© И.Г. Луговская, 2007

УДК 553.31

И.Г. Луговская

МЕТОДЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОКЕАНИЧЕСКИХ РУД

Семинар № 25

Месторождения железомарганцевых образований Мирового океана, обогащены кобальтом, никелем, медью и другими ценными металлами. Эти месторождения являются принципиально новыми по генезису и огромными по потенциальным запасам и характеризуются весьма сложным минеральным составом. Ресурсы железомарганцевых образований Мирового океана оцениваются в 109 млрд. т, из них 80 млрд. т сосредоточено на дне Тихого океана, что составляет 74 % от общего количества [1].

Особый интерес представляют кобальтоносные железомарганцевые корки и железомарганцевые конкреции, промышленная переработка которых с целью извлечения полезных компонентов является перспективным направлением в области развития минерально-сырьевой базы Российской федерации. Исследования по созданию высокоэффективных технологий передела этого вида сырья проводятся рядом отраслевых организаций МПР РФ.

Определение минерального состава океанических руд, технологических свойств, слагающих их минералов, а также продуктов получаемых при их переработке, представляет собой сложную задачу. Минеральные фазы слагающие руды обладают высокой дисперсностью, среди них присутствует значительное количество структурно неупорядоченных и рентгеноаморфных минералов, минералов-эфемеров, устойчивых лишь в узком диапазоне термодинамических условий, соответствующих обстановке дна океана, и преобразующихся в иные фазы на поверхности, а тем более под воздействием тех или иных аппаратурных факторов в процессе их изучения. Помимо этого, высокая поверхностная активность дисперсных систем океанических руд обуславливает широкое развитие в них процессов сорбции, что не всегда позволяет установить связь элементов с определенными минеральными фазами. Именно это в значительной степени осложняет проведение минералогических исследований при разработке технологий передела океанических руд, а также при создании сорбционных материалов на их основе.

Особенности вещественного состава океанических руд определяют специфику их минералогического изучения. Начиная с 70-х годов прошлого века, исследователями железомарганцевых образований Мирового океана был предложен и широко используется комплекс минералого-аналитических методов, в который входят минералогические и минераграфические исследования, рентгенографический анализ, методы аналитической электронной микроско-

пии, локальный электрозондовый анализ, инфракрасная спектроскопия, термография, а также элементный анализ [2, 3].

В ФГУП ВИМС разрабатываются комбинированные технологические схемы переработки кобальтоносных корок Тихого океана (Магеллановые горы), включающие как извлечение основных ценных компонентов: марганца, кобальта, никеля и меди, так и попутных компонентов: молибдена, редких земель. Решаются проблемы охраны окружающей среды от загрязнения побочными продуктами промышленного освоения океа-нических руд, прежде всего, связанные с определением формы утилизации отвальных продуктов обогащения и металлургического предела, которые могут содержать токсичные элементы: таллий, кадмий, мышьяк, а также теллур, который накапливается в корках активнее всех прочих элементов [4]. Здесь же выполняются экспериментальные работы, посвященные решению перспективной проблемы удаления из генераторных газов примеси сероводорода при высоких температурах (400-650 оС) с применением в качестве поглотителя океанических руд. В исследуемом процессе используются кобальтоносные корки и железомарганцевые конкреции, отобранные с рудного поля Кларион-Клип-пертон.

Детальные исследования поведения попутных и токсичных компонентов, а также выбор возможных способов их извлечения проводились при изучении технологической пробы кобальтоносных корок, которая по данным минералогического анализа сформирована обломками фосфоритов, измененных эффузивных пород (базальтов), порфиритов, брекчированных пород, фрагментами железомарганцевых корок, конкрециями и их фрагментами. Минеральный состав исходной пробы и отходов от гидрометаллургической переработки (кеков от сернокислотного выщелачивания) изучали рентгенографическим и электронномикроскопическим методами.

Главным рудным минералом исходной пробы кобальтоносных корок является вернадит, которого по данным оптической микроскопии содержится до 56 %. Вернадит представлен железистой и марганцевой формами и имеет различную степень совершенства структуры. В отдельных фракциях (по плотности) обнаружен асболан и тодорокит. В пробе присутствует значительное количество – 16 % апатита. В незначительном количестве обнаружены гидроксиды железа, плагиоклаз, цеолиты, кварц, глинистые минералы, пироксен, амфибол. Методами электронной микроскопии в пробе установлено наличие редкоземельных минералов монацита и рабдофанита, а также оксида урана и молибденита.

В процессе химико-металлургической переработки пробы были получены твердые отходы (сернокислотные кеки), содержащие до 220 г/т Mo, 850 г/т Σ Tr и Y, 86 г/т Tl, 22 г/т Te, 680 г/т Pb, 176 г/т As. Эффективная утилизация таких отходов, а также возможная их переработка может быть осуществлена при наличие сведений о количественном содержании и характере распределения по продуктам передела попутных и токсичных компонентов. После обработки кобальтоносных корок раствором серной кислоты попутные и токсичные компоненты распределяются между

Таблица 1

Распределение попутных и токсичных компонентов по продуктам передела технологической пробы кобальтоносных корок, % масс.

Элемент	Распределение, %	
	Кек	Раствор
Mo	49,7	50,3
Ce	50,4	49,6
La	54,9	45,1
Nd	53,9	46,1
Y	36,0	64,0
Tl	78,4	21,6
Te	54,3	45,7
Pb	77,5	22,5
As	99,9	0,1

раствором и кеком. Исследования элементного и минерального состава кеков показали, что в результате сернокислотного выщелачивания из корок практически полностью извлекается марганец и связанные с ним металлы, но в кеках остается значительная часть редкоземельных и других попутных элементов. Распределение попутных и токсичных компонентов по продуктам передела представлено в табл. 1.

Как показали электронно-микроскопические исследования в кеках остаются и частично формируются редкие минералы – молибдит, оксид таллия, монацит, ксенотим, коффинит и магнетит, содержащий титан, хром, медь, платину и золото.

Методом просвечивающей электронной микроскопии выявлено образование (рис. 1), первоначально представляющее собой гелеобразный сгусток вещества, который давал микродифракционную картину галита с несколько завышенными параметрами элементарной ячейки. При прогреве в электронном микроскопе, наблюдалось образование из геля фазы в виде кристаллов кубической формы и мелких раздробленных зерен неправильной кристаллографической формы. Методом микродифракции кубические кристаллы идентифицировались как Tl_2O_3.

В результате исследований выявлен ряд микрофаз различного состава и разной степени раскристаллизации, в том числе таллийсодержащих. Следует отметить, что некоторые фазы сформированы и, возможно, сконцентрированы в виде гелей и новообразований в процессе технологического передела железомарганцевых корок. Рассмотрены различные способы извлечения попутных и токсичных

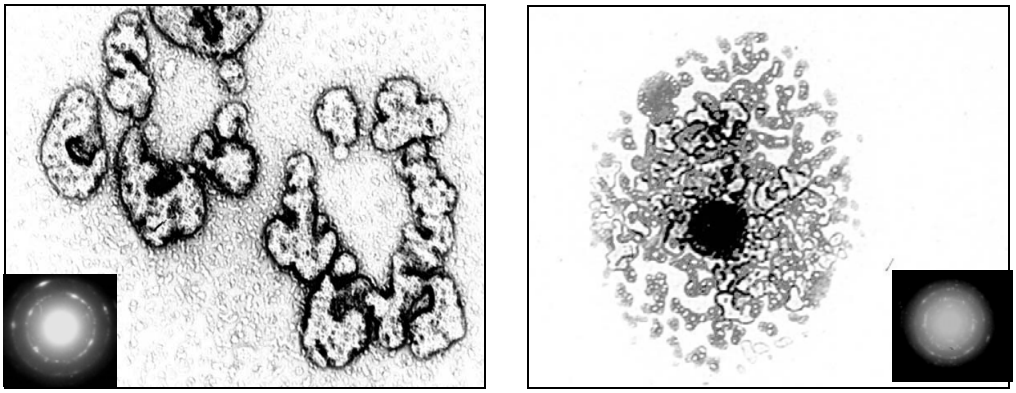

Рис. 1. Гелеобразный сгусток вещества, дающий микродифракционные картины Tl_2O_3 и галлита

Таблица 2

Результаты переработки кеков после сернокислотного выщелачивания технологической пробы кобальтоносных корок

Способ переработки	Выход кека, %	Эл-т, компонент	Содержание в кеке после сернокислотного выщелачивания, %	Содержание в продуктах переработки кека, %	Осталось в кеке, %	Перешло в раствор, %
1 стадия: выщелачивание HNO_3 2 стадия: выщелачивание NaOH	26	Mo	0,023	0,0071	8,0	92,0
		Ce	0,053	0,027	13,2	86,8
		La	0,027	0,020	19,3	80,7
		Nd	0,014	0,0064	11,9	88,1
		P_2O_5	7,69	0,19	0,6	99,4
		Tl	0,0086	0,00058	1,8	98,2
		Te	0,0022	0,00069	8,3	91,7

компонентов из сернокислотных кеков. Установлено, что наиболее полное извлечение достигается при использовании комбинированного выщелачивания (табл. 2).

В ряде литературных источников имеются немногочисленные данные, посвященные сорбционным свойствам железомарганцевых конкреций (ЖМК) и кобальтоносных корок (КМК) по отношению к газам, которые показывают перспективность использования океанических руд при очистке газовых выбросов.

Исследования по применению ЖМК в качестве природного сорбента для очистки промышленных газов от SO_2 [5] показали, что использование пульпы с различным содержанием ЖМК обеспечивает очистку модельных промышленных газов теплоэлектростанций и металлургических предприятий, содержащих 5 %, 2 % или 0,5 % SO_2 до и ниже предельно допустимых выбросов (ПДВ) SO_2. Отмечается способность железомарганцевых образований сорбировать сероводород [6]. Установлено, что сорбционная емкость по H_2S составляет 0,19-0,25 г/г ЖМО.

При исследовании поглотительной способности океанических руд по сероводороду комплексом современных минералого-аналитичес-ких методов было проведено изучение вещественного состава исходных и отработанных в токе сероводорода руд. Температура процесса составляла 650 ^oC.

Текстурно-структурные признаки руд изучали методами оптической микроскопии: минераграфическим и оптико-минералогичес-ким. Уточнение фазового состава исходных и отработанных руд осуществлялось прецизионными физическими методами. Выявление в пробах главных рудных, породообразующих минералов, а также изменения минеральных фаз в процессе поглощения сероводорода проводилось методом рентгенографического фазового анализа. Детальное изучение фазового состава руд проведено методом просвечивающей электронной микроскопии. Следует отметить, что при работе с океаническими рудами из-за их высокой сорбционной активности и дисперсности для успешного применения электронной микроскопии понадобились специальные, сложные методы препарирования образцов и особые щадящие условия эксперимента для исключения

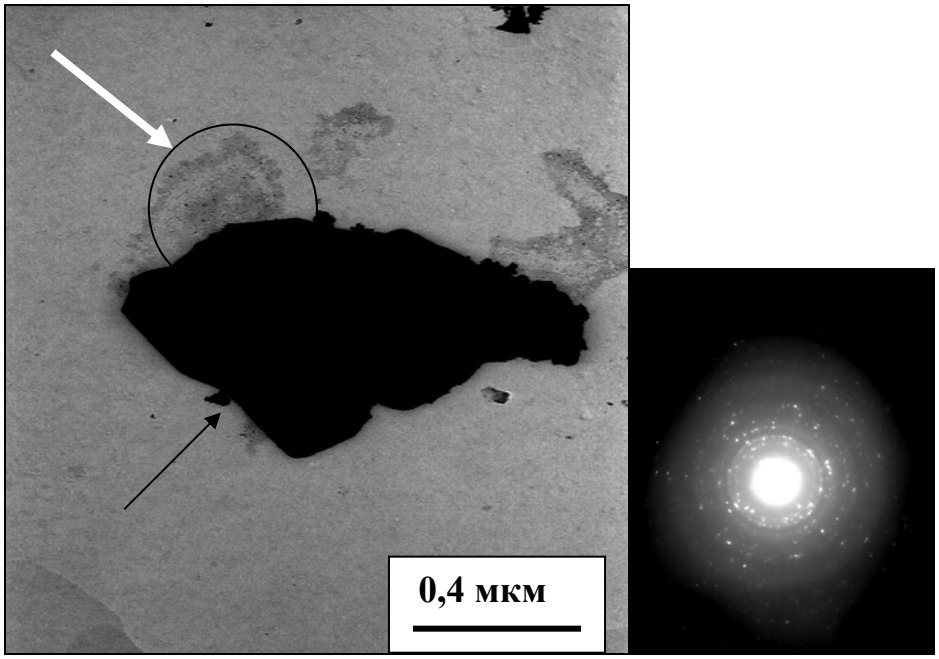

Рис. 2. Кобальтоносные корки. Агрегат крупных кристаллов алабандина (черная стрелка) и тонкодисперсная самородная сера (белая стрелка) с вкраплениями (более плотные по контрасту частицы) тонкодисперсного алабандина. С выбранного участка получена микродифракционная картина с отражениями самородной серы и алабандина

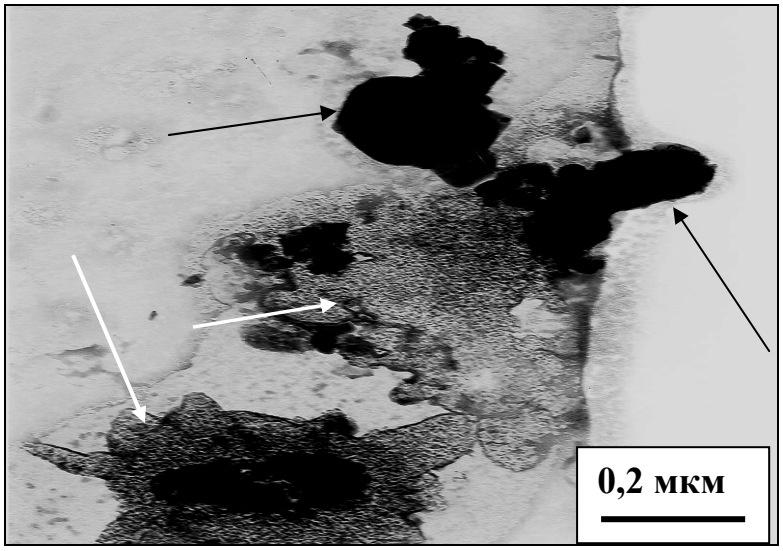

Рис. 3. Железомарганцевые конкреции. Обособление алабандина в форме крупных кристаллов (черная стрелка) и тонкодисперсных микрокристаллов (белая стрелка)

выгорания неустойчивых минеральных фаз под пучком электронов и появлению некорректных результатов искажающих действительность. В частности был использован метод суспензий с идентификацией фаз методом микродифракций.

Установлено, что основными фазами кобальтоносных корок и железомарганцевых конкреций, отработанных в токе сероводорода, являются шпинель, алабандин (MnS), самородная сера (рис. 2, 3) и очень редко встречается пирит. Алабандин в процессе поглощения образуется при взаимодействии сероводорода с оксидными марганецсодержащими минералами.

В корках и конкрециях процесс накопления серы идет практически идентично. При температуре 650°C, как показали предыдущие исследования [7], происходит разрушение исходных минеральных фаз до простых оксидов, которые чаще всего находятся в аморфном состоянии. Основные фазы исходных проб (вернадит в исследованных рудах) иногда встречаются в виде небольших реликтов с несовершенной кристаллической структурой. При воздействии на систему при температуре 650 ^{o}C сероводородом происходит дифференциация оксидов железа и марганца. Так как все оксиды тонкодисперсны наблюдается активное взаимодействие их с сероводородом, происходит частичное восстановление элементов с образованием сульфида марганца и возможно пирита, который неустойчив при данной температуре, что приводит к его разрушению. Поэтому оксиды железа при наличии разновалентных форм железа преобразуются в шпинельные фазы и, таким образом, не участвуют при данной температуре в процессе накопления серы.

Аморфное вещество корок и конкреций в силу большой своей поверхностной активности в начале взаимодействия с сероводородом поглощает серу поровым пространством и поверхностью тонкодисперсных частиц. После окончания эксперимента благодаря своей гигроскопичности вещество океанических руд захватывает влагу из атмосферы, переводя адсорбированную элементарную серу в коллоидное состояние, в котором присутствуют и элементы матрицы. В отсутствии влаги формируются кристаллы самородной серы разных размеров.

Такие металлы как Cu, Ni, Co и некоторые другие, по-видимому, формируют сульфиды, но они неустойчивы также как и пирит и, вероятнее всего, разрушаются.

Полученные результаты показали, что океанические руды обладают высокой поглотительной способностью по сероводороду ввиду развитой пористой структуры, удельной поверхности и наличия марганецсодержащих минералов. Лучшие результаты получены на образцах обладающих наибольшим содержанием соединений марганца.

Таким образом, использование методов технологической минералогии в исследовании железомарганцевых руд позволяет прогнозировать эффективные комплексные технологии их передела, а также выявлять механизм сорбционных процессов, протекающих при участии океанических руд.

1. *Авдонин В.В., Кругляков В.В., Пономарева И.Н., Титова Е.В.* Полезные ископаемые Мирового океана., М., МГУ, 2000. - 160 с.

2. *Батурин Г.Н., Дубинчук В.Т.* Микроструктуры железомарганцевых конкреций океана. Атлас микрофотографий. – М.: Наука, 1989, 288 с.

3. *Штеренберг Л.Е.* Главные марганцевые минералы океанских железо-марганцевых конкреций. Литология и полезные ископаемые. №1, 1978, С. 32-49.

4. *Hein J.R., Koschinsky A., Halliday A.N.* Global occurrence of tellurium-rich ferromanganese crusts and a model for the enrichment of tellurium // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2003. V. 67. N. 6. P. 1117-1127.

5. *Романчук А.И., Кошель Д.Я., Королев А.Б., Ивановская В.П.* Использование глубоководных железомарганцевых конкреций для очистки газов от сернистого ангидрида. Руды и металлы. 2004. №4. С. 58-65.

6. *Трубецкой К.Н., Чантурия В.А., Воробьев А.Е. и др.* Марганец. – М.: Издательство Академия горных наук, 1999. – С.17.

7. *Lugovskaya I.G.* Mineral composition of oxide oceanic ores in the Magellan mountains within the wide temperature limits. Abstracts International Conference «Minerals of the ocean-3 future developments». Vniiokeangeologia. St. Petersburg, Russian Federation, 2006, P.83-85.

ГИАБ

Коротко об авторах

Луговская И.Г. – ФГУП ВИМС, г. Москва.

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	*Название работы*	*Специальность*	*Ученая степень*
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ			
ГУБИН Сергей Львович	Разработка и обоснование метода обогащения магнетитовых кварцитов с применением обратной катионной флотации модифицированными аминами в колонных машинах	25.00.13	к.т.н.
ДРЕМИН Андрей Алексеевич	Экономическое обоснование программы энергосбережения на железорудных горно-обогатительных комбинатах	08.00.05	к.э.н.