

УДК 553.612:5192

Инж. КОГОН Л.С. (Институт геологических наук НАН Украины, г. Киев)

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИРКОН-РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ РУД АЗОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

На использование минерального сырья приходится более двух третей всех доходов Украины. Наряду с поисками новых месторождений полезных ископаемых, интенсивность использования минерально-сырьевой базы обеспечивается новыми технологиями обогащения и переработки руд разведанных месторождений. Они позволяют нарастить ресурсный потенциал труднообогатимых, забалансовых и некондиционных руд. Основой поиска оптимального решения служит технологическая минералогия. Повышение полноты извлечения всех ценных компонентов руд может быть достигнуто проведением процедуры технологического картирования. Её появление связано с развитием комплексных методов изучения минерального сырья. Методически решение вопроса базируется на учёте природных факторов минералообразования, определяющих особенности вещественного состава и закономерности распределения в недрах различных технологических типов руд [1]. В данной работе технологическое картирование использовано для оптимизации схемы переработки труднообогатимых руд Азовского месторождения.

Руды Азовского месторождения представлены пироксен-биотит-амфиболовыми сиенитами, содержащими редкие земли $\square 1,3-2,15\%$, диоксид циркония $1,6-2,0\%$. Редкие земли представлены [2]: ортитом ($\square 1,9\%$), бастнезитом ($\square 0,4\%$), бритолином ($\square 0,1\%$), редко монацитом (ед. зерна), метамиктным фтористым минералом переменного состава ($\square 2,09\%$). В них находится $95,9\%$ редких земель. Остальная часть распределена в виде изоморфных примесей в цирконе, флюорите, апатите, породообразующих минералах (амфиболах, полевых шпатах). Технологические свойства породообразующих и рудных минералов (табл. 1) позволили предварительно определить схему обогащения.

Табл. 1. Технологические свойства минералов Азовского месторождения

| Минерал | Магнитные свойства | Гравитационные свойства (плотность, г/см ³) |
|-------------------------|--------------------|---|
| полевой шпат | не магнитен | 2,56-2,65 |
| кварц | не магнитен | <2,7 |
| кальцит | не магнитен | 2,72-2,85 |
| доломит | не магнитен | 2,7-2,9 |
| флюорит | не магнитен | 3,16 |
| апатит | не магнитен | 2,9-3,2 |
| биотит | слабо магнитен | 2,9--3,2 |
| амфибол | магнитен | 3,3-3,5 |
| пироксен | магнитен | 3,2-3,7 |
| сидерит | магнитен | 3,7-3,9 |
| редкоземельные минералы | слабо магнитен | >3,7-4,0-4,5 |
| циркон | магнитен | >3,7-4,7-5,0 |
| сульфиды | магнитен | >3,7-4,7-5,0 |
| ильменит | сильно магнитен | 4,7-5,0>3,7 |
| гидроксиды железа | сильно магнитны | 4,7-5,0>3,7 |
| магнетит | сильно магнитен | 5,0 |

Значительная часть минералов изученного месторождения имеет магнитные (магнетит) и слабомагнитные (амфибол, пироксен, биотит, ортит, бритолит, бастнезит)

свойства, поэтому магнитная сепарация была одной из основных операций в технологических схемах обогащения. Наличие в пробах циркона, в свою очередь, определяет использование гравитационных методов.

Определены показатели магнитно-гравитационно-флотационной технологии. В качестве товарных продуктов получены концентраты обогащения: редкоземельный (редкие земли до 11%, извлечение - 75%); цирконовый, полевошпатовый, щебенка и строительный песок. Для концентрата исследованы различные способы вскрытия: щелочное, серно- и азотнокислотное. На основании данных минералогического анализа выбраны, исследованы и опробованы схемы обогащения с предварительным разделением руды в тяжелых суспензиях и без разделения. Дополнительно, в лабораторных условиях были выполнены работы по выбору технологии переработки редкоземельных концентратов. Рассмотрены варианты серноазотнокислотного и азотнокислого вскрытия в пачуковых режимах и совместного серно-азотнокислотного - в автоклавах [3, 4]. При измельчении руды до крупности – 0,315 мм происходит удовлетворительное вскрытие циркона и редких земель, что позволяет их эффективно обогащать. Установлено, что наиболее полное извлечение редких земель достигается кислотными методами (□95-98%). При этом цирконий - практически не извлекается: при азотнокислотном вскрытии его извлечение не превышало 1,2%; при серноазотнокислотном - 10-12%. При осаждении редких земель из реэкстрактов в виде гидроксида аммиаком, возможно получение конечного редкоземельного продукта, содержащего примерно 65% TR_2O_3 при содержании железа ~17%. При оксалатном осаждении продукт содержит 89,7% TR_2O_3 . Содержание железа на уровне 0,5%.

Для проведения технологического картирования по разведочным и специальным технологическим скважинам участка детализации Азовского месторождения было отобрано и проанализировано 50 минералого-технологических проб. Все пробы были обработаны по единой схеме обогащения. В результате последовательно получены: легкая фракция предварительного гравитационного обогащения, магнетитовая фракция магнитной сепарации (в очень слабом магнитном поле), амфиболовая фракция магнитной сепарации (в слабом магнитном поле), редкоземельный концентрат (в сильном магнитном поле), цирконовый и полевошпатовый концентраты (при гравитации немагнитной фракции). Предварительное обогащение технологических проб позволяет выделить из процесса обогащения легкую фракцию руды: от 15 до 55%. Она составляет безрудную, существенно полевошпатовую массу. При этом тяжелая фракция обогащается полезными компонентами от 1,5 до 4-5 раз относительно начального состава. В результате проведения корреляционного анализа установлены значимые линейные связи между минералогическим и химическим составом проб, с одной стороны, и показателями обогащения, с другой. Массовая доля полезных компонентов в легкой фракции зависит, во-первых, от их начального содержания в пробе, а, во-вторых, от массовой доли темноцветных и рудных минералов в пробе. Повышенное в сравнении со средним содержание наблюдается в пробах с невысоким начальным содержанием полевого шпата, а пониженная – при высоком содержании полевого шпата. Однако эта зависимость значительно отклоняется от линейной. Выход легкой фракции зависит от исходного содержания щелочного полевого шпата (щпш) в руде и составляет приблизительно 30-65% от начального содержания полевого шпата. Поскольку в минеральном составе 95% полевого шпата в агрегате с кварцем, то наблюдается значимая линейная связь с двуокисью кремния. Темноцветные породообразующие и акцессорные минералы в агрегатах с полевым шпатом дают значимые отрицательные связи с выходным продуктом, т.е. чем больше их в руде, тем ниже выход легкой фракции, выше потери полезных компонентов и содержания циркония.

Зависимость потери полезных компонентов с легкой фракцией носит обратный характер от их начального содержания в пробах, но она особенно сложна, поскольку сильно влияние оказывает полевой шпат: высокое его содержание (большой выход фракции) значительно повышает потери с легкой фракцией. Морфологические особенности редкоземельных минералов и циркона также оказывают влияние на этот показатель. При тонкой зернистости первичных рудных минералов и в случае их изменения под влиянием гипергенных процессов (например, в коре выветривания) потери растут.

Магнетитовый продукт выделяется в очень слабом магнитном поле. Его выход обусловлен начальным содержанием магнетита и колеблется в большинстве случаев в пределах 1-3%. В случае повышенного его содержания достигает 8-12%. В составе продукта доля магнетита колеблется в пределах 55-70%, а в случае его низкого начального содержания (0,4-0,6%) - снижается до 35-45%. Массовая доля полезных компонентов (цирконий и редкие земли) в магнетитовом продукте колеблется в интервале 0,1-2,67%. Аналогично рассмотренным выше корреляционным связям в легкой фракции, большая часть связей продукта магнитной сепарации проб полностью объясняется технологическими свойствами породообразующих и акцессорных минералов руд Азовского месторождения. Магнетит составляет зерна крупностью до 1 мм и пластинчатых включений в амфиболах. Сложность обогащения с помощью магнитной сепарацией заключается в наличии агрегатов с другими минералами. Из руды, которая измельчена до -0,315 мм, можно получить концентрат с 65% магнетита.

Поскольку окислы и гидроксиды железа (гематит, гетит и др.) развиты в виде тонких пластинок в породообразующих амфиболе и биотите и тонких пленок на рудных минералах, высокая значимая связь содержаний ($FeO+Fe_2O_3$) с выходом магнетитового продукта хорошо отражает результаты процесса минералообразования. Особенно много гидроксидов в пробах из коры выветривания рудного сиенита, где они замещают магнетит, гематит и сульфиды железа. Значимые обратные связи выхода магнетитового продукта с кремнеземом, щелочами, щелочным полевым шпатом объясняются их значительной массовой долей в большинстве проб и легким извлечением. Потери редких земель в магнетитовом продукте имеют слабую обратную зависимость, а потери циркония вообще не имеют значимой линейной связи от начального содержания. Выход продукта, то есть начальное содержание магнетита, связано обратной связью с потерями редких земель и прямой – с потерями циркония. Это значит, что высокое содержание магнетита повышает, а низкое - снижает потери циркония в магнетитовом продукте. Амфиболовый продукт получается в слабом магнитном поле. Выход его зависит от начального содержания темноцветных минералов, ильменита и гидроксидов железа и колеблется от 3 до 41%.

Комплексная интерпретация связей и последующий регрессионный анализ позволил установить, что распределение технологических свойств на месторождении определяется факторами природного минералообразования. Литологический фактор является решающим при определении технологических типов руд. Он находит свое выражение в избирательном развитии метасоматитов, которые по разному влияют на процесс обогащения. Так, например, альбитизация и калишпатизация, выраженные широким распространением в породах щелочного полевого шпата, характерны для лейкократовых и мезократовых сиенитов. Они не влияют на флотацию и легко удаляются при гравитации. Но при дроблении руды остаются агрегаты полевого шпата с другими минералами, что обуславливает присутствие его в тяжелой фракции и магнитных продуктах обогащения.

Для меланократовых сиенитов характерно широкое развитие биотитизации. Было установлено, что биотит составляет пластинчатые кристаллы и агрегаты

крупностью до 5 см в тесной ассоциации с породообразующими и другими минералами. В нем часто присутствуют включения тонких пластинчатых кристаллов ильменита и окислов железа, кристаллы циркона, ортита, бритолита, реликты пироксена и амфибола. В связи с этим во время магнитной сепарации распределяется по разным фракциям. Причем при содержании биотита в руде свыше 25% они не поддаются обогащению.

Высокая активность углекислоты в процессе формирования руд способствовала образованию большого количества первичных карбонатов, в том числе и редкоземельных. Они образуют фтор-фосфор-карбонатные псевдоморфозы, в основном, по бритолиту. Поскольку они развиты во всех технологических пробах в виде мелких (до 3 мм) призматических, таблитчатых кристаллов, то их невозможно распределить гравитационно-магнитными методами. Они присутствуют практически во всех фракциях. Именно с ними связаны потери редких земель.

Биотит находится в тесной ассоциации с породообразующими и рудными минералами. В нем часто присутствуют включения тонких пластинчатых кристаллов ильменита и окислов железа, кристаллы циркона, ортита, бритолита, реликты пироксена и амфибола. В связи с этим биотит во время магнитной сепарации распределяется по разным фракциям. Особенно сильно он влияет на обогащение шламов цирконием, на что указывает положительный коэффициент корреляции. Редкие земли при большом количестве биотита не переходят в шламы, а остаются вместе с ним в редкоземельном концентрате. На основании полученных связей составлены уравнения множественной регрессии, отражающие влияние литологического фактора на технологические показатели.

Магматический фактор определяет степень прогрева пород, характер рудоносных растворов и стадийность рудообразования. С ним, следовательно, связана комплексность минерального состава руд, степень идиоморфизма отдельных минералов, изоморфные и минеральные включения в минералах. Это наиболее сложный фактор. Точность прогнозирования выхода циркониевого концентрата по уравнению множественной регрессии, отражающему влияние магматического фактора, составляет 95%. Для остальных показателей обогащения точность уравнений регрессии обеспечивает возможность прогнозирования выделения технологических типов руд.

Структурно-тектонический фактор обуславливает интенсивность оруденения, структурно-тектонические особенности руд и степень их дезинтеграции. Его влияние на технологический процесс выражается через окисленность руд, изменение их физических свойств, появление изменения в кристаллических решетках, связанных с деформационными напряжениями. Рыхлые породы зоны выветривания легко переизмельчаются и теряются в хвостах обогащения. Большая часть отрицательно влияющих на флотацию факторов является следствием интенсивности и длительности действия структурно-тектонического фактора. Благодаря этому зоны трещиноватости, окисления и каолинизации пород встречаются на разных, в том числе и на больших глубинах. В этом плане, следствием проявления структурно-тектонического фактора можно рассматривать повышение в породах содержания гидроокислов железа и глинозема в породах. Анализируя корреляционные связи, можно составить уравнение влияния структурно-тектонического фактора на выход циркониевого концентрата (коэффициент линейной корреляции = 0,42).

Таким образом, можно сделать вывод, что лучшие показатели при обогащении будут достигаться при разделении руд Азовского месторождения по соотношению полевого шпата и темноцветных породообразующих минералов. По результатам минералогического анализа из 50 технологических проб были выделены разновидности сиенитов, различающиеся по соотношению породообразующих минералов:

лейкокатовые (20 проб), мезократовые (22 пробы) и меланократовые (8 проб). Пробы лейкокатовых сиенитов расположены преимущественно в верхней части рудной залежи. Среди темноцветных минералов в них преобладает амфибол, реже биотит. Оруденение в пробах лейкокатовых сиенитов является непостоянным. Массовая доля редких земель в пробах из верхов залежи колеблется в пределах 0,56-2,54%, в среднем по лейкокатовым сиенитам составляет 1,363%. Массовая доля диоксида циркония колеблется в пределах 0,17-2,54%. Пробы мезократовых сиенитов характерны для средней части залежи. Соотношение темноцветных минералов у них непостоянное. Преобладает в большинстве амфибол (0,5-36,8%, в среднем 23,1%). Биотит составляет первые проценты (в среднем 4,77%) при колебаниях 0,5 (пр.47) – 17,0%. Содержание магнетита в пробах мезократовых сиенитов небольшое: 0,4-4,2% при среднем 1,47%. Редкоземельное оруденение мезократовых сиенитов весьма непостоянно. Разброс массовой доли TR_2O_3 0,74-5,23%, при среднем 2,17%. Разброс массовой доли ZrO_2 0,27-7,8% при среднем 2,585%. Пробы меланократовых сиенитов расположены преимущественно в низах залежи. В них преобладают темноцветные и рудные минералы: массовая доля амфибола составляет 39,7-48,5% при среднем 42,4%, содержание биотита – 1,7-4,3% при среднем 2,5%, массовая доля магнетита – 1,2-9,1% при среднем 5,2%. Редкоземельное оруденение в меланократовых сиенитах ниже, чем в других и составляет 0,41-1,22% при среднем 0,80%. Цирконовое оруденение наивысшее – 1,53-7,8% ZrO_2 при среднем 4,11%.

Полученные в результате разделения по технологическим типам руды позволили улучшить показатели обогатимости (качество редкоземельного концентрата, извлечение редких земель) и позволили разделить их более детально по сортам. К рудам высшего сорта отнесены те пробы, которые позволяют получить содержание редких земель $\geq 15\%$ в концентрате при использовании гидрометаллургической технологии обогащения. Средняя массовая доля редких земель 18,98% с выходом 10,12% (2,96-21,02%), извлечением 79,2% (70,1-86,1%). Исходная массовая доля материала проб: средняя 2,426% при колебании 0,68-5,23%. К рудам этого же сорта отнесены те пробы, которые позволяют получить концентрат с массовой долей редких земель 10-15%. Они характеризуются средней массовой долей редких земель в концентрате 12,26% с выходом 8,44%, извлечением 73,7%. Первые два сорта могут быть совместно переработаны с получением концентрата с массовой долей редких земель 16,6% при выходе 9,45%, извлечением 77,6%. К рудам низшего сорта отнесены те пробы, которые позволяют получить концентрат с массовой долей редких земель $< 10\%$. Характеристика таких проб: средняя массовая доля редких земель в концентрате 7,18% с выходом 7,36%, извлечением 62,2%. К «забалансовым» отнесены пробы со средней массовой долей редких земель 0,383% и массовой долей в концентрате 3,74% при извлечении 56,2% и выходе 5,76%.

Цирконовый концентрат получается с помощью гравитационного обогащения немагнитного продукта. Выход концентрата зависит от начального содержания циркона в пробе. Наличие таких минералов, как флюорит, апатит, сфен, обедняет концентрат, но в технологическом процессе они могут быть изъяты. Массовая доля диоксида циркония по 50 пробам варьирует в границах 28,5%-63,2% и зависит в значительной мере от начального содержания. Однако, при наличии в пробах мелкого циркона, он переходит, в основном в шлам. Зависимости извлечения циркона от содержания темноцветных минералов в пробах не выявлено.

Таким образом, определяя различные природные факторы минералообразования и устанавливая уравнения их связи с технологическими показателями, выполняется картирование природных разновидностей руд, имеющих оптимальные показатели обогатимости.

Библиографический список

1. **Вершинин А.С.** Основы геолого-технологического картирования гипергенных никелевых руд // В кн. «Условия формирования кор выветривания и их минеральных месторождений». – М., 1983. – С. 108-113.
2. **Минералогия и геохимия редких и радиоактивных металлов** // В.Я.Терехов, Н.И.Егоров, И.М.Баюшкин, Д.А.Минеев. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 360 с.
3. **Соколова Ю.В. и др.** Физико-химическое обоснование процесса очистки азотнокислых циркониевых растворов от примесей и железа. *Металлургия редких металлов. Серия Порошковая металлургия.* – М., 1987.
4. **Стряпкина А.В. и др.** Об экстракции РЗЭ из сернокислых растворов. // *Комплексное использование минерального сырья.* – 1988. – №2.

© Когон Л.С., 2008