

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Щитцов В.В., Скамницкая Л.С., Бубнова Т.П., Гаранжа А.В. и др.* Геолого-технологическая характеристика крупного проявления анортозитов Котозерского участка (Северная Карелия) // Геология и полезные ископаемые Карелии. Вып. 7. Петрозаводск, 2004. С. 151-163.
2. *Четвериков С.Д.* Руководство к петрохимическим пересчетам. М., 1956. 246 с.
3. *Wanvik, J.E.* NGU-Bull 436. 2000. P.103-112

## МИНЕРАЛЬНЫЕ ОТХОДЫ – СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ, НАПОЛНИТЕЛЕЙ, СОРБЕНТОВ

**Герасимова Л.Г.<sup>1</sup>, Маслова М.В.<sup>1</sup>, Хохуля М.С.<sup>2</sup>**

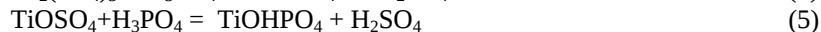
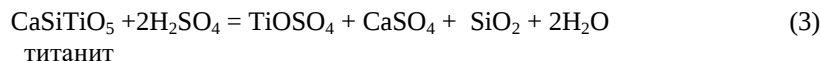
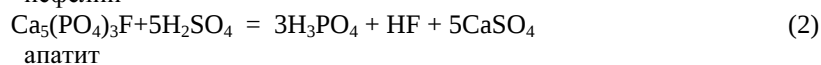
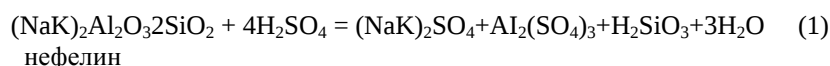
<sup>1</sup>ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты, <sup>2</sup>ГОИ КНЦ РАН, г. Апатиты

При флотационном обогащении руды с получением апатитового и нефелинового концентратов пенный продукт нефелиновой флотации является отходом и в настоящее время практически не перерабатывается, а в виде водной суспензии направляется в хвостохранилище. В нефелиновых хвостах (НФ) содержится 25% нефелина, 4% апатита, а также минералы титанита, эгирина и полевого шпата. Урон, наносимый живой природе, ощущается с каждым годом всё больше и больше. С другой стороны, нерациональный подход к использованию апатито-нефелиновой руды сказывается и на экономических показателях предприятия, которые могли бы быть значительно выше за счёт увеличения ассортимента выпускаемой не только минеральной, но и синтетической продукции, содержащей соединения алюминия, кремния, фосфора, титана, железа, а также редких элементов.

### ***Получение минеральных концентратов из хвостов нефелинового передела***

Ранее в полупромышленных условиях из нефелиновых хвостов методом селективной флотации извлекали титанит в виде концентрата, содержащего 75-78% минерала, а из остатков электромагнитной сепарацией в сильном магнитном поле получали эгириновый концентрат. Выход минеральных продуктов при этом не превышал 10-20%. Новая технологическая схема переработки нефелиновых хвостов предполагает совмещение химических и обогащательных операций, направленное проведение которых позволяет получать обогащенные минеральные концентраты сфена и эгирина. Попутно получают разнообразные дефицитные материалы, потребляемые в производстве пластмасс, лакокрасочных и строительных материалов, при проведении очистки сточной и питьевой воды от взвесей, цветных тяжелых металлов и радионуклидов.

В основу новой технологической схемы положен принцип каскадных реакций, заключающийся в том, что в результате протекания серии последовательно-параллельных реакций часть образующихся продуктов является компонентами следующих стадий. Ниже приведены основные химические реакции, составляющие основу предлагаемой схемы:



В процессе сернокислотной обработки происходит постепенное выщелачивание компонентов в жидкую фазу с последующей конверсией их в новые соединения, которые самостоятельно или в совокупности с другими соединениями являются конечными продуктами. При реализации разработанной схемы утилизации нефелиновых хвостов могут быть получены следующие продукты (табл.1).

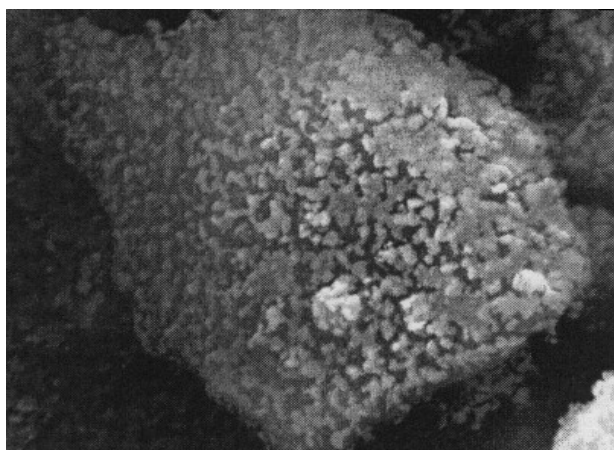
Сфеновый концентрат - это титансодержащее сырьё, которое в настоящее время дефицитно в России. В отличие от традиционного сырья (ильменитового концентрата) характеризуется более низким содержанием титана и железа. Пути переработки сфена должны быть максимально простыми, а получаемая продукция иметь широкий ассортимент, быть дефицитной и качественной.

Характеристика продуктов, полученных из отходов

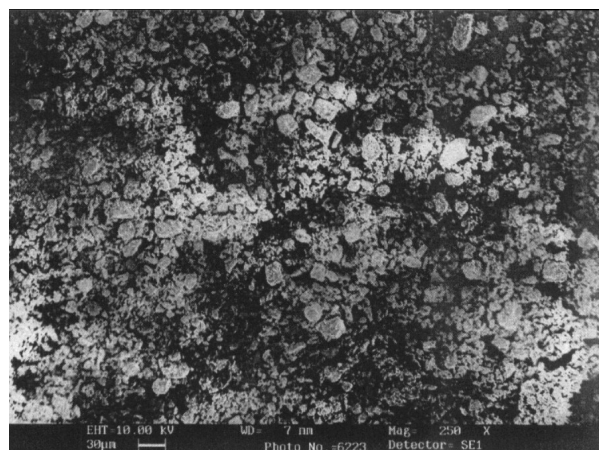
| Продукт | Составные компоненты                                        | Область применения                                        |
|---------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| I       | Коллоидный раствор алюминия и кремния – коагулянт-флокулянт | Очистка воды от масла, взвесей, железа и т.д.             |
| II      | Кислый фосфат алюминия, кремнегель                          | Антикоррозионные составы на органической и водной основах |
| III     | Гидрофосфат титана или его композиция с кремнегелем         | Антикоррозионные пигменты                                 |
| IV      | Сульфат кальция, аморфный кремнезём, диоксид титана         | Сухие строительные составы для побелки                    |
| V       | Сфеновый и эгириновый концентраты                           | Для получения атмосферостойких пигментов                  |

### ***Использование сфенового концентрата для получения минерального пигмента***

В очищенном сфеновом концентрате содержание минерала сфена составляет 90-92%. Такой продукт может использоваться без дополнительной обработки как эффективный компонент при приготовлении шихты для обмазки сварочных электродов, а также как исходное сырьё для получения атмосферостойкого минерального пигментного наполнителя. В основе технологии получения наполнителя - микроизмельчение материала. В процессе микроизмельчения происходит разрушение минеральных зёрен, аморфизация и ионизация микрочастиц продукта с сосредоточением на их поверхности некомпенсированного заряда, который компенсируется путём нанесения на частицы модифицирующей оболочки различного состава. Этот приём позволяет расширить не только цветовую гамму пигментного продукта, но и регулировать его малярно-технические свойства. Измельчение с получением ультратонкого материала определяется работой образования новой поверхности -  $A = \sigma \cdot d^2$  ( $d$  - диаметр частиц,  $\sigma$  - поверхностное натяжение) и сопровождается разрушением зёрен материала с деформацией структуры кристалла. Высокая твёрдость исследуемых концентратов (перовскит, сфен) - по шкале Мооса равна 6-6,5 - требует повышенных механических затрат для достижения требуемого эффекта. Из опробованных способов измельчения, основанных на раскалывании, раздавливании, истирании, ударе, выбран последний, который реализуется в измельчителе ударно-центробежного или струйного типа. Показано, что при таком измельчении меняются оптические свойства порошка, в 30-50 раз повышается удельная поверхность и соответственно возрастает его химическая активность.



**Рис. 1. SEM-изображение частицы сфенового концентрата, размером до 5 мкм**



**Рис. 2. SEM-изображение образца микроизмельчённого сфенового концентрата**

Благодаря высокой степени ионизации и аморфизации (рис. 1,2), поверхностный слой микрочастиц сфена эффективно сорбируют, как неорганические, так и органические вещества. Механизм сорбции имеет физико-химическую природу – заполнение веществом дефектов поверхностного слоя с образованием новых соединений. Использование этого явления позволяет получать при измельчении сфена функциональные минеральные материалы (сорбенты, пигменты). Изучен механизм разрушения зёрен концентрата в присутствии легко диспергируемых (мягких) добавок и модификаторов. За счёт эффекта Ребиндера ускоряется разрушение зёрен и компенсируется избыточный поверхностный заряд, предотвращая слипание частиц.

Проведены исследования по использованию сфенового наполнителя в производстве лакокрасочных материалов различного назначения, результаты которых позволяют сделать следующие выводы:

- использование сфена в составе эмали ПФ-115 в количестве до 15% по её массе позволяет получать материал, соответствующий всем требованиям ГОСТ 6465, в том числе, по климатической стойкости покрытий (4 года в условиях умеренного и холодного климата);
- применение сфенового наполнителя целесообразно при изготовлении эмали белой базы Б, предназначенной для колерования в яркие и темные цвета;
- показано, что применение сфенового наполнителя в водно-дисперсионных ЛКМ позволяет снизить в рецептуре количество диоксида титана 50%. Также возможно использование сфенового наполнителя в производстве водно-дисперсионной краски (база Б и В), предназначенной для колерования в яркие и темные цвета.
- разработанные водно-дисперсионные краски, содержащие сфеновый наполнитель, соответствуют требованиям ГОСТ Р 52020-2003 и 28196. Введение сфенового наполнителя не меняет реологический профиль материала.
- сфеновый наполнитель можно считать новым эффективным материалом для производства ЛКМ строительного назначения. Его использование позволяет снизить расход дорогого ингредиента – диоксида титана и, тем самым, удешевить готовую продукцию.

### ***Использование слюды для получения перламутрового пигмента (ПП)***

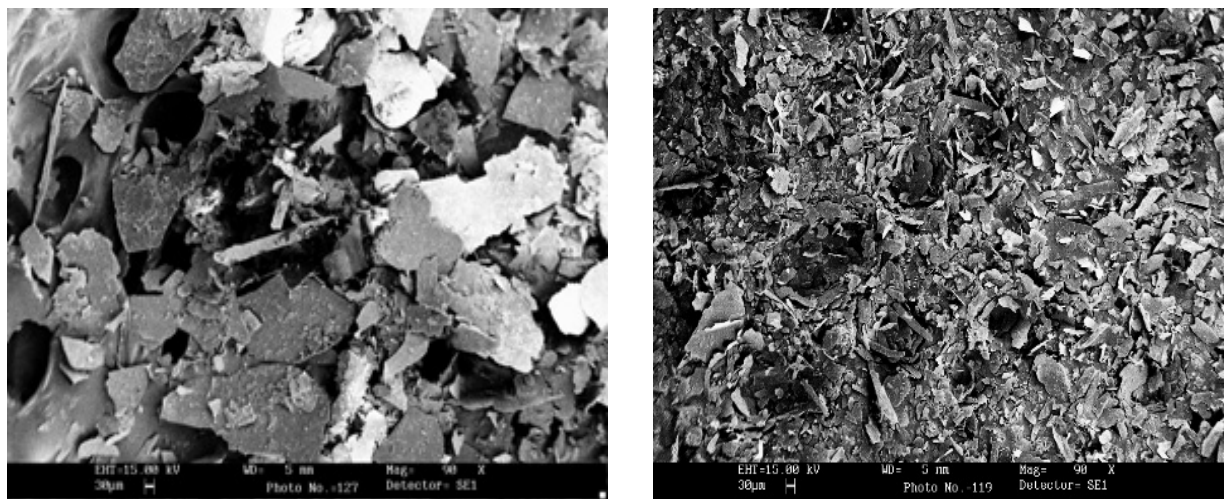
Перламутровые пигменты относятся к разновидности оболочковых пигментов, в которых носителем наноразмерной оксититановой (железной) оболочки являются тонкодисперсные частицы слюды - *флогопит*, *мусковит*.

Перламутровый эффект достигается за счёт различных коэффициентов преломления оксидной оболочки и поверхности чешуйки. ПП обладают отличным декоративным и техническим свойствами и используются в производстве ЛКМ (покрытия типа «металлик»), пластмасс, обуви и кожгалантереи, полиграфических изделий, косметических материалов. Мировое производство ПП составляет примерно 50-60 тыс.т. Фирмы-производители - Кемира (Финляндия), Мерк (Германия), Мерл (США). В последнее время на рынке появились ПП из Китая и Индии. Россия не производит ПП. Стоимость ПП зависит от его дисперсности, содержания в нём  $TiO_2$ , от цвета и радужности пигмента. Она изменяется в пределах 8-50 дол/кг.

Технология ПП включает три основные операции: расщепление слюды, измельчение, классификация слюды на фракции.

Расщепление осуществляется химическим и электрохимическим способом. Механизм процесса заключается в том, что при воздействии на слюдяные частицы реагентов, в частности, раствора серной кислоты или электрического тока происходит извлечение калия в жидкую фазу, что сопровождается нарушением электронейтральности пакета, приводящей к их расслаиванию.

Измельчение осуществляется на мельницах, снабжённых ротором с режущими лопастями (рис. 3). Режим мокрый. Число оборотов ротора – 1000об/мин. Режим истирания, например на шаровой мельнице, противопоказан.

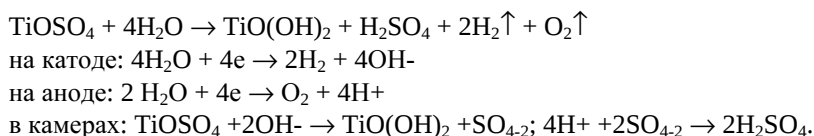


**Рис. 3. СЭМ –изображение частиц исходного флогопита (1) и частиц флогопита после расщепления (2)**

Классификация слюдяных частиц по классам крупности проводится с помощью гидроциклонов специальной конструкции, восходящим потоком воды. Расчёт скорости потока ведётся с учётом чешуйчатого строения частиц и заданного размера частиц или фракции.

Нанесения на чешуйки наноразмерной гидратной оболочки титана (IV) осуществляется путём термогидролиза титана в гетерогенной системе. Разработан новый способ, протекающий в электродиализной ячейке с анионообменной мембраной МА-40. Водную суспензию слюды (Т:Ж=1:50, V=50 мл) помещали в катодное пространство ячейки, анолитом служил 0.1N раствор серной кислоты (V= 25 мм). К электродам (катод - титан, анод - графит) подключался постоянный ток (U=10-15 в, I=0.01 А), и сразу же начинали подачу в католит

раствора сульфата титана. Механизм процесса, включает большое количество промежуточных реакций, которое суммарно можно представить следующим образом:



Частицы слюды, находящиеся в католите, служат центрами кристаллизации твердой фазы гидроксидного титана (IV), который образуется в результате электрогидролиза сульфата. Окончание процесса электрогидролиза достигается при показателе pH католита - 6-6.5. Затем суспензия из католита переносится на фильтр. Жидкая фаза отделяется, осадок тщательно промывается водой и после подсушивания при температуре 100°C прокаливается при 800°C. Прокаленный продукт представляет собой мелкодисперсный шелковистый порошок с характерным перламутровым блеском.

### ***Получение минеральных сорбентов из отходов переработки апатито-нефелиновых руд***

Показано, что при измельчении сфенового (титаносиликат кальция –  $\text{CaSiTiO}_5$ ) и апатитового концентратов (гидрофосфат кальция) в сухом режиме с использованием различных типов измельчителей (мельницы шаровые, струйные, центробежно-ударные, вибрационные) происходит разрушение зёрен исходного материала в различной степени (данные электронной микроскопии); при измельчении повышается дисперсность частиц, наблюдается ионизация и аморфизация поверхности и её активация за счёт увеличения удельной поверхности и в результате приобретения электрического заряда. Степень активации зависит от измельчителя (мельницы) и располагается в следующем порядке: струйная > вибрационная > центробежная > шаровая. Максимальное увеличение удельной поверхности сфена достигается при измельчении на струйной мельнице - с  $1\text{ м}^2/\text{г}$  до  $35\text{--}40\text{ м}^2/\text{г}$ . Совмещение процессов измельчения сфенового концентрата и «фосфатизации» его (модифицирование в присутствии фосфорной кислоты или фосфатных соединений алюминия) позволило получить на поверхности частиц титанофосфатную оболочку и, тем самым, повысить его сорбционную способность (табл. 2).

Таблица 2

Сорбционная ёмкость минеральных сорбентов (мг-экв/г)

| Характеристика сорбента              | S, $\text{м}^2/\text{г}$ | $\text{Cs}^+$ | $\text{Sr}^{+2}$ | $\text{Co}^{+2}$ | $\text{Ni}^{+2}$ |
|--------------------------------------|--------------------------|---------------|------------------|------------------|------------------|
| Сфен измельчён (фракция до 200 мкм)  | 1.2                      | 0.05          | 0.09             | 0.18             | 0.24             |
| Сфен измельчён (фракция до 20 мкм)   | 37.8                     | 0.43          | 0.67             | 0.80             | 0.95             |
| Сфен измельчён и модифицирован       | 40.5                     | 0.55          | 0.75             | 1.10             | 1.12             |
| Апатит измельчён (фракция до 10 мкм) | 27.9                     | -             | -                | 0.75             | 0.90             |

S – удельная поверхность

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы №6 ОХНМ РАН и РФФИ 07-03-97622p\_офи.*

## **ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ ТАЛЬКОВЫХ РУД ЧЕМПАЛОВСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ НА ЮЖНОМ УРАЛЕ**

***Лузин В.П.***

ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г. Казань

Изучение тальковых руд Чемпаловского проявления на Южном Урале было проведено ФГУП «ЦНИИГеолнеруд». Заказчиком (ООО «Пласт-Тальк») на стадии поисков для изучения было представлено 101 рядовая (частная) проба из 3-х природных типов тальковых руд, различающихся по минеральному составу. Пробы отбирали по керну скважин с интервалом в 1,0 м. Материал каждой пробы находился в дробленном состоянии с размером частиц меньше 20 мм. Масса единичных проб в среднем составила 5,3 кг, а по каждой из них изменялась от 2,9 до 8,2 кг.

Для детального изучения технологической минералогии руд из всего количества рядовых проб на основании визуальной (полевой) оценки их было сформировано 15 лабораторных групповых минералогических проб. Длина интервала групповой пробы составляла от 6 до 8 метров, что отвечает требованиям нормативных документов по опробованию природных объектов талька. Таким образом, каждая групповая минералогическая проба, характеризующая тот или иной природный тип руды, была сформирована из 6-8 рядовых проб. Для разработки технологических схем обогащения тальковых руд и технической оценки концентратов талька из