементов (РЗЭ), так и к рудам благородных и цветных металлов. Такие технологии могут быть основаны на применении механохимических воздействий, позволяющих управлять свойствами твердых тел, в том числе минералов. В настоящее время основные исследования в области механохимии приходится на синтез функциональных неорганических и органических материалов.

Применению механохимии для переработки минеральных ресурсов и отходов, в силу разных причин, уделяется меньше внимания.

Научно-методическая часть

Механоактивационные и механохимические процессы, развиваемые в данной работе, проявляются преимущественно при механических воздействиях, превышающих уровень энергии, необходимой для разрушения твердых тел измельчением. Образующиеся при этом дефекты структуры возникают в первую очередь в поверхностных слоях, ответственных за разделительные, особенно флотационные свойства минералов. Далее дефектно-аморфизованное состояние распространяется на более глубокие части зерен, влияя и определяя кинетику и уровень реакционной способности в химических процессах. Интенсивность структурно-химических изменений определяется кристаллохимическими особенностями минералов и видом механических воздействий. В рамках проекта разрабатываются основы механохимических воздействий, направленных на совершенствование процессов обогащения и химической переработки руд.

Анализ механохимических преобразований минералов с различным видом химической связи позволил выделить наиболее перспективные объекты для исследований, к которым отнесены минералы преимущественно с ковалентной связью, прежде всего сульфиды и вещества, сочетающие различные виды связи, в числе которых следует выделить минералы РЗЭ.

Экспериментальные исследования эффективности активационного измельчения с анализом структурных изменений минералов выполнены в аппаратах двух типов – дезинтеграторе модели IA- 35 с ударным разрушающим воздействием и центробежно-планетарных мельницах типа М-3 и АГО-2, в которых, наряду с ударным воздействием, в большей или меньшей степени представлены сдвигово-истирающие эффекты.

Положительными факторами ударного воздействия является возможность раскрытия минеральных сростков при минимальном образовании микронных частиц и дефектов в структурах материалов. Данный режим перспективен при селективном разрушении геообъектов с тонко вкрапленными взаимными прорастаниями минералов перед обогащающими операциями, что подтверждено анализом рентгенограмм и прямыми экспериментами по выделению сульфидных минералов.

Следствием сдвигово-истирающих воздействий, наряду с тонким диспергированием, является интенсивное дефектообразование с разупрочнением и аморфизацией структуры, что резко повышает реакционную способность минералов. Подобная механохимическая активация перспективна в процессах растворения и химической переработки руд, особенно содержащих редкие и редкоземельные металлы.

Объектом изучения редкоземельных элементов явилась руда Куларского месторождения Якутии, основным ценным минералом которого является куларит, представляющий собой аутигенную разновидность монацита с формулой $(\text{Ce, La, Nb, Th})\text{PO}_4$.

Сульфидные объекты представлены Cu-Ni рудой шахты «Маяк» Талнахского месторождения и пирротиновым концентратом Норильской обогащательной фабрики.

Редкоземельные руды Куларского месторождения

В 2014 году в ходе экспедиционных работ проведен отбор и доставка в Новосибирск проб руд Куларского месторождения, расположенного в Арктической зоне РФ. Месторождение находится в северной части Куларского поднятия и примыкает к шельфу Северного

Ледовитого океана, отбор проб выполнен в бассейне правого притока реки Омоллой, где сконцентрировано до 85 тыс. тонн куларита.

Исследование фазового состава куларитовой руды и концентратов осуществлялся с использованием методов химического и рентгенофазового анализа. Для химического анализа была отработана методика наиболее полного вскрытия образцов Куларского месторождения с использованием кислотного разложения смесью серной и плавиковой кислот с последующей обработкой царской водкой и концентрированной азотной кислотой и получением азотнокислого фильтрата. Для определения РЗЭ. использовали метод ICP MS на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500 а. Калибровочным раствором для настройки спектрометра и анализа служил эталонный раствор 10 ppb Li, Y, Ce, Co, Ti в 2 % HNO₃ (Agilent technology), а также калибровочный раствор для анализа РЗЭ (Agilent technology) Multi-Element Calibration Standart 1, каталожный номер 8500-6944: 10ug/ml Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, Y, Yb, 5% HNO₃. Calibration Standart 50 ppb Er.

Для фазового анализа использовали дифрактометр D8 Advance (Bruker) с использованием CuK_α излучения и одномерного детектора Lynx-Eye с никелевым фильтром, диапазон съемки $2\theta = 15 - 65^\circ$ с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления 35 с.

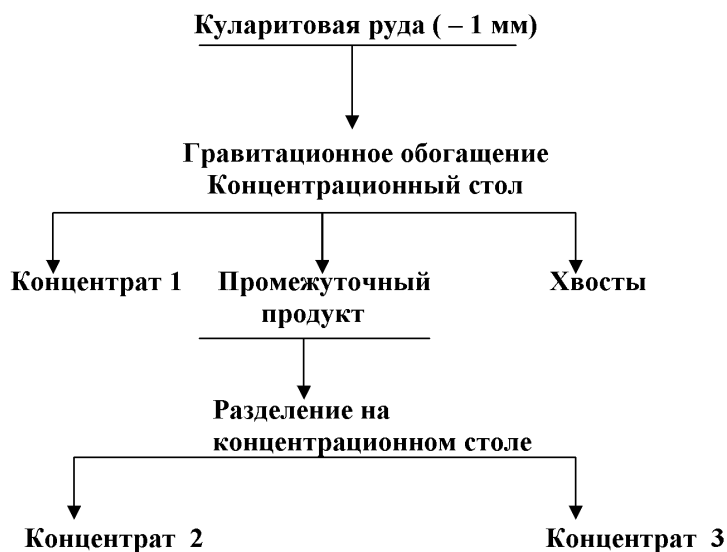


Рис. 1. Схема обогащения куларитовой руды.

На первом этапе работы была отработана гравитационная схема обогащения данной руды. Исходная руда обогащалась гравитационным методом на концентрационном столе с выделением трех концентратов, отличающихся содержанием Y, La, Ce и РЗЭ (таблица 1). Приведенные данные свидетельствуют о возможности обогащения исходной руды с выделением куларитовых концентратов. Однако учитывая, что концентрация основных структурообразующих элементов (La, Ce, Nd) существенно ниже величин характерных для мономинерального куларита, необходима дальнейшая отработка режимов обогащения.

Таблица 1 Химический состав концентратов, выделенных из куларитовой руды

Определяемый элемент,	Концентрат №1, содержание, % масс		Концентрат № 2 содержание, % масс		Концентрат №3 содержание, % масс	
Y 89	0,13	0,13	0,17	0,18	0,028	0,034
La 139	2,3 2,24*	2,4	2,8 2,78*	2,9	1,5 1,51*	1,6
Ce 140	4,9 4,66*	4,9	6,4 6,09*	6,4	3,8 3,66*	3,9
Pr 141	0,61 0,53*	0,62	0,89 0,78*	0,9	0,53 0,47*	0,54
Nd 146	2,4 2,23*	2,4	3,3 3,06*	3,3	1,8 1,67*	1,8
Sm 147	0,41 0,38*	0,41	0,63 0,58*	0,63	0,34 0,31*	0,33
Eu 153	0,13	0,13	0,15	0,15	0,03	0,084
Gd 157	0,23	0,24	0,32	0,33	0,15	0,15
Tb 159	0,079	0,079	0,091	0,091	0,027	0,027
Dy 163	0,096	0,097	0,12	0,12	0,044	0,045
Ho 165	0,071	0,071	0,066	0,066	0,031	0,030
Er 166	0,063	0,073	0,098	0,10	0,03	0,04
Tm 169	0,067	0,067	0,072	0,072	0,014	0,014
Yb 172	0,06	0,049	0,09	0,079	0,049	0,038
Lu 175	0,064	0,064	0,066	0,066	0,03	0,03
Th 232	0,14 0,12*	0,17	0,15 0,05*	0,19	0,01 0,01*	0,044
U 238	0,011	0,011	0,017	0,017	0,0027	0,003
Hf 178	<0,0034	<0,0034	<0,0034	<0,0034	<0,0034	<0,0034
Sc 45	0,041	0,045	0,068	0,064	0,02	0,0063

Примечание: * отмечены данные с учётом поправочных коэффициентов, учитывающих интерференции.

В настоящее время существует два основных метода переработки монацитовых концентратов: кислотный и щелочной. Учитывая, что куларит является аутигенной разновидностью монацита, эти методы можно использовать и для переработки куларита. Следует отметить, что в обоих случаях переработка монацита связана с применением автоклавной гидрохимической обработки. Для повышения реакционной способности минералов можно использовать их механическую активацию в планетарных активаторах, в которых наряду с тонким диспергированием может происходить интенсивное дефектообразование с глубокой аморфизацией структуры. Для проверки этого предположения было исследована механическая активация куларитового концентрата. Для работы был использован концентрат №1, активация осуществлялась в активаторе АГО-2 при центробежном ускорении 20 g в течение 0,5, 1 и 3 минут. Механическая обработка осуществлялась стальными шарами диаметром 5 мм, масса шаровой загрузки составляла 200 г, масса навески образца – 10 г. Уже при одноминутной активации имеет место существенное уширение и снижение интегральной интенсивности рефлексов, относящихся к монациту, что свидетельствует об уменьшении размера кристаллитов в минерале, накоплении микродеформаций и образовании рентгеноаморфной фазы (рис.2). По истечении 3-х минут активации структура фосфата редкоземельных металлов в значительной степени переходит в рентгеноаморфную форму. Образование рентгеноаморфных фаз при активации сложных минералов, в том числе фосфатов, сопровождается, как правило, повышением их реакционной способности по отношению к

реагентам, включая кислоты и щелочи. Выяснение масштабов влияния механической активации куларита на его реакционную способность запланировано на 2015 год.

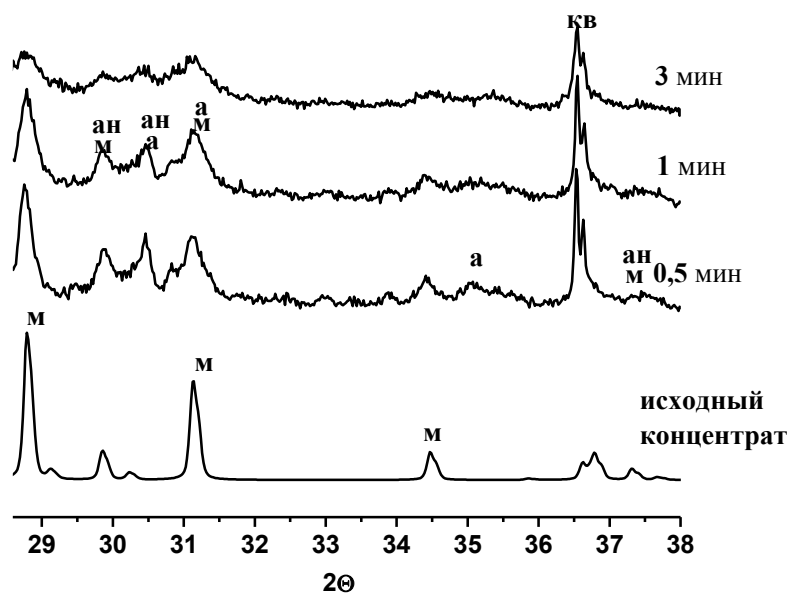


Рис.2. Рентгенограммы исходного куларитового концентрата и продуктов его механической активации в АГО-2. Указаны рефлексы: м – монацита (куларита), кв – кварца, а – альбита, ан- анортита.

Сульфидные минералы и руды

Проблема совершенствования переработки сульфидных руд изучалась с двух позиций – химической переработки сложных продуктов, полученных флотационным методом, в частности пирротинового концентрата, и селективного измельчения руд и продуктов обогащения с целью раскрытия сростков перед разделительными операциями.

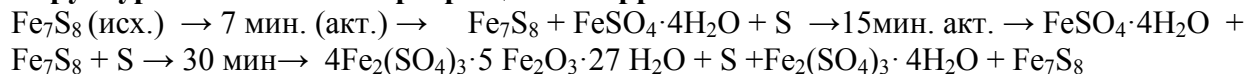
Для пирротинового продукта пока не найдены решения по получению одноминеральных или близких к ним по качеству концентратов. Используемая технология на Надеждинском металлургическом заводе НГМК состоит из автоклавно-окислительного растворения данного продукта, синтеза простых сульфидов Cu и Ni и их флотационного разделения. Это сложная и дорогостоящая схема, необходимо совершенствование и упрощение указанных процессов, как флотационных, так и гидрометаллургических.

Перед исследованием влияния механоактивационной обработки на химическое разложение пирротинового концентрата в автоклавно-окислительном режиме исследовались механохимические превращения отдельных минералов, слагающих этот продукт - пирротина, содержание которого составляет 60 %, халькопирита и пентландита, с целью изучения механизмов структурных преобразований минералов.

Как известно, большинство сульфидов имеет сравнительно высокую степень ковалентности 60-70 %. Для многих из них пластическая, необратимая деформация, приводящая к дефектности структуры и аморфизации, проявляется при давлении выше 300 кГс/м² даже без повышения температуры. Это характерно для пирротина, халькопирита, галенита, в меньшей мере выражено для пирита и сфалерита, являющихся более хрупкими минералами.

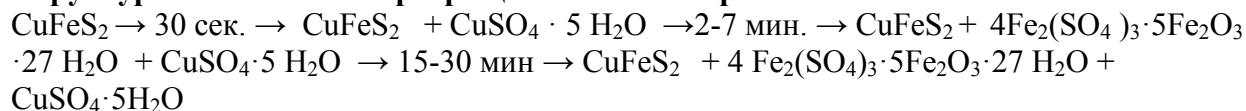
Необратимые деформации имеют место при активационном измельчении в высокоэнергонапряженных мельницах, при этом важным фактором являются повышение давления, а при сухом процессе и температуры. Преобладающим химическим процессом при механообработке сульфидов является окисление, о механизме которого в литературе рассмотрены две теории – оксидная и сульфатная [3]. В этом свете в работе выполнены рентгенофазовые исследования продуктов механообработки, присутствующих в пирротиновом концентрате сульфидов – пирротина, халькопирита и пентландита. При активационном измельчении использовалась лабораторная центробежно-планетарная мельница М-3 в водном режиме.

Структурно-химические превращения пирротина



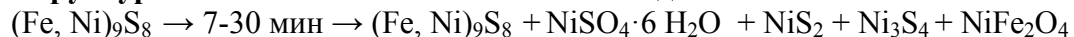
В результате механической обработки пирротин претерпевает существенные химические изменения. Уже на первом этапе 7 мин обработки появляется водный сульфат железа $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и элементарная сера. С увеличением длительности обработки резко снижается содержание пирротина и преобладающей фазой становится $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. С ростом времени механических воздействий возникает новая фаза $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$, пирротин присутствует уже в небольшом количестве.

Структурно-химические превращения халькопирита



Исходный халькопирит является упорным минералом, даже в сравнительно жестких условиях – давление 10 атм и 130°C из него извлекается лишь 13 % меди. Высокоэнергонапряженная обработка в лабораторном режиме резко повышает реакционную способность минерала, даже 0.5 мин воздействия увеличивает извлечение металла до 78.6 %, что свидетельствует о высокой эффективности механохимических преобразований халькопирита.

Структурно-химические изменения пентландита



Пентландит также как и халькопирит устойчивый минерал, при его структурных преобразованиях возникает никельгексагидрат $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Это соединение образуется как при моноклинной, так и гексагональной сингонии, но в последнем случае дополнительно появляются рефлексы NiS и NiO .

Характерно, что и в первом и втором случаях не образуется элементарная сера. Исследования, выполненные в проточном водном режиме в центробежной мельнице типа ПМК-2, которая может прототипом промышленной установки, показали однонаправленность фазовых превращений с экспериментами в мельнице-активаторе периодического типа М-3.

Как следует из анализа фазовых изменений минералов, механохимические преобразования в большей степени протекают по окислительному механизму. При механоактивационном процессе в воздушной среде, как следует из наших более ранних работ, преобразования проходят по сульфатному механизму. Однако в укрупненных экспериментах процессы протекают вероятнее всего как по окислительному, так и сульфатному механизму.

Структурно-химические изменения пирротинового концентрата

Пирротиновый концентрат имел следующий состав (%): Ni -2.7-5.7; Cu – 1.3-4.1; Fe – 44-53; S – 24-32. Никель в концентрате представлен пентландитом, и, в меньшей мере,

пирротинном, в котором металл находится в изоморфном состоянии. Основные минералы меди халькопирит и кубанит. Матрицей геоматериала является пирротин.

Исходный продукт отличается высокой тонкостью, до 95 % концентрата имеет размер менее 44 мкм. Механохимическая активация, проведенная в центробежной мельнице проточного типа ПМК-2 перед автоклавным процессом при производительности 600 кг/час, существенно изменила характеристику продукта. Средний диаметр зерен с 25 мкм снизился до 13 мкм, удельная поверхность при этом увеличилась на 1,2 м²/г. Степень аморфизация пирротина достигла 55 %. Новым явилось установленный в исходном концентрате неожиданно высокий показатель аморфизации – 45%, что объясняется нестехиометричностью исходного минерала пирротина FeS_{1-x}. Данная механообработка позволила увеличить извлечение в сернокислую среду никеля до 20 % и меди до 30 %, что рассматривается как высокое достижение и заслуживает дальнейшего развития (рис.3).

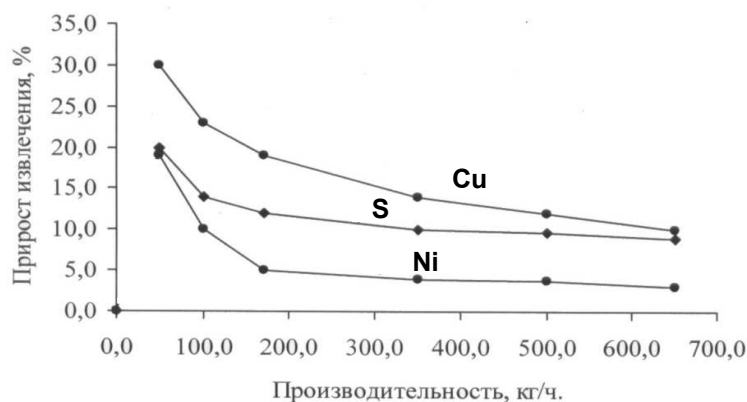


Рис.3. Влияние механоактивации на автоклавное выщелачивание пирротинового концентрата.

Следует отметить, что механохимические преобразования в продуктах типа пирротинового концентрата вероятно могут проявляться не только в результате использования высокоэнергонапряженных мельниц, но и обычных шаровых. Так, например, при извлечении РЗМ из фосфогипса вполне удовлетворительный уровень механоактивации имел место уже при использовании шаровой гравитационной мельницы [5].

Научно-методические подходы к селективному измельчению

Как указывалось ранее в работе обосновывается два вида высокоэнергетических воздействий – ударная дезинтеграция и сдвигово-истирающее разрушение, проявляющиеся в центробежно-планетарных аппаратах. Трудность обогащения Норильских руд определяется следующими генетическими факторами [4]:

- тонкой неравномерной вкрапленностью минералов меди и никеля, разнообразием форм минеральных выделений платины и палладия;
- непостоянством химического состава и различной структурой кристаллической решетки пентландита и пирротина (моноклинный и гексагональный);
- изоморфизмом замещения в пентландите никеля железом (10-42 %) и кобальтом, железа – никелем (до 3 %) в пирротине.

На примере ударного измельчения Талнахской руды (рудник «Маяк») показана возможность селективного разрушения и раскрытия комплексов тонкодисперсных минералов. Экспериментами по гравитационному и флотационному разделению

измельченной руды установлено, что использование ударного вида разрушения позволяет в 2 – 3 раза снизить содержание цветных металлов МПГ в отходах переработки.

Результаты данного исследования имеют большое значение для разработки прогрессивных технологий переработки труднообогатимых, тонко вкрапленных руд и техногенного сырья, характеризующихся, как правило, трудно разрушающимися сростками минералов. Подобные геоматериалы являются потенциальной сырьевой базой руд цветных, благородных и редких металлов в ближайшие годы.

Сдвигово-истирающие воздействия, наряду с интенсивным дефектообразованием и аморфизацией кристаллической структуры, также приводят к раскрытию сростков и уменьшению размеров частиц, т.е. факторам потенциально благоприятным для разделительно обогатительных процессов. Так при активационном измельчении пирротинового концентрата в мельнице-классификаторе ПМК-2 содержание сростков с 90 % в исходной пробе снижается до 40 % при производительности установки 600 кг/час. Данный показатель позволяет прогнозировать совершенствование процессов обогащения изучаемого концентрата. Данные методические работы находятся еще в начальной стадии, в дальнейшем планируется совершенствование процессов селективного раскрытия минеральных сростков как важного раздела обогащения труднообогатимых, тонковкрапленных руд, в том числе и месторождений Арктической зоны РФ.

Заключение

Полученные результаты убеждают в высокой перспективности механохимических технологий при освоении рудных богатств Арктической зоны, особо акцентируя при этом на техногенное сырье. Так, хвосты обогащения Норильской и Талнахской обогатительных фабрик представляют собой колоссальное богатство, в них содержится до 0.35 % Ni и до 1.5 г/т платиновых металлов. Однако данное сырье отличается исключительно трудной обогатимостью и рациональных технологий переработки пока не разработано.

Есть все основания полагать, что именно механохимические методы явятся основой разработки процессов освоения данного техногенного сырья, рассматриваемого как крупную сырьевую базу цветной металлургии с получением Cu, Ni, Co, МПГ.

Именно селективное малодефектное измельчение позволит раскрыть минеральные сростания и создать условия выделения их в виде концентратов, а механохимическая активация явится методом повышения реакционной способности материалов и интенсификации процессов их химической переработки. Изучение эффективности и перспектив механохимических методов является задачей ближайшего будущего.

Список литературы

1. А.Корольков. Арктика. *Редкие земли*, 2014, **2**, 66-67.
2. В.В. Кулешов, В.А. Крюков, В.Д. Маршак. *ЭКО*, 2013, **4**, 149-171.
3. А.В. Ванюков, В.Я. Зайцев. Теория пирометаллургических процессов. М. Металлургия, 1973, 413 с.
4. В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина. Технология обогащения полезных ископаемых. М. 2007, т.1, 235-253.
5. В.Н. Рычков, Е.В. Кириллов, С.В. Кириллов и др. Интенсификация извлечения РЗМ из фосфогипса. Мат. межд. науч.-практ. конф. «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ». М., 2014, 90-93.