УДК 622.7: 622.775

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАСКРЫТИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ АССОЦИАЦИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ РУД ПО КОМБИНИРОВАННЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

Коростовенко В.В., Стрекалова Т.А., Стрекалова В.А.

ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет», Институт цветных металлов и материаловедения, Красноярск, e-mail: root@gold.sfu-kras.ru

На примере редкоземельных руд Татарского и Томторского месторождений рассмотрена возможность и условия повышения степени раскрытия минеральных ассоциаций за счет разрядноимпульсной интенсификации процесса измельчения исследуемых проб. Установлен диапазон оптимальных энергий воздействия, обеспечивающий высокую степень раскрытия минеральных сростков и повышение извлечения ценных составляющих. Изучено влияние разрядноимпульсной обработки на процесс спекания подготовленных проб с содой. Исследовано влияние температуры и продолжительности спекания на выход спека по комбинированной схеме рудоподготовки. Выявлено, что применение комбинированной схемы рудоподготовки измельчение 20 мин — разрядноимпульсная обработка с удельной энергией 9,2 кДж/дм³» позволит повысить степень извлечения фосфора в водный раствор на 6–7 %; лантана и иттрия в кислый раствор на 3,8 и 2,8 %, соответственно, при спекании подготовленных проб с содой.

Ключевые слова: разрядноимпульсная обработка, рудоподготовка, измельчение, раскрытие, спекание с содой, степень извлечения

INCREASING OF EFFICIENCY OF DISCOVERING OF MINERAL ASSOCIATIONS OF RARE-EARTH ORES ACCORDING TO COMBINED TECHNOLOGIES

Strekalova T.A., Korostovenko V.V., Strekalova V.A.

FGAOU VPO «Siberian Federal University», Institute of Non-Ferrous Metals and Materials, Krasnoyarsk, e-mail: root@gold.sfu-kras.ru

On the basis of the rare-earth ores of Tatarskoye and Tomtorskoye deposits the possibility and conditions of increasing the extent of discovering the investigated samples is considered by means of discharge impulse intensification of the grinding process of the investigated samples. The range of optimal exposure energies is determined, which provides for high extent of discovering of mineral aggregates and increasing of recovering of fine components. The impact of discharge impulse treatment on the process of sintering of the processed samples with soda is studied. The influence of temperature and duration of sintering on the cake output according to the combined scheme of ore dressing is explored. It is found out that application of the combined scheme of ore dressing «grinding for 20 minutes – discharge impulse processing with the specific energy of 9,2 kJ/dm³» allows increasing the extent of recovering of phosphorus in the water solution by 6–7%, lanthanum and yttrium in the acid solution by 3,8 and 2,8% respectively during the sintering of the processed samples with soda.

Keywords: discharge impulse processing, ore dressing, grinding, discovering, samples with soda, the extent of recovering

В настоящее время переработка руд редких металлов сопровождается большими их потерями из-за недостаточно высокой эффективности разделения чернового концентрата методами гравитации, магнитной и электрической сепарации, что связано с близкими свойствами ценных минералов, наличием тонких сростков с породообразующими минералами и т.д. Ниобиевые продукты, поступающие на химическую переработку, представляют собой труднообогатимые промпродукты и низкосортные концентраты (содержание Nb₂O₅ 2–15%). Поэтому решение проблем увеличения полноты и комплексности использования редкометалльного сырья может быть обеспечено путем внедрения новых технологических решений, одним из которых является создание высокоэффективных комбинированных процессов и комбинированных технологических схем обогащения полезных ископаемых [3, 4].

Как известно, собственно крупные месторождения большинства редких элемен-

тов встречаются нечасто, однако интерес промышленности к ним все возрастает; широкое освоение месторождений редкометалльных руд Сибири сдерживается прежде всего весьма энергоемкими традиционными технологиями рудоподготовки. К нетрадиционным следует отнести технологии, основанные на направленном изменении свойств вскрываемых минералов электрофизическими воздействиями, в частности разрядноимпульсной обработкой (РИО) исходных руд [1, 5, 6].

Наши исследования по разрядноимпульсной интенсификации процесса измельчения проводили на образцах минерального сырья двух месторождений: Татарского и Томторского. Трудность раскрытия сростков по традиционным схемам определяется тем, что включения рудных очень тонкие, часто с неправильными извилистыми границами срастания с нерудными минералами и между собой. Основная задача, решаемая при избирательном раскрытии минералов, – отделение кристаллов и зерен полезных компонентов от породы без нарушения их целостности и с соблюдением заданной крупности.

Особенности исходного рудного материала, влияющие на практическое использование возможностей импульсных технологий, заключаются в следующем:

- для всех типов руд Татарского месторождения характерно увеличение доли «богатых» сростков пирохлора с апатитом в классах < 0,2 мм, что приводит к повышенному содержанию фосфора в пирохлоровых концентратах; при ограничениях по фосфору (пятиокись) в соотношении P_2O_5 : Nb_2O_5 < 1:15 требуется высокоэффективное раскрытие сростков мелких классов еще на стадии рудоподготовки;
- исходное сырье Томторского месторождения характерно тесным взаимным прорастанием минеральных компонентов,

что предопределяет измельчение руды по специальной технологической схеме до крупности – 0.074 мм (не менее 95%);

– традиционная рудоподготовка для обеих проб исходных руд сопровождается высоким выходом шламовых частиц.

Рудоподготовку проводили по схемам, представленным на рис. 1. Схема (а) предусматривала измельчение (40 мин) с выходом класса — 0,074 мм не менее 60% в лабораторной шаровой мельнице. По комбинированной схеме (б) навеску руды массой 250 г крупностью —3 + 0 мм подвергали РИО в реакторе объемом 2 дм³ (электроды из стали) при соотношении Т:Ж = 1:1, после чего доизмельчали в шаровой мельнице (10 и 20 мин) с последующим анализом выхода класса — 0,074 мм. Во всех опытах обработку проводили однократным импульсом с энергией от 4 до 13,4 кДж/дм³.

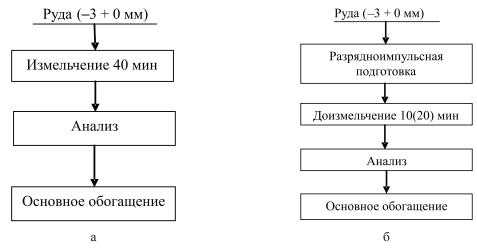


Рис. 1. Принципиальные схемы рудоподготовки: а – базовая; б – комбинированная

Оценку возможностей избирательного раскрытия минералов для всех случаев проводили ситовым анализом (табл. 1). Анализ полученных результатов показал, что РИО

исходных проб без измельчения увеличивает раскрытие минеральных агрегатов во всем диапазоне исходных классов с появлением новых более мелких классов.

 Таблица 1

 Результаты ситового анализа пробы руды Томторского месторождения

Класс крупности,	Исходное содержание класса, %	Содержание класса после РИО без измельчения, %	Содержание класса по схеме а $t_{\text{изм}} = 40', \%$	Содержание класса (схема б) при различной энергии РИО, кДж/дм ³ 4,0 9,2 13,4 9,2				
MM				1,0	$t_{\text{\tiny H3M}} = 20'$			
+1,0	74,13	31,04	15,62	14,0	10,10	9,62	2,60	
-1,0+0,40	13,40	34,12	13,28	12,1	2,02	2,50	3,22	
-0,40+0,20	8,08	11,03	6,12	5,91	4,88	5,01	3,68	
-0.20+0.10	4,35	8,02	3,14	3,0	4,03	4,77	4,18	
-0,10+0,05	0,04	13,81	45,12	42,97	52,2	36,46	61,18	
-0,05	-	1,98	16,72	22,02	26,77	41,64	25,14	
Итого	100	100	100	100	100	100	100	

Оценка влияния энергии обработки свидетельствует, что раскрытие происходит за счет высвобождения напряжений, накопленных частицами в процессе дробления, концентрации новых напряжений прямыми ударными волнами (в области контактов минералов в сростке) с ростом дефектов структуры и образованием новых поверхностей под влиянием отраженных ударных волн.

Исследованиями установлено, что измельчение по экспериментальной схеме приводит к выходу более технологичных классов (–1 + 0,05 мм), причем лучшие результаты получены при энергии однократного импульса 9,2 кДж/дм³. Энергия выше этого значения влечет рост класса –0,05 мм, что должно способствовать увеличению выхода шламовых частиц.

Оценка степени раскрытия исследуемых проб Татарского и Томторского месторождения показала, что увеличение энергии импульса приводит к росту степени раскрытия всех основных минералов рассматриваемых проб (рис. 2). При этом раскрываемость минералов не зависит от их электропроводности, а определяется разностью механических характеристик различных минералов в сростках. Анализ представленной табл. 1 свидетельствует о том, что основному измельчению подвергается фракция -1 + 0.4 мм, так как резко уменьшается количество данной фракции при обработке энергией 9,2 кДж/дм³ и одновременно увеличивается содержание фракции -0.1 + 0.05 мм. Геохимический анализ показал, что значительная часть фракции -1 + 0,4 мм представлена составляющими глины. В процессе РИО эта масса глины разрушается и вымывается в виде частиц размером -0.1 + 0.05 мм.

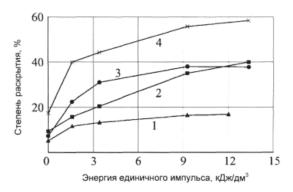


Рис. 2. Зависимость степени раскрытия минералов Томторской руды от энергии разрядноимпульсной обработки без измельчения: $I-Nb_2O_5$; $2-P_2O_5$; $3-Al_2O_3$; $4-Fe_2O_3+FeO_3$

Оптимум раскрытия для рассматриваемых проб Татарского и Томторского месторождений соответствует РИО с энергией 9-10 кДж/дм³. Минералогические исследования в прямом и отраженном свете показали, что при более высоких энергиях РИО минералы испытывают пластическую деформацию, причем раскрытые минеральные зерна в исследуемом диапазоне энергий не диспергируют. Однако, при РИО суммарной энергией выше оптимальной наблюдается постоянный рост степени раскрытия, образуя шламы. Очевидна избирательность раскрытия минеральных агрегатов путем управления энергией РИО. Таким образом, оптимальными условиями вскрытия рудного сырья является комбинация «измельчение 20 мин – РИО с удельной энергией 9,2 кДж/дм³». Подготовленные таким образом пробы руды Томторского месторождения спекали с содой для дальнейшего извлечения ценных составляющих.

В основе спекания руды, содержащей редкоземельные элементы, лежит реакция [2]:

$$2 \operatorname{LnPO}_{4} + 3 \operatorname{Na}_{2} \operatorname{CO}_{3} \rightarrow$$

$$\rightarrow \operatorname{Ln}_{2} \operatorname{O}_{3} + 2 \operatorname{Na}_{3} \operatorname{PO}_{4} + 3 \operatorname{CO}_{2}. \quad (1)$$

Поскольку взаимодействие фосфатов с содой протекает при температурах 700°C и выше, изучалось влияние температуры спекания на выход спека по базовой схеме рудоподготовки (измельчение) и комбинированной (РИО руды и последующее доизмельчение); при комбинированной рудоподготовке во всех опытах энергия разрядноимпульсного воздействия на пробу составляла 9,2 кДж/дм³, а время доизмельчения 20 мин. Для всех опытов соотношение соды к руде (по массе) принимали 2:1. Температуру спекания изменяли от 700 до 900°C при продолжительности спекания 2 часа. Результаты изучения влияния температуры спекания на выход спека и извлечение фосфора в водный раствор представлены в табл 2

В общем случае с ростом температур выход спека снижается, однако комбинированная схема рудоподготовки позволила не менее чем на 6% увеличить выход спека при снижении оптимальной температуры спекания с 850 до 750°С, что значительно снижает риск оплавления шихты при нагревании минеральной системы. Степень извлечения фосфора в водный раствор в зависимости от температуры проходит через максимум в интервале температур 800–850°С (по базовой схеме рудоподготовки) в то время, как комбинированная схема смещает максимум влево.

Зависимость степени извлечения фосфора в водный раствор
и выхода спека от температуры спекания

Температура спекания, °С		750	800	850	900
Выход спека, %:		88,8	74,8	72,9	72,5
базовая схема рудоподготовки комбинированная схема		95,0	77,4	73,0	74,2
Выход кека после водной обработки, %:		46,2	40,1	44,0	42,7
базовая схема рудоподготовки комбинированная схема		48,1	42,2	41,0	41,2
Извлечение фосфора, %:		72,6	88,0	90,1	72,8
базовая схема рудоподготовки комбинированная схема		77,0	91,1	78,0	77,9

Следует отметить общую тенденцию снижения извлечения фосфора при температуре выше 800°С, что вероятно вызвано образованием фосфатов кальция, т.к. присутствующий в руде кальций взаимодействует с фосфатами редкоземельных металлов:

$$2 \text{ LnPO}_4 + 3 \text{ CaCO}_3 = \\ = \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4 + 3 \text{ CO}_2, \qquad (2)$$

$$2 \operatorname{LnPO}_4 + 3 \operatorname{CaO} = \operatorname{Ln}_2 \operatorname{O}_3 + \operatorname{Ca}_3 (\operatorname{PO}_4)_4.$$
 (3)

Установлено также, что выход кека после азотнокислого выщелачивания спека также зависит от температуры спекания, увеличиваясь в приросте последней, что вероятно связано с образованием труднорастворимых соединений между составляющими руды в степени тем большей, чем выше температура спекания.

Изучение влияния продолжительности спекания на выход спека и извлечение фосфора в водный раствор осуществляли при продолжительности спекания от 0,5 до 4 часов, при температуре 850°C и расходе соды 2:1 (по массе). Результаты опытов свидетельствуют о том, что увеличение времени спекания более 1 ч выход спека снижается как при базовой, так и при комбинированной схемах рудоподготовки. Если применяемые схемы рудоподготовки мало влияют на выход спека во всем диапазоне продолжительности спекания, то извлечение фосфора в водный раствор в оптимальном диапазоне продолжительности спекания 0,5-1,5 ч при комбинированной рудоподготовке увеличивается на 6–7% (рис. 3).

Оценка извлечения редкоземельных металлов в кислый раствор в зависимости от времени спекания показала, что извлечение лантана и иттрия растет в диапазоне 0,5–2 часа, а затем стабилизируется. Учитывая, что оптимальным следует считать время спекания до 2 часов, следует отметить, что при таком времени применение комбинированной схемы рудоподготовки позволило повысить степень извлечения лантана в кислый раствор на 3,8% в среднем (рис. 4).

Установлено также, что при рудоподготовке по базовой схеме степень извлечения иттрия не зависит от времени спекания и составляет 14,2–19,5 % (в среднем 16,6 %). Применение разрядноимпульсной обработки исходной руды при комбинированной схеме рудоподготовки позволяет повысить извлечение иттрия при времени спекания 0,5–2,0 часа на 2,8 %.

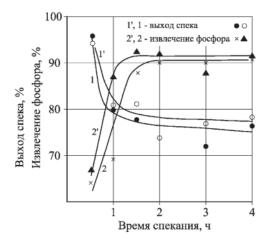


Рис. 3. Влияние продолжительности процесса спекания на выход спека (1, 1') и степень извлечения фосфора в водный раствор (2, 2'): 1,2 – по базовой схеме рудоподготовки; 1', 2' – по комбинированной схеме

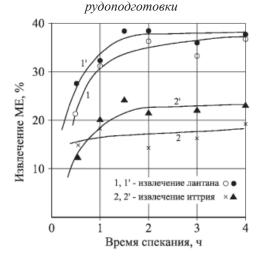


Рис. 4. Влияние продолжительности процесса спекания на извлечение лантана и иттрия в кислый раствор:
1, 2 – по базовой схеме рудоподготовки,
1', 2' – по комбинированной схеме рудоподготовки

Таким образом комбинированная схема рудоподготовки позволяет снизить продолжительность спекания не менее, чем на 0,5 часа; при этом выход спека возрастает примерно на 3% с ростом извлечения фосфора в водный раствор не менее чем на 4,2% по сравнению с базовой схемой.

Выводы

- 1. Разрядноимпульсная обработка интенсифицирует раскрытие минеральных сростков независимо от структуры и текстуры материала, способствует выходу более мелких классов с сокращением вдвое времени механического измельчения; раскрытие является управляемым и избирательным.
- 2. В процессах обогащения редкоземельных руд использование разрядноимпульсной обработки при вскрытии фосфатных концентратов способом спекания с содой достигается рост извлечения фосфора в водный раствор на 6–7% с повышением степени извлечения в кислый раствор

лантана и иттрия на 3,8 и 2,8% соответственно.

3. В процессах обогащения труднообогатимых руд разрядноимпульсная обработка минеральной фазы не может выступать в качестве самостоятельного процесса, а должна включаться элементом в комбинированные технологии рудоподготовки.

Список литературы

- 1. Гулый Г.А. Научные основы разрядно-импульсных технологий Киев: Наук. думка, 1990. 208 с.
- 2. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов: учеб. для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия, 1991.-432 с
- 3. Коростовенко В.В., Стрекалова Т.А. Электрофизические методы в комбинированных технологиях рудоподготовки // Перспективные материалы, технологии, конструкции: сб. науч. тр.; КГАЦМи3. Красноярск, 2001. Вып. 7. С. 218–221.
- 4. Кравец Б.Н. Специальные и комбинированные методы обогащения М.: Недра, $1986.-302\ c.$
- 5. Малюшевский П.П. Основы разрядно-импульсной технологии Киев: Наук. Думка, 1983. 269 с.
- 6. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности Л.: Машиностроение, $1986.-253~{\rm c}.$