

УДК 622.7

**ПРОГНОЗ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ МИНЕРАЛОВ  
ПРИ МЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ В ПРОЦЕССАХ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ**

**Т. С. Юсупов<sup>1</sup>, Ф. Х. Уракаев<sup>1</sup>, В. П. Исупов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,  
E-mail: yusupov@igm.nsc.ru, просп. Академика Коптюга 3, 630090, г. Новосибирск, Россия*  
<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
E-mail: isupov@solid.nsc.ru, ул. Кутателадзе, 18, 6300128, г. Новосибирск, Россия*

К настоящему времени накоплен достаточно большой экспериментальный материал по структурно-химическим изменениям минералов с различным типом химической связи при активационном измельчении. На основе выполненных исследований установлена возможность прогнозирования особенностей измельчения и специфики дефектообразования в минералах с различным видом химической связи. Показано, что вид и количество образующихся дефектов на поверхности минералов определяют такие важные для обогатительных процессов свойства, как гидратированность, растворимость, флотуруемость и др.

*Минерал, тонкое измельчение, дефектообразование, аморфизация, растворимость, флотуруемость, поверхностно-активные вещества*

При дезинтеграции руд перед обогатительными процессами решается ряд важных технологических задач, основными из которых являются: повышение степени раскрытия сростков, достижение требуемой крупности, снижение шламообразования, минимизация энергозатрат и ряд других. При переходе к переработке тонковкрапленных руд и техногенного сырья, сростки в которых отличаются, как правило, повышенной механической прочностью, требуется увеличение мощности энергетического воздействия, в результате чего появляются такие структурные изменения, как разрушение целостности кристаллов и дефектообразование с появлением рентгеноаморфных слоев, рост гидратированности и растворимости, что резко снижает избирательность взаимодействия с химическими реагентами, а следовательно, и селективность разделения [1–2]. В этой связи прогноз структурных изменений представляет собой важную задачу.

Кристаллоструктурные изменения при подготовке руд к обогащению затрагивают лишь поверхностные слои минералов, их количественное участие в объеме частиц составляет доли процента, и диагностика представляет собой сложную задачу. Поэтому вполне обоснованно сопоставлять измененность поверхностных слоев с преобразованиями структуры в объеме кристаллов при специальных механоактивационных воздействиях. Информационной основой при этом служит большой объем исследований, выполненных по изучению механохимических изменений практически всех классов минералов [3–5].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-05-03980) и Президиума РАН (проект № 68).

Таким образом, структурные нарушения при повышенных энергиях разрушения сростков рассматриваются как элементы механохимии неорганических веществ. Естественно, как определил академик В. В. Болдырев, целесообразно изучать те дефекты, которые ответственны за изменения определенных свойств [6].

Механохимические, в том числе и структурно-химические преобразования, согласно представлению академика П. А. Ребиндера, необходимо исследовать с двух аспектов — или направленно повышать дефектно-аморфное состояние с целью интенсификации технологических процессов, или проводить разрушение руд с возможно большей сохранностью кристаллической структуры минералов [7]. Последняя задача исключительно важна при выполнении разделительных операций, при этом важно изучать те дефекты, которые ответственны за изменения определенных качеств, т. е. структурно-чувствительные свойства.

Анализ гранулометрического состава и преобразований структуры тонкодиспергированных веществ показал, что одним из определяющих факторов образования структурных несовершенств является тип химической связи в кристаллической решетке. Именно этот фактор определяет прочность структуры и способность геоматериалов к разрушению. Ниже дается анализ структурных преобразований отдельных минералов с указанных позиций, элементы которого использованы при прогнозировании особенностей разрушения.

Для большинства минералов характерен ионно-ковалентный тип связи, причем с увеличением степени ковалентности повышается прочность структуры и снижается диспергируемость. К преимущественно ионным ( $i$ ) относятся минералы со степенью  $i$  более 70 %, а к ковалентным — со значением  $i$  менее 40 %. Примером первого типа выбран флюорит, второго типа — сульфиды, являющиеся основными минералами производства цветных и редких металлов.

Ионно-ковалентный тип со значением  $i = 40–70$  % представлен в наших исследованиях кварцем. Сульфаты и фосфаты явились представителями соединений со сложной связью, в которых катион и комплексный анион связаны ионной связью, а между элементами внутри последнего — ионно-ковалентная связь.

Отдельное место занимают слоистые силикаты, где элементы в слоях соединены ионно-ковалентной связью, а между собой — водородной и ионной связью. Последнее имеет место в структурах, где присутствуют межслоевые катионы.

**Разрушение кристаллов с ионной связью** сопровождается интенсивным диспергированием при относительно небольшом уровне дефектообразования. Об этом свидетельствуют данные по растворимости флюорита, измельченного в центробежной мельнице (рис. 1). Извлечение фтора в кислые среды возрастает только в первый период измельчения, отличающийся интенсивным диспергированием без значительного дефектообразования. Рост продолжительности механических воздействий, приводящий в минералах с другими типами химической связи к появлению дефектов и росту химической активности в данном случае не увеличивает переход фтора в жидкую среду. Полученные результаты подтверждают данные рентгенофазового анализа о том, что значительного дефектообразования в структуре фторида кальция не происходит. Подобное малодефектное состояние поверхности определяет высокую флотоактивность тонких частиц флюорита с размерами даже порядка 10 мкм [8].

Особенность тонкого измельчения флюорита состоит в том, что процесс в воздушной среде приводит к большей удельной поверхности  $S$ , чем при диспергировании в воде. После 2 мин сухого помола в центробежной мельнице  $S$  составляет 16 м<sup>2</sup>/г, а в результате использования водной среды лишь 4 м<sup>2</sup>/г. Обращает на себя внимание повышение интенсивности сухого диспергирования, для минералов с другими типами связи значение  $S$  при подобных временах измельчения в 3–5 раз ниже.

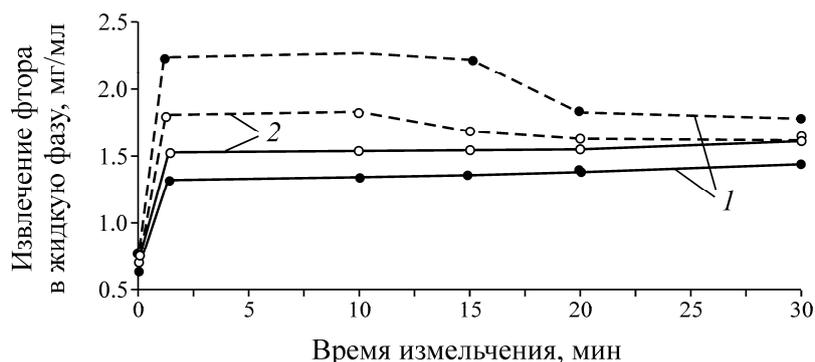


Рис. 1. Влияние времени измельчения на извлечение фтора: 1 — в среде 20 % азотной кислоты; 2 — в среде 20 % серной кислоты; ——— сухой помол, - - - - водный помол

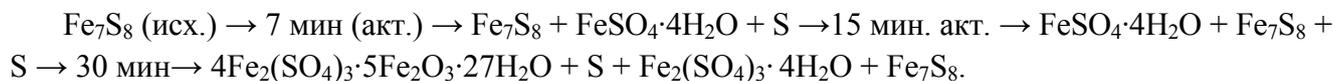
**Сульфидные минералы, характеризующиеся преимущественно ковалентным типом связи**, при механических воздействиях претерпевают такие структурно-химические изменения, как сульфатизация и аморфизация, последнее следует из уширения рентгеновских рефлексов (табл. 1). При этом отмечается повышенное шламообразование, обогатительный эффект флотационного метода значительно снижается [9, 10].

ТАБЛИЦА 1. Изменение характеристик пирротина при активационном измельчении

Продукт	Время измельчения, мин	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Интегральная полуширина рефлекса $d = 2.067 \text{ \AA}$ , мм
Исходный		2.9	11.8
Измельченный в воздушной среде	5	5.1	29.5
Измельченный в водной среде	5	6.4	19.5

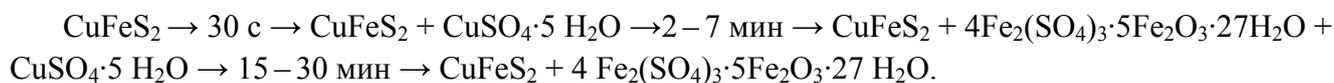
Наиболее широко нашими исследованиями охвачены сульфиды Норильских руд, результаты которых рекомендованы для использования при автоклавном-окислительном растворении полисульфидного пирротинового концентрата, в составе которого преобладают пирротин, халькопирит, пентландит. Ниже приведены результаты химических изменений в результате обработки в центробежно-планетарной мельнице М-3 в водном режиме, наиболее близком к промышленным условиям [11].

*Структурно-химические превращения пирротина*



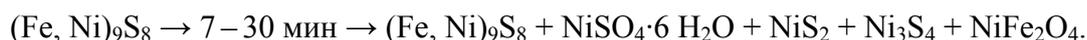
В результате механической обработки пирротин претерпевает существенные химические изменения. Уже на первом этапе после 7 мин обработки появляется водный сульфат железа  $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и элементарная сера. С увеличением длительности процесса резко снижается содержание пирротина 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*



После 30 с высокоэнергетического измельчения РФА фиксирует сульфат меди, количество которого с увеличением времени процесса нарастает с усложнением состава. Исходный халькопирит среди сульфидов является упорным минералом, даже в сравнительно жестких условиях — давление 10 атм и 130° С из него извлекается лишь 13 % меди. Высоконапряженная обработка в лабораторном режиме резко повышает реакционную способность минерала, даже 0.5 мин воздействия увеличивает извлечение металла до 78 %, что свидетельствует о высокой эффективности механохимической активации 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  $\text{NiS}$  и  $\text{NiO}$ . Характерно, что и в первом и втором случае не образуется элементная сера. Исследования, выполненные в проточном водном режиме в центробежной мельнице типа ПМК-2, которая может служить прототипом промышленной установки, показали однонаправленность фазовых превращений с экспериментами в мельнице-активаторе периодического типа М-3 (рис. 2). Как следует из анализа фазовых изменений минералов, механохимические преобразования в большей степени протекают по окислительному механизму. При механоактивационном процессе в воздушной среде преобразования проходят по сульфатному механизму. Однако в укрупненных экспериментах, вероятно, имеет место как окислительный, так и сульфатный механизм.

*Структурно-химические изменения пирротинового концентрата*

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  $300 \text{ кгс/м}^2$  даже без повышения температуры, хотя автоклавный процесс, например на Надеждинском ГМЗ, ведется при 105° С. Это характерно для пирротина, халькопирита, пентландита — основных сульфидов пирротинового концентрата.

Пирротинный концентрат имел следующий состав, %: Ni — 2.7–5.7; Cu — 1.3–4.1; Fe — 44–53; S — 24–32. Механообработка позволила увеличить извлечение в сернокислую среду никеля до 20 % и меди до 30 %, что рассматривается как важное достижение и заслуживает дальнейшего изучения (рис. 2).

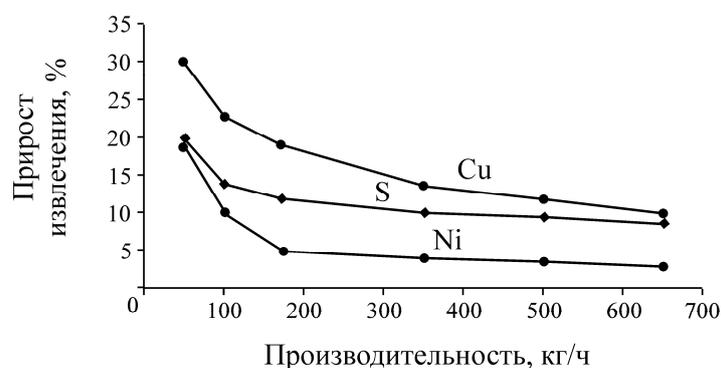


Рис. 2. Влияние механоактивации на автоклавное выщелачивание пирротинового концентрата

**Критерием дефектообразования при активационном измельчении кварца-минерала с ионно-ковалентной связью, служат парамагнитные центры (ПМЦ), в частности  $E'$ -центры, представляющие собой захват электрона на разорванную связь.**

С уменьшением размеров частиц количество ПМЦ возрастает, но существенное повышение гидратированности и снижение флотуируемости проявляются лишь после достижения определенного уровня дефектности в результате измельчения в центробежной мельнице, когда количество ПМЦ достигает порядка  $10^{14}$  спин/г и выше (табл. 2). Интересно отметить, что после обжига поверхности аморфизованного кварца количество ПМЦ резко снижается, а флотуируемость восстанавливается за счет залечивания дефектов [12].

ТАБЛИЦА 2. Влияние размера частиц и условий активационного измельчения на образование ПМЦ в кварце

Размер частиц (мм) и условие измельчения	Концентрация ПМЦ, $N \cdot 10^{13}$ спин/г
1.0–0.5	0.25
0.5–0.2	0.66
0.2–0.1	1.02
0.1–0.074	2.43
0.074–0.044	2.92
< 0.044	26.19
15 мин в центробежной мельнице, водный процесс	481.3
15 мин в центробежной мельнице, сухой процесс	444.0

Наиболее распространенный способ снижения негативного влияния дефектного состояния и тонких шламов на разделимость минералов — вывод микронных частиц из процесса. При этом теряется значительная часть ценных веществ, но отрицательное влияние дефектности структур в частицах флотационной крупности сохраняется.

Как и при исследовании большинства минералов, в результате водного активационного измельчения кварца имеет место более высокое значение удельной поверхности  $S$ , чем при сухом процессе, но количество ПМЦ при водном измельчении, напротив, в 4 раза превосходит аналогичный показатель сухого процесса (табл. 2).

Зависимость растворимости кварца от среды активации имеет противоположный характер — после процесса в воздушной среде извлечение  $\text{SiO}_2$  в 20 % раствор  $\text{NaOH}$  составило 80 мг/л при  $S = 12 \text{ м}^2/\text{г}$ , а в результате водного помола аналогичный показатель составил лишь  $15 \text{ м}^2/\text{г}$ .

**Сульфаты и фосфаты** являются представителями соединений со *сложной связью*, в которых катион и комплексный анион связаны ионной связью, а между элементами последнего ионно-ковалентная связь. Для экспериментов выбран куларит, церий–лантан–неодимовый фосфат, по структуре весьма близкий монациту  $(\text{Ce, La})[\text{PO}_4]$ . По упорности между куларитом и монацитом нет больших различий, при их переработке рекомендованы кислотный и щелочной методы. Зерна куларита имеют сравнительно крупную размерность, в классе  $-0.53 \pm 0.071$  мм сосредоточено около 90 % минерала. Перед кислотной переработкой целесообразно измельчение в шаровых мельницах или ударное разрушение при скорости соударений порядка 30 м/с, в результате чего разрывается ионная связь и большая часть редких земель переходит в жидкую фазу. Однако полное извлечение достигается в результате интенсивного разрушения минерала с аморфизацией его структуры (рис. 3).

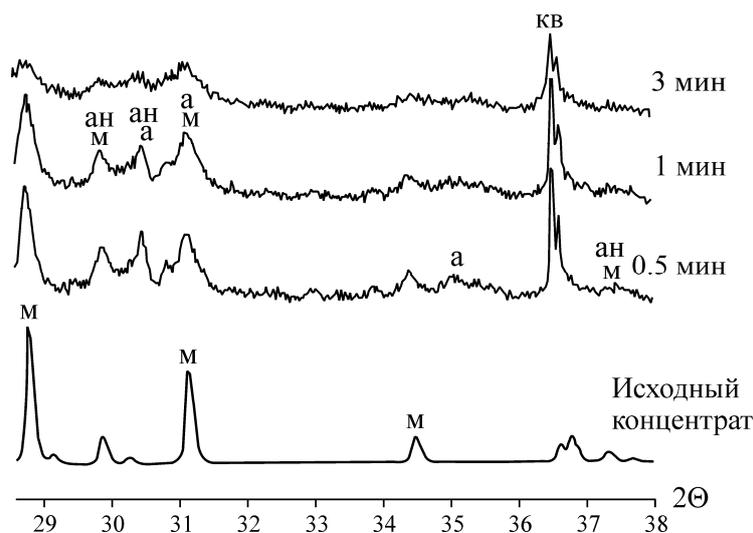


Рис. 3. Рентгенограммы исходного куларитового концентрата и продуктов его активационного измельчения в АТО-2. Указаны рефлексы: м — монацита (куларита), кв — кварца, а — альбита, ан — анорита

Еще более глубокие нарушения характерны для ионно-ковалентных структур в сочетании с водородной связью. Модельным примером могут служить структуры ярозита  $KFe_3[SO_4]_2(OH)_6$ , каолинита  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_6$ , фосфатов редких земель и других минеральных образований. Даже весьма кратковременные механические нагрузки (несколько секунд и первые минуты) приводят к разрушению структуры ансамбля. Распад структуры начинается с разрыва наиболее слабой связи — водородной. Дальнейшее разрушение, проявляющееся в аморфизации структуры, затрагивает тетраэдрические фрагменты и ортаэдрические образования. Изменяются многие химические и физические свойства минералов, в том числе и способность к разделению в обогащательных процессах.

Наиболее распространенный способ снижения негативного влияния дефектного состояния и тонких шламов на разделимость минералов — вывод микронных частиц из процесса. При этом теряется значительная часть ценных веществ, но отрицательное влияние дефектности структур в частицах флотационной крупности на селективность обогащения сохраняется.

С целью снижения шламо- и дефектообразования исследована эффективность введения поверхностно-активных веществ (ПАВ) в измельчительный процесс. В отличие от известных работ Ребиндера, в которых данное вещество рекомендуется как понизители прочности при измельчении, в наших исследованиях органические соединения рассматриваются в качестве реагентов, снижающих шламо- и дефектообразование [13]. Несомненно, важную роль играют аполлярные реагенты, но особенности их использования еще предстоит изучить [14].

Основные тенденции структурно-химических изменений минералов в процессах их разрушения и рекомендации по снижению шламообразования и дефектности структур в зависимости от вида химической связи представлены в табл. 3. Подчеркнем, что значения теоретической прочности структур с одноименным типом связи имеют существенные интервалы, кДж/(г·моль): ван-дер-ваальсова — 9,7–48,3, ковалентная — 777–1450, металлическая — 97–483, ионная (одновалентная) — 483–777. Указанное обстоятельство оказывает влияние и на механические свойства минералов, и они должны учитываться при прогнозе структурно-химических преобразований геоматериалов в процессах диспергирования [15].

ТАБЛИЦА 3. Прогноз структурно-химических изменений минералов при измельчении

Тип связи	Класс, минералы	Характеристика разрушаемости и дефектообразования	Рекомендации по снижению шламообразования и дефектности поверхности
Преимущественно ионный	Фториды: флюорит $\text{CaF}_2$	Интенсивное измельчение при незначительном дефектообразовании	Шаровое или рудогалечное измельчение, традиционные методы снижения шламообразования, добавки ПАВ
Преимущественно ковалентный	Сульфиды: пирротин $\text{Fe}_7\text{S}_8$ пентландит $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$ халькопирит $\text{CuFeS}_2$	Окислительные процессы, аморфизация поверхности, преобразования структуры и состава, повышенное шламообразование	Высокоэнергетическое и высокоскоростное измельчение, использование гетерополярных и неионогенных ПАВ
Ионно-ковалентный	Оксиды: кварц $\text{SiO}_2$ касситерит $\text{SnO}_2$	Электронные и атомные дефекты, напряженные связи на поверхности частиц, начальная стадия аморфизации зерен	Измельчители повышенной энергонапряженности, использование гетерополярных ПАВ
Ионная связь между катионом и комплексным анионом и гидроксидом; ковалентно-ионная связь между элементами аниона; водородная связь в Fe-OH октаэдрах с катионом	Сульфаты: целестин $\text{SrSO}_4$ , ярозит $\text{KFe}_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})_6$ Монацит $(\text{Ce}, \text{La})\text{PO}_4$	Стадийное разрушение структуры в зависимости от типа связи, аморфизация кристаллической решетки, повышенное шламообразование	Переход на измельчение с меньшей энергией разрушающих воздействий (самоизмельчение и др.), введение в измельчение повышенного количества ПАВ
Слои с ионно-ковалентной связью, соединенные водородной (каолинит) и ионной связью (межслоевые катионы K, Li)	Силикаты: каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ , лепидолит $(\text{K}, \text{LiAl}_2[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{F}, \text{OH})_2$	Стадийное разрушение: разрыв межслоевых связей, последовательное разрушение октаэдрических и тетраэдрических слоев, повышенное шламообразование, аморфизация	Рекомендации определяются технологическим процессом использования минералов

Результаты анализа выполненных работ, в том числе и наших многолетних исследований по изучению структурно-химических преобразований минералов при их высокоэнергонапряженном измельчении, позволили обосновать прогноз указанных изменений и дать рекомендации по совершенствованию процессов разрушения с целью эффективного разделения минеральных ассоциаций.

### ВЫВОДЫ

Разработаны основные положения прогноза дефектообразования и измельчаемости минералов с различным типом химической связи, что имеет важное значение при переходе к высокоэнергонапряженному раскрытию сростков в тонковкрапленных рудах и техногенных образованиях.

Предложены физические и химические решения по снижению переизмельчения, дефектообразования и аморфизации минеральных веществ при высокоэнергетическом измельчении руд, что позволяет существенно повысить показатели обогатительных процессов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Чантурия В. А.** Инновационные процессы в технологиях переработки труднообогатимого минерального сырья // Геология рудных месторождений. — 2008. — Т. 50. — № 6.
2. **Юсупов Т. С.** Совершенствование разделительных процессов на основе селективного измельчения руд // Фундаментальные проблемы формирования техногенной геосреды. Т. 1. — Новосибирск: ИГД СО АН, 2012.
3. **Ходаков Г. С.** Физика измельчения. — М.: Наука, 1972.
4. **Молчанов И. И., Юсупов Т. С.** Физические и химические свойства тонкодиспергированных минералов. — М.: Недра, 1981.
5. **Balaz P.** Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering, Berlin: Springer, 2008.
6. **Болдырев В. В.** Химия твердого тела, проблемы и перспективы // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. — 1976. — № 4. — Вып. 2.
7. **Ревиндер П. А.** О природе трения твердых тел. — М., 1971.
8. **Юсупов Т. С., Григорьева Т. Н., Корнева Т. А. и др.** Изменение структурных характеристик флюорита от технологических факторов диспергирования // Молекулярная спектроскопия и рентгенография минералов. — Новосибирск, 1981.
9. **Кулебакин В. Г., Юсупов Т. С.** Некоторые физико-химические особенности тонкодиспергированного халькопирита // Материалы по генетической и экспериментальной минералогии. — Новосибирск, 1976.
10. **Кулебакин В. Г., Юсупов Т. С., Пантюкова Л. П.** Фазовые превращения пирротина при активировании // Вопросы генетической петрологии. — Новосибирск, 1981.
11. **Юсупов Т. С., Кириллова Е. А., Шумская Л. Г.** Изучение структурно-технологических преобразований рудных минералов при высокоскоростном измельчении в режимах повышенных энергетических воздействий // Материалы Междунар. конф. “Современные процессы комплексной и глубокой переработки труднообогатимого минерального сырья”. Плаксинские чтения. — Иркутск, 2015.
12. **Юсупов Т. С., Кириллова Е. А., Лебедев М. П.** Влияние механохимических воздействий на флотационное разделение кварц-полевошпатовых ассоциаций // ФТПРПИ. — 2013. — № 2.
13. **Юсупов Т. С., Кириллова Е. А.** Влияние поверхностно-активных веществ на структурно-химические свойства минералов при тонком измельчении // Химия в интересах устойчивого развития. — 2009. — Т. 17.
14. **Кондратьев С. А.** Реагенты-собиратели в элементарном акте флотации. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012.
15. **Ревнивцев В. И., Гапонов Г. В., Зарогатский Л. П. и др.** Селективное разрушение минералов. — М.: Недра, 1988.

*Поступила в редакцию 11/III 2015*