

УДК 622.7

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СРОСТКОВ
ПРИ ОСВОЕНИИ ТРУДНООБОГАТИМЫХ ОБЪЕКТОВ**

Т. С. Юсупов

*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, E-mail: yusupov@igm.nsc.ru,
просп. Академика Коптюга, 3, 630090, г. Новосибирск, Россия*

Дан анализ низкой эффективности барабанных мельниц при раскрытии сростков повышенной прочности в труднообогатимых рудах. Показано, что основной причиной являются недостаточные разрушающие нагрузки. Приведены основные структурно-химические характеристики свойств минеральных сростаний и роль дефектов при их разрушении. Обоснованы принципы оценки необходимого уровня энергетических воздействий для раскрытия сростков минералов с различными типами и значениями межатомных и межмолекулярных связей при использовании высокоэнергетических и высокоскоростных воздействий свободного удара в дезинтеграторах. Приведены примеры необходимых скоростей соударений минералов и разрушающих органов дезинтегратора при раскрытии сростков сульфидных и редкометалльных руд и углей.

Руда, тонкая вкрапленность, минералы, сростки, измельчение, дезинтеграция, скорость соударения, прочность границ минералов, химическая связь, дефекты в структурах

Ввиду резкого сокращения запасов легкообогатимых руд и в значительной мере выработанности перспективных месторождений руд цветных благородных и редких металлов все большее значение приобретает разработка научных основ и прогрессивных методов обогащения и переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья. В большинстве случаев это тонковкрапленные образования бедных руд, извлечение целевых минералов из которых редко превышает 60–70 %, а для руд редких и редкоземельных металлов этот показатель еще меньше, в результате чего в стране накопилось около 12 млрд т техногенного сырья.

Считается, что 30–35 % потерь определяется недораскрытостью сростаний рудных и порообразующих минералов, которые переходят при обогащении в разряд техногенных геоматериалов. Близкие значения недоизвлечения ценных металлов вызваны превращением части рудной массы при измельчении в барабанных мельницах в тонкодисперсное состояние с крупностью частиц менее 15–20 мкм, для разделения которых пока не созданы эффективные методы [1]. В качестве дополнительных факторов снижения критической массы частиц, приводящих к потере делимости гравитационными и флотационными методами, выступают нивелирующие разделительные свойства — дефектность и аморфизация структуры минералов [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-05-03980).

Анализ проявления указанных негативных факторов показывает, что излишняя тонкость частиц и аморфизация поверхности минералов возникают при измельчении в интервале 0.15–0.05 мм. Если на измельчение руды средней твердости до крупности 1.0–0.5 мм требуется в среднем 1 квт·ч/т, то переход к меньшей дисперсности частиц должен реализовываться при расходе энергии в 3–4 раза большем, однако реально потребление энергии возрастает в 15–20 раз [3]. Подобный резкий скачок объясняется не только масштабным упрочнением частиц, но и другими факторами.

Одна из главных причин — многократное увеличение количества частиц в результате разрушения рудной массы. Если количество частиц в 1 м³ при длине стороны частицы “*a*” будет $1/a^3$, то в 1 г вещества оно составит $1/a \cdot p$, где *p* — плотность геоматериала. Суммарная поверхность частиц *S*, объем которых равен 1 см³, при значении *S* каждого зерна $6a^2$ будет равна $S = 6a^2 \cdot 1/a^3 = 6/a$. В этом случае удельная поверхность составит $S_{уд} = 6/a \cdot p$ [4, 5]. Расчетные изменения физических показателей даны в таблице.

Физические характеристики тонкодисперсных частиц

Размер частиц, мкм	Количество частиц в 1 г	Удельная поверхность, см ² /г
100	—	2.3
50	3	4.5
10	377	23.0
5	3 019	45.0
1	$3.8 \cdot 10^5$	226.0

При уменьшении крупности в диапазоне 50–5 мкм количество частиц в 1 г при постоянном числе шаров в барабане возрастает почти в 1000 раз (таблица). В результате изменяется тип механических воздействий — ударное разрушение переходит в истирающее, водопадный режим преобразуется в каскадный. При этом резко снижается раскрываемость минералов, хотя дисперсность и удельная поверхность рудной массы продолжают увеличиваться.

Приведенный анализ показывает, что причины трудной обогатимости кроются в несовершенстве процессов разрушения сростаний минералов и их раскрытия, определяющий критерий которых — низкий уровень энергетических воздействий в барабанных мельницах. Необходим переход на более эффективное высокоэнергонапряженное разрушение. Прогресс в раскрытии минералов из рудных сростков выступает решающим условием совершенствования разделения и обогащения сырья и может быть достигнут только на основе углубленного знания структурно-химических характеристик межфазных зон и оптимальных уровней энергетических воздействий.

Первоочередными задачами являются исследования дефектности и прочности межминеральных зон сростаний и типов химической связи между атомами контактирующих веществ, что необходимо для обоснования эффективных видов разрушения и энергетических воздействий, которые должны приводить к образованию трещин в зонах контакта с последующим разрывом связи и селективным разрушением швов сростания, но с сохранением целостности минералов.

Из числа фундаментальных работ, посвященных проблемам минеральных сростаний, следует выделить публикации [6–9]. Ниже приводится анализ современного состояния исследований и краткая характеристика структурно-химических представлений о сростках с позиций раскрытия и сепарации минералов.

Фазы сростаний представляют собой сочетания кристаллических и аморфных слагающих, что следует из кинетических различий растворения отдельных фрагментов зон сростания. Толщина контактирующих зон колеблется от размера атомов минералов до десятков ангстрем.

Существенно различается и химический состав швов контактирующих фаз даже в пределах одной пары минералов. Подобные различия объясняются несовпадением кристаллофизических параметров граничащих минералов, что вызывает напряженно-деформированное состояние и определяет прочностные свойства контактирующих границ и швов минералов. При этом важно подчеркнуть определяющую роль механических воздействий, которые должны быть близки к значению энергии химической связи сросшихся веществ. Пониженное значение разрушающей энергии тормозит зарождение и рост трещин, а излишнее повышение воздействий приводит к хаосу в процессах трещинообразования и снижает селективность разрушения.

Таким образом, можно заключить, что межминеральные границы неодинаковы по толщине, химическому составу и дефектности. Непостоянство этих факторов обуславливает существенные различия в прочностных характеристиках подлежащих разрушению контактирующих фаз. Оценить необходимый и оптимальный уровень механических нагрузок можно по ряду методов, в частности по количеству дефектов в кристаллической структуре минералов [9] и различиям в типах химических связей.

Наиболее крупные нарушения в структуре контактирующих зон можно представить как разориентированные блоки реального кристалла [10]. Сами блоки обладают упорядоченной структурой, а их границы состоят из дислокационных сеток; подобные состояния легко разрушаются (рис. 1а). Более прочными являются ансамбли с высокой концентрацией дислокаций на межминеральных границах, которые могут взаимодействовать с примесными атомами (рис. 1б). Разрушения данного типа структурных несовершенств позволяют выделять минералы в достаточно совершенном состоянии [11, 12].

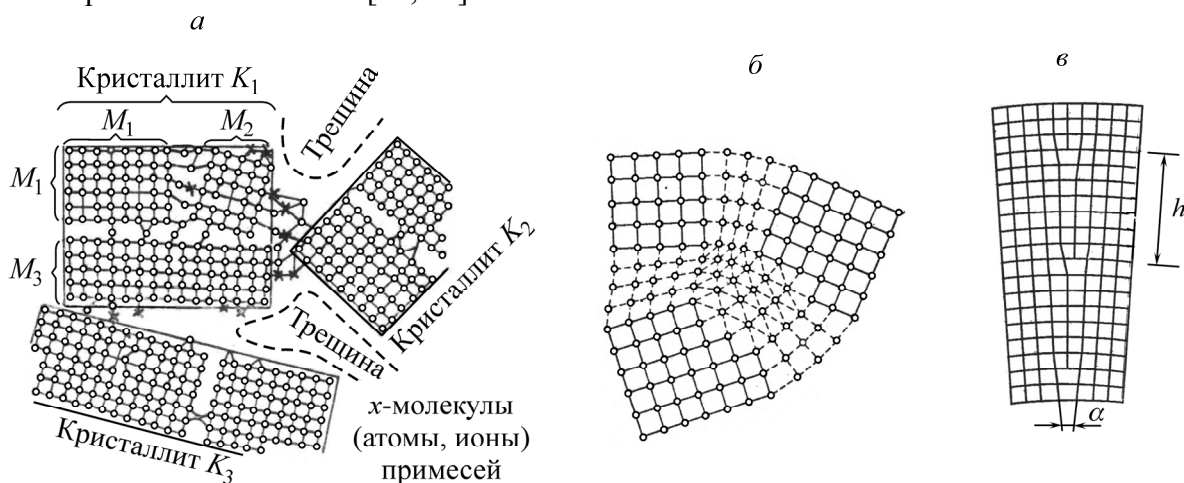


Рис. 1. Структурные несовершенства и дефекты в минералах: а — дефекты границ блоков; б — дислокации на межминеральных границах; в — дислокации на границах кристаллов с малым углом разориентировки; $M_1 - M_3$ — мозаичные блоки

Существенно большей прочностью характеризуются границы кристаллов с малым углом разориентировки α (рис. 1в). Расстояние между дислокациями находится по теореме Пифагора [13]

$$h = 0.5|\vec{b}|/\sin(0.5\alpha),$$

где $|\vec{b}|$ — вектор Бюргера.

Для малых углов α действует соотношение $h = |\vec{b}|/\alpha$ [7]. Раскрытие таких дефектных зон достигается сочетанием разупрочнения связей, их разрушением с отделением минералов. Однако установить оптимальный уровень механических воздействий исходя из схем дефектного состояния достаточно сложно.

Реально обогащаемые руды представляют собой сложные по минеральному составу ансамбли, и прочностные характеристики подлежащих разрушению минеральных сростков определяются по соотношению энергий химических связей минералов, оставшихся после измельчения и извлечения рудных компонентов традиционными методами (рис. 2). Соотношение прочностных свойств двух преобладающих по количеству в руде минералов можно представить следующим образом [9, 13]:

— прочность границы – шва близка к прочности контактирующих минералов. Подобные ситуации возникают при контакте минералов с ковалентной и ионно-ковалентной связью, например сростки сульфида и оксида в касситерит-сульфидных рудах;

— прочность границы – шва близка к прочности наименее прочного минерала. Такие варианты отмечаются при сочетании минералов с ионной и ковалентной или ионно-ковалентными связями и встречаются в сростках флюорит-кварцевых и других видах руд;

— прочность границы – шва выше прочности слагающих минералов. Подобные ситуации проявляются при контакте минералов с преобладанием ковалентной связи; пример — сульфид-сульфидные ассоциации. При этом часто не удается в полной мере раскрыть сростки, промпродукты подвергаются механической активации и направляются на гидрометаллургическую переработку. Иллюстрацией может служить пирротиновый концентрат, получаемый на Норильской обогатительной фабрике и перерабатываемый далее на Надеждинском металлургическом заводе;

— прочность границы – шва ниже прочности контактирующих минералов. Такие ситуации встречаются в тех минеральных сростках, где фрагменты структуры сочетают различные типы связей, в том числе молекулярную и водородную. Прежде всего это относится к слоистым силикатам, алюмосиликатам, фосфатам редкоземельных элементов; здесь требуется “щадящий” режим измельчения при сравнительно небольших механических воздействиях.

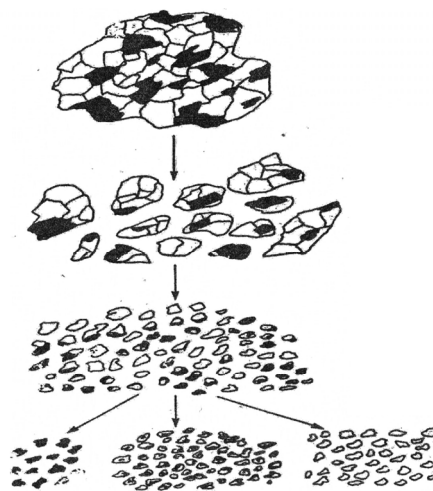


Рис. 2. Схема дезинтеграции минеральных сростков

Необходимый уровень энергии можно оценить по типу и величине межатомных и межмолекулярных связей. Наименее прочной является ионная связь, ее значение для одновалентных соединений находится в интервале 483–777 кДж/ моль, а наибольшим значением отличаются двухвалентные ионные связи 970–1850 кДж/моль. Большинство минералов характеризуется более прочной ионно-ковалентной связью, причем с увеличением степени ковалентности повышается прочность структуры. К преимущественно ионным относятся вещества со значением ионности более 70%, например флюорит, а к ковалентным — менее 40%. В этот разряд включаются

практически все сульфиды, их теоретическая прочность находится в весьма широких пределах 777–1450 кДж/моль. Подобные разбросы осложняют оценку уровня энергетических воздействий, селективно разрушающих границы контактов.

Это положение относится и к минералам со сложной связью, поскольку величина ван-дер-ваальсовых сил охватывает также сравнительно большой диапазон значений 9.7–48.3 кДж/моль. В этой связи одни представители класса слоистых силикатов, например каолинит, разрушаются по межслоевым связям, а для других, в частности лепидолита, подобная тенденция не наблюдается.

Для молекулярных соединений взаимодействие элементов значительно ниже и составляет, например для углей, 10–27 кДж/моль. Необходимый уровень воздействий зависит от конкретно решаемой задачи, разрушение органоминеральных соединений “уголь – кварц” достигается при значительно меньшей энергии, чем комплекса “органика – глинистые минералы”.

Таким образом, реальную прочность межфазовых срастаний можно оценить через тип и величину химической связи, при этом следует учитывать, что прочность граничных слоев в большинстве случаев ниже данного параметра сросшихся минералов из-за постоянного присутствия некоторого количества дислокаций, включений и других несовершенств.

Принятые нами положения сводятся к следующему. Теоретически наибольшей прочностью должны отличаться контакты между минералами с ионно-ковалентной связью, например кварцем и касситеритом, но в реальности значение данного параметра существенно меньше ввиду ограниченности проникновения атомов одного минерала в другой.

Более сложным представляется взаимодействие связей в ковалентных соединениях, особенно между различными сульфидами, в то время как связи сульфидов с породообразующими минералами, особенно представленными ионно-ковалентными образованиями, существенно ниже. Поэтому раскрытие сростков пирротина, пентландита, халькопирита и ряда других сульфидов с оливином, пироксеном, серпентином, кварцем, что характерно для руд Норильского месторождения, достигается при меньших энергиях по сравнению с разрушением контактов между сульфидами.

Предметом особого изучения являются границы минералов с низким значением прочности, которые характеризуются молекулярными и водородными связями. К ним относятся угли, слоистые силикаты, цеолиты, которые разрушаются при сравнительно небольших энергетических нагрузках. Так, при подготовке к обогащению некоторых руд редких и редкоземельных элементов следует избегать разрыва связи катионов с матрицей минерала. Несоблюдение данного требования резко снижает селективность закрепления реагентов и эффект флотационного разделения.

Обоснование вида и уровня механических воздействий определяется характером срастаний (рис. 3). Тонковкрапленные руды и техногенное сырье характеризуются в большинстве случаев закрытыми сростками, и для их раскрытия наиболее эффективно ударное разрушение, особенно в сухих режимах [7].

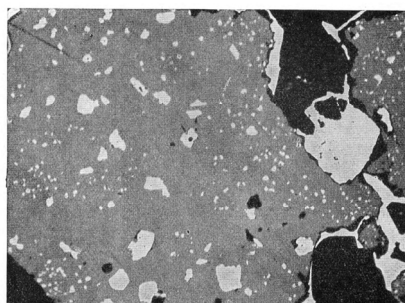


Рис. 3. Закрытый тип сростков. Пирротин (белые частицы) в минеральном веществе. Ув. 250

Необходимый уровень энергетической нагрузки для разъединения сросшихся минералов определялся экспериментально по эффективности разрушения зон срастаний минералов с известным видом химической связи под воздействием свободного удара частиц и пальцев ротора в дезинтеграторе DESI-II марки 2A 113. Разрушающим критерием выбрана скорость соударений минералов с элементами измельчающего механизма, полученная по формуле $V = \pi nd$, где n — число оборотов ротора; d — диаметр ротора.

Данные измельчители широко известны как механоактиваторы. При $V = 450$ м/с твердые тела, например шлаки металлургических производств, в силу дефектообразования в структурах и превращения в сверхтонкое состояние, приобретают повышенную реакционную способность и повторно используются в технологических процессах с дополнительным извлечением ценных компонентов [14–16].

В наших работах дезинтеграторный процесс использовался для подготовки руд, углей и техногенного сырья к флотационному обогащению. При этом показано, что оптимальная скорость соударений не должна превышать 125 м/с, но в зависимости от решаемой задачи она может меняться. Так, при разрушении связи сподумена с кварц-полевошпатовыми минералами лучшие результаты получены при 75 м/с, а разрыв ионно-ковалентной связи между кварцем и полевыми шпатами — 115 м/с. В результате применения свободного разрушающего удара извлечение Li в концентрат по сравнению с экспериментами при использовании барабанной мельницы увеличилось на 32.6 %, а выход шламов снизился на 9.9 % [2].

Дезинтеграторная подготовка к флотации медно-никелевой руды с разрушением ковалентных связей в сульфидах наиболее результативно проходит при 75–85 м/с. Содержание Cu в флотоконцентрате составило 10.4 %, в то время как после рудоподготовки в барабанной мельнице данный показатель не превысил 5 %. Другое важное достоинство ударного измельчения состоит в возможности существенного снижения потерь ценных металлов в хвостовые продукты.

Большой объем исследований выполнен нами по ударному разрушению органоминеральных ассоциаций в углях разных стадий метаморфизма. Установлен новый эффект деминерализации угля стадии Д, основанный на переходе во фракцию –20 мкм до 30 % минеральных компонентов. Эксперименты проводились с использованием микромельницы ударного действия фирмы Culatti при $V = 20$ и 40 м/с. Однако превращение основной органической массы в механоактивированное состояние с повышенной реакционной способностью происходит при более интенсивной дезинтеграционной обработке с $V = 100$ м/с. Данный процесс нашел промышленное применение при розжиге углей с заменой мазута на ТЭС [17, 18].

Выполненные исследования показали специфичность и сложность строения минеральных сростков и необходимость разработки для каждого типа руд отдельных режимов их разрушения.

ВЫВОДЫ

Одной из главных причин недораскрытия минералов тонкодисперсных, труднообогатимых руд в барабанных мельницах являются недостаточные разрушающие воздействия, приводящие к повышению количества и размеров частиц и потере ценных компонентов с хвостами обогащения.

Показаны преимущества более высокоэнергетического разрушения геоматериалов с использованием дезинтеграторов, характеризующихся свободным ударным воздействием.

На основе анализа структурно-химических особенностей минеральных сростков, несовершенств структуры и типов химической связи в минералах обоснована методика оценки оптимальных скоростей соударений минералов и элементов дезинтегратора, позволяющих разрушать связи в сростках при сохранении структурной целостности минералов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Чантурия В. А.** Инновационные процессы в технологиях переработки труднообогатимого минерального сырья // Геология рудных месторождений. — 2008. — Т. 50. — № 6. — С. 558–568.
2. **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.
3. **Сиденко П. М.** Измельчение в химической промышленности. — М.: Химия, 1977. — 368 с.
4. **Голосов С. И.** Принципиальные основы тонкого измельчения и центробежные планетарные мельницы // Механохимические явления при сверхтонком измельчении. — Новосибирск, 1971. — С. 23–40.
5. **Юсупов Т. С., Кондратьев С. А.** Технологические ограничения и негативные факторы тонкого измельчения руд в барабанных мельницах и методы повышения селективности разрушения // Материалы науч.-практ. конф. “Оборудование для обогащения рудных и нерудных материалов. Технологии обогащения”. — Новосибирск: Сибпринт, 2015. — С. 253–259.
6. **Рамдор П.** Рудные минералы и их сростания. — М.: ИЛ, 1962. — 1132 с.
7. **Ревнивцев В. И.** Селективное разрушение минералов. — М.: Недра, 1988. — 286 с.
8. **Пирогов Б. И.** Теоретические основы технологической минералогии (теория минералогии). — Л.: Наука, 1988. — С. 127–134.
9. **Хопунов Э. А.** Селективное разрушение минерального и техногенного сырья. — Екатеринбург, 2013. — 428 с.
10. **Thissen P. A., Meyer K., Heinicke G.** Grundlagen der Tribochemie, Berlin, Akademie Verlag, 1966, No. 1. — 194 p.
11. **Смоляков А. Р.** Границы сростаний минералов в руде // ГИАБ. — 2007. — № 11. — С. 346–353.
12. **Китель Ч.** Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978. — 789 с.
13. **Юсупов Т. С.** Теория и практика направленного изменения структуры и свойств минералов в процессах тонкого измельчения: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Новосибирск, 1988. — 392 с.
14. **Голик В. И.** Извлечение металлов из хвостов обогащения комбинированными методами // Обогащение руд. — 2010. — № 5. — С. 38–40.
15. **Александрова Т. Н., Гурман М. А., Кондратьев С. А.** Проблемы извлечения золота из упорных руд юга Дальневосточного региона России и некоторые пути их решения // ФТПРПИ. — 2011. — № 5. — С. 125–136.
16. **Шадрунова И. В., Ожогина Е. Г., Колодежная Е. В., Горлова О. Е.** Оценка селективности дезинтеграции металлургических шлаков // ФТПРПИ. — 2013. — № 5. — С. 180–90.
17. **Юсупов Т.С., Бурдуков А.П.** Влияние метаморфизма на измельчаемость углей при ударных воздействиях // Химия твердого топлива. — 2013. — № 4. — С. 206–208.
18. **Burdukov A. P., Popov V. I., Yusupov T. S., Hanjalic K., Chernetskiy M. Y.** Autothermal combustion of mechanically activated micronized coal in A5 MW pilot-scale combustor, Fuel., 2014, Vol. 122. — P. 103–111.

Поступила в редакцию 15/III 2016