© Е.Г. Лихникевич, 2008

УДК 622.346.6

Е.Г. Лихникевич

МЕХАНОАКТИВАЦИЯ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТИЗАЦИИ РЕДКОМЕТАЛЛЬНОГО СЫРЬЯ

Семинар № 25

Многолетний опыт технологических исследований танталониобиевых руд месторождений различных формаций показал, что эти руды занимают особое положение среди руд редких металлов.

Низкие концентрации ниобия и тантала в природном сырье, нестабильность состава и свойств танталониобатов и связанное с этим возникновение различных минеральных форм в составе одних и тех же рудных тел, химическая стойкость большинства тантало-ниобиевых минералов, высокие требования к качеству концентратов и чистоте конечной продукции обуславливают необходимость применения интенсивных методов воздействия на структуру минералов и сложность технологических процессов при переработке рудного сырья. Накоплен значительный опыт в области получения как металлических тантала и ниобия, так и их соединений. Разработан комплекс разнообразных методов, учитывающих особенности минерального и элементного состава сырья, соотношения в нем тантала и ниобия, тип танталониобиевой минерализации [1].

Сульфатизация - один из перспективных методов переработки редкометального сырья для получения оксида ниобия из пирохлоровых концентратов [2]. Из-за высокой химической стойкости природных минералов интенсивное сульфатообразование в системе минерал- кислота протекает лишь в области высоких температур (250-450 ^{0}C). Проведение процесса вскрытия оксидного сырья при таких условиях сопровождается не только повышенным расходом серной кислоты и образованием менее растворимых форм сульфатов, но и характеризуется негативным воздействием процесса на окружающую среду (большие выбросы газовой фазы, сложность утилизации больших объёмов водных растворов и твёрдых отходов).

Эффективным средством интенсификации разложения многих природных минералов является механическая активация [3]. Особое значение этот процесс приобретает для разложения сырья, ценные компоненты которого представлены трудновскрываемыми минералами. Измельчение материалов, при котором возрастает их удельная поверхность, всегда оказывает большое влияние на реакционную способность минералов, в том числе и тех, которые обладают недостаточной растворимостью даже в весьма тонком состоянии (например, пирохлор). При сверхтонком измельчении, достигаемом в планетарных и вибрационных мельницах, происходит образование различного рода дефектов в кристаллической решетке или полная аморфизация минералов, следствием чего является изменение их физико-химических свойств, резко увеличивается

их реакционная способность, в том числе и при сульфатизации.

Одним из доминирующих факторов является продолжительность механического воздействия. Различия в механизме, скоростях и последовательности структурных преобразований и последовательности фазообразования входящих в состав перерабатываемого рудного сырья минералов, открывает возможность направленного регулирования реакционной способности минералов реализации условий их селекции в более мягком температурном режиме и меньших расходах серной кислоты. Эти обстоятельства приобретают особо важное значение в свете повышения эффективности переработки сырья и качества конечной продукции, а также ужесточения природоохранных требований к современным производствам.

Исследование выполнены на продуктах рентгенорадиометрической сепарации (РРС), полученных при обогащении руд Большетагнинского месторождения (табл. 1).

В концентрате радиометрической сепарации по данным РКФА наряду с пирохлором (~9 %) присутствуют микроклин (55-60 %), апатит (5-7 %), пирит (2,2 %), гематит (2 %), кальцит и карбонат (анкерит), каждый по 5 %, слюда с преобладанием биотита (4 %), в незначительных концентрациях циркон, ильменит.

Механоактивацию осуществляли на вибрационном измельчители ИВ-4. Материал измельчительных органов-сталь 45 (сталь 40х13). Тонкое измельчение обеспечивается ударом и трением вследствие круговой вибрации измельчительного бойка внутри сосуда. Продолжительность механоактивации варьировала от 5 до 30 мин.

Сульфатизацию проводили при расходе H_2SO_4 (d = 1,84) 1,75 кг/т (по массе) неактивированного и 0,75 кг/кг для активированного концентрата).

Методика эксперимента заключалась в следующем. Концентрат исходной крупности подвергнутый предварительной механоактивации, помещали в реакционный сосуд, залит серной кислотой и выдержан при нагревании и перемешивании в заданных экспериментом условиях. Продолжительность сульфатизации варьировали от 1 до 3-х часов, температура от 160 до 250 °С.

По завершении процесса разложения отсульфатизированную массу подвергали водной обработке при остаточной кислотности 130-150 г/л (по H_2SO_4) в течение часа при 80 °С для перевода образовавшихся сульфатов в раствор.

Рентгенографическому изучению подвергали как нерастворимый остаток, так и сульфатную массу. С этой целью часть сульфатной массы, полученной в процессе эксперимента, тщательно отмывали от избытка H_2SO_4 ацетоном и спиртом.

Степень разложения оценивали по результатам анализа нерастворимых остатков и растворов. Полученные данные позволяют на основе сравнительного анализа выявить основные особенности сульфатизации исходного и предварительно активированного концентратов: механоактивация сопровождается заметной аморфизацией пирохлора и частично микроклина в составе исходного концентрата. Рентгенографически это проявляется в уменьшении интенсивности всех рефлексов пирохлора и возрастании уровня фона. Однако даже посе 30 мин. механической обработки на дифрактограммах после сульфатизации активированного концентрата у микроклина в отличие от пирохлора сохраняются максимумы, характерные

Таблица 1

Химический состав концентрата радиометрической сепарации (% по массе)

Наимено-вание исходного продукта	Содержится в нем										
	Nb_2O_5	Ta_2O_5	P_2O_5	TiO_2	$Fe_2O_{3общ.}$	Fe_2O_3.	FeO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
РРС	5,45	0,0045	3,11	0,57	6,70	4,98	1,55	40,63	12,61	10,64	2,26

Наимено-вание исходного про-дукта	Содержится в нем										
	Na_2O	K_2O	$S_{общ.}$	U	Th	Ln_2O_3.	ZrO_2	MnO	CO_2	SO_3	nnn
РРС	0,50	10,25	1,94	0,012	0,0016	0,142	0,037	0,39	4,37	0,17	7,08

Таблица 2

Зависимость степени разложения активированных пирохлора и микроклина серной кислотой от продолжительности активации. Условия сульфатизации: T=150-160 °C, τ=3 часа

Исходный минерал в составе концентрата	Без активации	Степень вскрытия (%) при продолжительности активации (мин.)			
		5	10	15	30
Пирохлор	45,9	91,6	97,3	98,6	98,8
Микроклин	практ. не разл	1,5	3,0	5,0	8,0

Таблица 3

Влияние механоактивации на показатели вскрытия пирохлора и микроклина в зависимости от температуры сульфатизации. Продолжительность сульфатизации 3 часа

Минерал в составе концентрата	Продолжительность механоактивации, мин.				
	15		30		
	Температура сульфатизации °C				
	150-160	250	150-160	180	250
Пирохлор	98,6	практ. полн.	практически полностью		
Микроклин	5,0	12,0	8,0	15,0	18,0

для микроклина, что свидетельствует о сохранности его основного структурного мотива. В то же время отмечаются структурные нарушения и образование, хотя и в незначительных концентрациях, рентгеноаморфной фазы. По данным ИК-спектроскопии это свидетельствует об образовании при механоактивации соединения со структурой типа (Na, K, Ca) $Al_6O_{24}(SO_4)_n$. Образование этого соединения для механоактивированного концентрата отмечается в области более низких по сравнению с неактивированным концентратом температур (150-200 °С). Однако концентрация его невелика и не оказывает влияния на показатели разложения концентрата.

Влияние механоактивации в зависимости от продолжительности измельчения и температуры сульфатизации представлены для основных минеральных компонентов (пирохлора и микроклина) в табл. 2 и 3.

Таким образом, уже при 160 °С в течение 5-10 мин. активации пирохлора степень разложения его достигает 97-98 %, тогда как разложение микроклина в этих условиях не превышает 3-5 %.

Повышение температуры сульфатизации, как следует из данных табл., сопровождается большей степенью разложения микроклина, что нежелательно. Т.о., предварительная механоактивация в течение 10-15 мин. позволяет получить как высокую степень разложения пирохлора при 160-180 °С при меньшем расходе H_2SO_4 (0,75 кг/кг), так и избирательность разложения пирохлора в составе концентрата.

В оптимальных условиях сульфатизации (Т=160-180 °С, расход H_2SO_4 – 0,75 кг/кг концентрата) предварительно механоактивированного (в течение 10 мин.) концентрата, степень селективного разложения пирохлора составляет ~99 %. Сульфатная масса представлена в основном легко растворимыми гидратированными оксидами ниобия. Степень извлечения их в раствор в присутствии NH_4F составила 98 %. Для получения оксида ниобия использованы методы термогидролиза и экстракции МИБК (метилизобутилкетон).

Принципиальная технологическая схема сульфатизации концентрата без и с предварительной его механоактивацией представлена на рисунок.

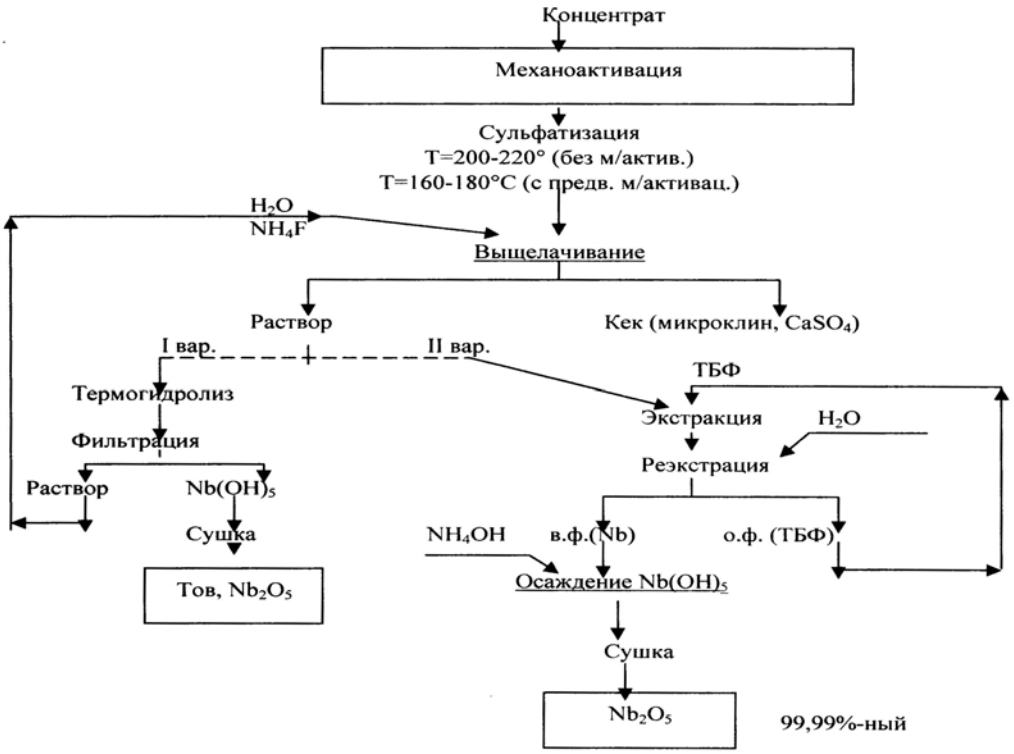
Основные операции технологической схемы:

1. Сульфатизация при 200-220 °С (с предварительной механоактивацией ~160-180 °С) в течение 2,5 час.
2. Водное выщелачивание ниобия из сульфатной массы в течение 1 час. без нагрева при Ж:Т=5:1 при остаточной кислотности по серной кислоте 120-125 г/л в присутствии комплексообразователя NH_4F или NaF (5-7 г/л).
3. Термогидролиз сульфатов с получением химически чистого Nb_2O_5, либо экстракция с получением Nb_2O_5, содержащего 99,99 % основного вещества.
4. Утилизация маточных растворов.

По 1-ому варианту (без механохимической активации) сульфатизацией в сочетании с экстракцией получен Nb_2O_5, содержащий 99,987 % Nb_2O_5, при извлечении в него ниобия 90,09 %. выход оксида ниобия 4,91 %.

Сульфатизацией с термогидролитическим осаждением оксида ниобия получен Nb_2O_5, содержащий 96,5 % основного вещества при извлечении в него ниобия 88,27 %. Выход оксида ниобия – 4,985 %.

По 2-ому варианту, включающим предварительную механоактивацию, сульфатизацию и экстракцию, получен Nb_2O_5, содержащий 99,98 %



Принципиальная схема сернокислотной переработки концентрата

Nb_2O_5 с извлечением в него Nb 95,64 %. Выход товарного продукта – 5,21 %.

Таким образом, использование механоактивации тантало-ниобатов приводит к глубоким изменениям кристаллической структуры минералов вплоть до полной их аморфизации. Это позволяет существенно сократить длительность их сернокислотного разложения, снизить расход H_2S0_4 (~ в 1,5-2 раза) и температуру процесса: для пирохлора с 180-200 до 110-120 °С при продолжительно-сти механоактивации соответственно 10 и 30 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бацуев А.А., Хомутников В.А., Иванов О.П.* Промышленные испытания и внедрение металлургической переработки ниобиевых промпродуктов//Цветные металлы. 1978. № 10.

2. *Сидоренко Г.А., Александрова И.Т., Петрова Н.В.* Технологическая минералогия редкометалльных руд, Санкт-Петербург, Наука, 1992, 233 с.

3. *Молчанов В.И., Селезнёва О.Г., Жирнов Е.Н.:* Активация минералов при измельчении. – М.: Недра. – 1988, 208 с. ГИАБ

Коротко об авторе

Лихникевич Е.Г. – ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ФГУП ВИМС), г. Москва, Россия.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 25 симпозиума «Неделя горняка-2007». Рецензент д-р техн. наук, проф. *А.А. Абрамов.*