

31. Геолого-технологическое моделирование рудных месторождений // Сб. научн. тр. / Отв. редактор Изоитко В.В. СПб.: А/О «Механобр-Техника», 1993. 132 с.

32. Пирогов Б. И., Холошин И.В. Геолого-технологическое моделирование комплексных железорудных месторождений // Геолого-технологическое моделирование рудных месторождений. СПб.: А/О «Механобр-Техника», 1993. С. 83-95.

33. Пирогов Б.И. Теоретические основы технологической минералогии // Теория минералогии. Л.: Наука, 1988. С.127-134.

## **НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ОСНОВЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МИНЕРАЛОВ**

*Юсупов Т.С.*

Учреждение Российской академии наук Институт геологии и минералогии Сибирского отделения РАН,  
г. Новосибирск

Известно, что реакционная способность минералов во многом зависит от совершенства их структуры и дефектов кристаллической решетки. Одним из эффективных методов создания дефектного состояния в твердых телах является активационное измельчение, состоящее в диспергировании веществ при механических усилиях, превышающих нагрузки в обычных шаровых мельницах.

Практические аспекты активационного измельчения были обозначены еще в ранних работах П.А. Ребиндера – основоположника физико-химической механики, которым установлены аномальные физические и химические свойства твердых тел, в частности кварца в тонкодисперсном состоянии [1]. В дальнейшем Г.С. Ходаков экспериментально показал связь реакционной способности и, прежде всего, химической активности минералов с аморфизацией структуры, создаваемой механическими воздействиями [2]. Кварц в указанных работах был выбран не только как информативный объект изучения дефектообразования, но и многоцелевой минерал, находящий широкое применение в индустрии. Другие минеральные вещества как объекты механоактивации были исследованы значительно меньше. П.А. Ребиндер в выступлении на VIII международном конгрессе по обогащению полезных ископаемых (1968 г., Ленинград) с сожалением констатировал, что «они остались вне поля наших интересов».

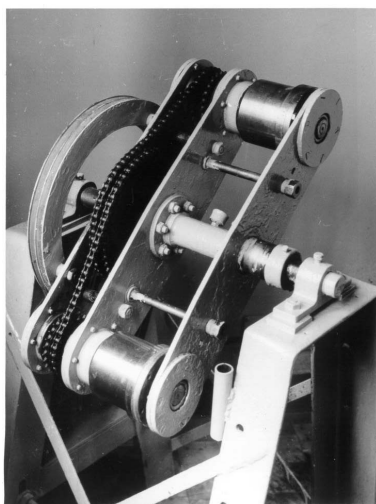
Данный пробел в определенной мере восполнен работами института геологии и геофизики СО АН СССР (ныне институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН), в котором были заложены основы и выполнены исследования по механоактивации широкой гаммы минералов и минерального сырья [3, 4]. Параллельно в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН велись исследования теоретических аспектов механохимических процессов в твердых телах [5, 6]. Экспериментальной базой названных работ служили центробежно-планетарные мельницы периодического и непрерывного действия (рис. 1, 2), достаточно широко также используются вибрационные мельницы, атриторы и другие механизмы. Устройства, в которых преобладающим воздействием является трение, часто называют трибоактиваторами, а изменения в твердых телах – трибохимическими. Отдельным механоактивационным направлением является дезинтеграционное измельчение, в котором преобладают ударные воздействия.

Разрушение минералов в мельницах повышенной энергонапряженности сопровождаются многогранными структурно-химическими преобразованиями – изменяются длины и углы межатомных связей, электронная структура и химический состав веществ. Возникают точечные дефекты, дислокации, деформации и искажения решетки, в результате чего происходит разрыв связей между фрагментами структуры и их распад, завершающийся переходом части вещества в рентгеноаморфное высокорекреационное состояние (табл. 1).

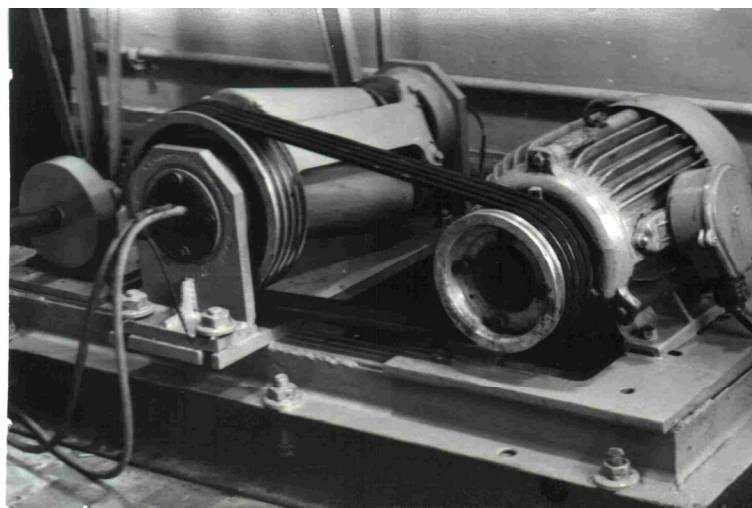
Возрастание свободной энергии (энергии Гиббса)  $\Delta G$  складывается из поверхностной энергии  $\Delta G_{\text{пов}}$  и энергии внутренних дефектов  $\Delta G_{\text{деф}}$ . Значение  $\Delta G_{\text{пов}}$  получают из выражения  $\Delta G_{\text{пов}} = \sigma \Delta S_{\text{пов}}$ .

Вследствие структурных превращений изменяются такие свойства как растворимость, смачиваемость, адсорбционная способность, магнитная восприимчивость, электропроводность, температуры диссоциации, спекания, плавления и другие характеристики, на которых основаны многие методы обогащения и химико-металлургической переработки минерального сырья.

С позиций технологической минералогии наиболее информативными характеристиками внутренних дефектов являются размеры микрокристаллитов (блоков когерентного рассеяния) и величины микроискажений, рассчитываемые на основе рентгенографических данных. Также важно иметь данные ИКС и ДТА, точечные дефекты для многих минералов могут фиксироваться методом ЭПР.



**Рис. 1. Лабораторная центробежно-планетарная мельница М-3 дискретного действия**



**Рис. 2. Центробежно-планетарная мельница непрерывного действия ЦКИ-2 производительностью 500 кг/т по твердому**

Процессы дефектообразования в минералах разделяются на поверхностные и объемные. Технически более легко осуществляется трибоактивация поверхностных слоев, что имеет важное значение для управления флотационными, магнитными, электрическими и некоторыми другими методами обогащения. Степень структурно-поверхностных изменений также возможно фиксировать методами рентгенографии, ИКС, ДТА, ЭПР, высоко информативен для изучения электронных преобразований метод РЭС.

Наиболее общим свойством трибообработки поверхности является повышение гидратированности, что часто приводит к снижению флотационной активности. Но эта тенденция не носит общего характера и зависит от кристаллохимического строения минералов и среды трибообработки. Например, трибообработка микроклина в воде приводит к повышению его флотуемости катионными реагентами за счет образования катионных вакансий при переходе поверхностных катионов в водную среду. При сухом измельчении наступает деформация решетки с разрывом кислородных связей в тетраэдрах, последующей гидратации и потерей флотоактивности [7].

Таблица 1. Стадии механического активирования минералов

Стадии и величина удельной поверхности (S)	Характерные дефекты и структурные изменения. Степень аморфизации (X)	Процессы, в которых могут использоваться эффекты активации	Типы руд, к которым перспективно применение мех. активирования. Ориентировочный расход эл. энергии (N), кВт.ч/т
I стадия S до 1-2 м <sup>2</sup> /г	Электронные и атомные дефекты. Дислокации всех видов. X до 3-5 %	Флотация. Магнитная сепарация. Другие методы, основанные на поверхностных свойствах.	Кварц-полевошпатовые, касситеритовые, фосфатные, сподуменовые, шеелитовые, магнетитовые руды N до 10
II стадия S до 10-15 м <sup>2</sup> /г	Дефекты I стадии. Уменьшение размеров кристаллитов и наведение микроискажений X до 25 % (реже более)	Химическое и термохимическое обогащение. Бактериальное и автоклавное выщелачивание. Другие гидрохимические процессы.	Бокситы и каолиновые руды шеелитовые, вольфрамитовые, хромитовые, титано-магнетитовые. Сульфиды и сульфаты. Фосфаты. Руды редкоземельных элементов. N > 1000
III стадия S – переменная величина ввиду агрегации зерен	Дефекты I и II стадии. Распространение и нарастание микроискажений на основную часть объема. Превращение преобладающей части вещества в рентгеноаморфное состояние	Вскрытие и фазовые превращения минеральных веществ перед гидрометаллургическими процессами.	Сподуменовые, лепидолитовые, пироксеновые, касситеритовые концентраты руды. N > 1000

Ниже приводятся примеры активационного измельчения и изменения технологических свойств минеральных веществ применительно к нерудному сырью средней полосы России.

## Алюмосиликатное сырье

Значительный интерес представляет механоактивация слоистых силикатов, обстоятельно исследованная на примере каолинита. По данным ИКС сухое активирование приводит к разрыву связей Si-O-Al<sup>VI</sup> и нарушению, главным образом, в октаэдрических слоях, а тетраэдрические слои остаются неизменными, т.е. идет процесс селективного преобразования структуры.

При водной механообработке разрушение структуры каолинита проходит по межслоевому пространству. После 1 мин центробежного измельчения в воздушной среде уровень структурных нарушений выше, чем после 1 часа обработки в водной среде. Это положение хорошо согласуется с данными по растворению каолинита. Так, если в 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> из исходной пробы переходит 3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, то после 120 мин водного диспергирования эта величина увеличивается до 60%, а 5 мин сухой помол повышает извлечение до 80% [8].

Принципиально важное влияние оказывает селективное разрушение структуры на фазовые превращения при термических воздействиях. После сухого измельчения минерала и нагрева до 1000<sup>0</sup>C образуется муллит 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>· SiO<sub>2</sub> и рентгеноаморфный диоксид кремния. Кремний, входящий в состав муллита почти не извлекается в щелочную среду при химическом обогащении.

Иной вид термических превращений имеет каолинит, помол которого проводился в водной среде с сохранением слоев структуры. В составе фаз, образующихся до 1000<sup>0</sup>C, муллит не устанавливается, что позволяет интенсифицировать термическое обогащение каолинитсодержащего сырья, повышая степень обескремнивания до 10% и более. Результаты имеют важное прикладное значение [8].

## Механоактивационные процессы в фосфатно-цеолитных системах

Механоактивация природных фосфатов и в первую очередь апатита является известным способом повышения величины и скорости растворения минералов в слабых, имитирующих гуминовые, кислотах с целью улучшения их характеристик как минеральных удобрений, вносимых непосредственно в почвы без предварительной химической обработки. Потенциально в лабораторных условиях представляется возможным перевести в легкорастворимые формы до 80-90% фосфатного вещества, что сопряжено с необходимостью превращения основной массы вещества в структурно-дефектное состояние, достигаемое длительной активацией при больших энергозатратах, поэтому данный процесс не нашел широкого применения [9].

Нами установлена возможность существенного увеличения растворимости фосфатов на основе введения в систему катионообменников – природных цеолитов на примере клиноптилолита и использования «мягкой» (2-5 мин) механоактивации.

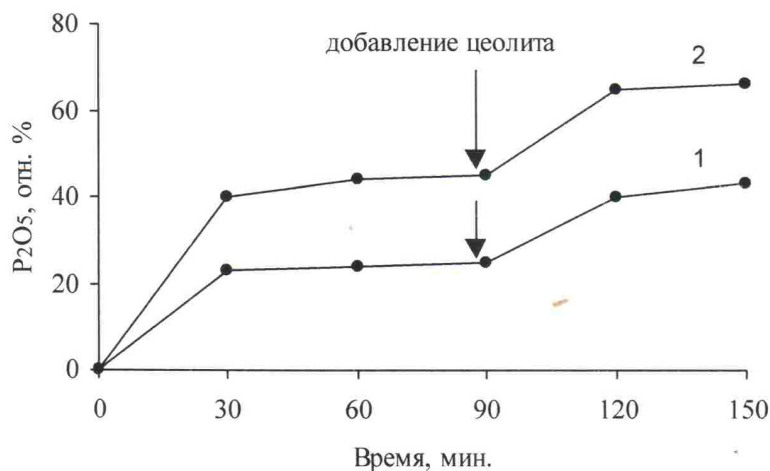
Цеолиты являются каркасными алюмосиликатами, в структуре которых имеются сообщающиеся между собой полости, занятые катионами различных щелочных и щелочноземельных элементов и молекулами воды, благодаря чему происходит ионный обмен и обратимая дегидратация. Они проявляют активность ко многим элементам, в том числе к катионам Ca<sup>2+</sup>, на чем основана возможность их использования с целью повышения растворимости природных фосфоритов и апатитов. При ионообменном взаимодействии в системе цеолит-фосфат ионы Ca<sup>2+</sup> фосфата поглощаются цеолитом и, как следствие этого, растворимость минерала, а следовательно и усвояемость растениями фосфора увеличивается.

Исследование кинетики извлечения P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из клиноптилолит-фосфатных смесей позволило установить, что введение цеолита в систему приводит к увеличению лимонно-растворимого P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от 2,4% в исходном минерале до 27% и более в комбинации веществ в зависимости от массового соотношения цеолит:apatит, взятых в исходном состоянии без использования механической активации. «Мягкое» активирование увеличивает содержание лимонно-растворимого P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в исходном апатите от 2,4% до 8-12%, а добавление же к активированному веществу цеолита повышает растворение фосфата при массовом отношении цеолит:apatит равном 20:1 80% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Снижение содержания цеолита естественно уменьшает извлечение P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, приемливо использовать соотношение 5:1, при котором величина лимонно-растворимого в стандартных условиях P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> составляет порядка 40% (табл. 2).

Таблица 2. Извлечение P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в 2% раствор лимонной кислоты из активированного апатита в зависимости от содержания цеолита в смеси

Массовое отношение компонентов в смеси		Извлечение P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , % отн.
Цеолит	Апатит	
20	1	80.08
10	1	59.19
5	1	40.04
3	1	35.54
2	1	23.07
1	1	10.05
-	1	8.7

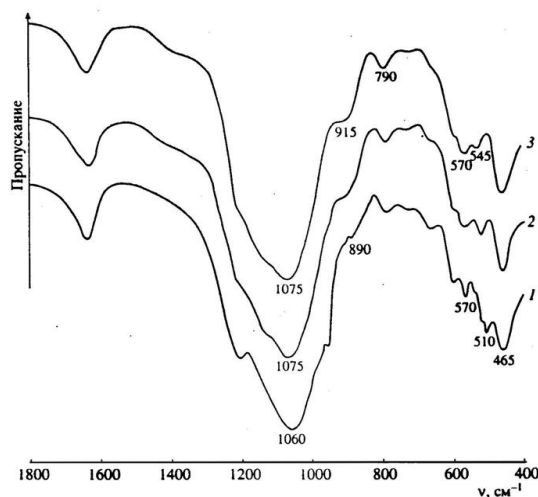
По мере насыщения цеолита катионами Са в процессе ионного обмена его активность падает, и как только основная часть клиноптилолита переходит в кальциевую форму, при которой внутриканальные катионы ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ) извлекаются в раствор, процесс обмена, а следовательно и растворение фосфата прекращается и может быть возобновлено только при внесении дополнительного количества цеолита (рис. 3).



**Рис. 3. Зависимость степени извлечения  $P_2O_5$  в 2% раствор лимонной кислоты от времени выщелачивания и введения дополнительного количества цеолита из смеси с массовым соотношением цеолит:апатит, равным 5:1 (1) и 2:1 (2)**

Однако существует и обратная задача – понизить скорость растворения хорошо растворимых фосфатов, например, суперфосфата, с целью скоррелировать поступления подвижного фосфора из них в почву с потребностью в нем растений по мере их роста [10].

Одним из вариантов решения данной задачи является связывание суперфосфата в продукт твердофазного взаимодействия с клиноптилолитом в высокоэнергонапряженных мельницах. Механизм взаимодействия хорошо просматривается по ИК-спектрометрии (рис. 4). Известно, что замещение Al или Si на фосфор при вхождении его в каркас цеолита вызывает сдвиг основной полосы антисимметричных валентных колебаний в область больших частот, поскольку длина связи P-O в тетраэдрах (1,54 Å) меньше этой характеристики Si-O и Al-O (1,61 и 1,75Å соответственно).



**Рис. 4. ИК-спектры поглощения: 1 – неактивированной смеси 50 % клиноптилолита + 50 % фосфата Са; 2, 3 – активированной в течение 2 и 5 мин соответственно**

Исследование растворимости фосфатного вещества активированной смеси в 2% растворе лимонной кислоты и воде показало, что с увеличением времени механических воздействий извлечение фосфора в лимонную кислоту практически не изменяется (табл. 3). Принципиально отличная картина имеет место для водорастворимой формы  $P_2O_5$ . Впервые для механоактивированных процессов установлено явление резкого уменьшения извлечения  $(PO_4)^{3-}$  в водную среду с увеличением времени механообработки. Можно полагать, что в процессе активации смесей клиноптилолит –  $Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O$  происходит механическое стимулирование выделения части ионов  $PO_4$  в кристаллическую решетку цеолита.

Таким образом, установлена возможность снижения скорости и величины извлечения фосфора в водную среду в результате механохимического синтеза алюмофосфатного комплекса, что явилось основой создания нового фосфор-цеолитного удобрения пролонгированного действия.

В заключении с полным основанием можно рекомендовать изложенные механохимические процессы для укрупненных и полупромышленных исследований.

Таблица 3. Влияние механической активации цеолит-фосфатной смеси на содержание водо- и лимоннорастворимых форм  $P_2O_5$

Состав смеси, %		Время активации, мин.	Извлечение $P_2O_5$ , %	
Цеолит	Фосфат кальция		В раствор лимонной кислоты	В водную среду
-	100	-	45.3	40.4
-	100	2	47.0	37.6
-	100	5	42.8	33.8
80	20	2	46.3	11.6
80	20	5	48.4	6.0
70	30	0.5	45.0	34.1
70	30	1	43.5	33.7
70	30	2	46.1	15.3
70	30	5	44.2	7.2
70	30	10	45.0	4.3
50	50	0.5	45.3	37.0
50	50	1	45.1	35.4
50	50	2	44.0	21.3
50	50	5	46.2	9.1
50	50	10	45.1	4.8

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Рибиндер П.А.* Новая технология дисперсных материалов. Избранные труды. Физико-химическая механика. М.: Наука, 1979. С. 336-347.
2. *Ходаков Г.С.* Физика измельчения. М.: Наука, 1972. 207 с.
3. *Молчанов В.И., Юсупов Т.С.* Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов. М.: Наука, 1981. 160 с.
4. *Юсупов Т.С.* Технологическая минералогия // Горные науки, освоение и сохранение недр земли. М.: Из-во Академии горных наук, 1997. С. 392-411.
5. *Болдырев В.В., Авакумов Е.Г.* Механохимия твердых неорганических веществ // Успехи химии. 1971. Т. 40. С. 1835-1856.
6. *Ляхов Н.З., Болдырев В.В.* Механохимия неорганических веществ. Анализ факторов, интенсифицирующих химический процесс. Изв. СО АН СССР. 1983. № 12. Сер. хим. наук. Вып. 5. С. 3-8.
7. *Лаптева Е.С., Юсупов Т.С., Бергер А.С.* Физико-химические изменения слоистых силикатов в процессах механической активации. Новосибирск: Наука, 1981. 87 с.
8. *Юсупов Т.С., Королева С.М., Щербакова М.Я.* К проблеме направленного изменения флотуемости минералов на основе механических воздействий. ФТПРПИ: Из-во «Наука», Сиб. отд., 1987. № 5. С. 94-97.
9. *Чайкина М.В.* Механохимия взаимодействия природных цеолитов с фосфатами кальция. Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «ГЕО», 2002.
10. *Юсупов Т.С., Шумская Л.Г., Болдырев В.В.* Механохимическое взаимодействие природных цеолитов с фосфатами кальция. Док. АН, 1999. Т. 364. № 4. С. 508-511.

## ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ РУД ПРИ СОЗДАНИИ ТЕХНОЛОГИЙ ИХ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

**Ожогина Е.Г., Рогожин А.А.**

ФГУП «ВИМС», г. Москва

Главными проблемами недропользования сегодня являются истощение запасов богатых руд и вынужденное вовлечение в переработку низкокачественного минерального сырья как природного, так и