

УДК 622.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА И РАЗДЕЛИМОСТИ
МИНЕРАЛОВ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ С ЦЕЛЬЮ ОЦЕНКИ
ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ**

**Т. С. Юсупов¹, В. П. Исупов², А. Г. Владимиров^{1,3}, В. Е. Загорский⁴,
Е. А. Кириллова¹, Л. Г. Шумская¹, С. С. Шацкая², Н. З. Ляхов²**

¹*Институт геологии и минералогии СО РАН, E-mail: yusupov@igm.nsc.ru,
просп. Коптюга, 3, 630090, г. Новосибирск, Россия*

²*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, E-mail: isupov@solid.nsc.ru,
ул. Кутателадзе, 18, 6300128, г. Новосибирск, Россия*

³*Томский государственный университет, E-mail: Vladimir@igm.nsc.ru,
ул. Ленина, 36, 634050, г. Томск, Россия*

⁴*Институт геохимии СО РАН, E-mail: viczag@igc.irk.ru,
ул. Фаворского, 1а, 664033, г. Иркутск, Россия*

В связи с дефицитом литиевого сырья обоснована целесообразность изучения обогатимости и получения сподуменовых концентратов из техногенных руд, в частности хвостов обогащения Забайкальского горно-обогатительного комбината (ЗабГОК). Изучены минеральный, химический и гранулометрический составы сырья, а также делимость и извлекаемость сподумена, что является основой разработки технологии и схемы обогащения изучаемого вида техногенного месторождения.

Техногенное сырье, сподумен, оксид лития, делимость, обогатимость, электромагнитная сепарация, тяжелые жидкости

Литий находит широкое применение в различных областях индустрии. Кроме ядерной энергетики, военной техники и новых технологий получения электричества, он используется при изготовлении керамики, специального стекла и других материалов. Возрастающая потребность в литии и его соединениях (карбоната и гидроксида лития) для производства высокотехнологичной продукции (литийсодержащие материалы для химических источников тока и электрохимической энергетики) определяют необходимость создания устойчивой сырьевой базы [1, 2].

Главными источниками лития являются сподуменовые пегматиты [3, 4], рассолы (салары) и гидроминеральное сырье [4, 5]. В последние годы выполнен большой объем исследований по извлечению лития из жидких руд [6]. Однако, учитывая сложность технологии переработки жидких объектов и отсутствие в России благоприятных для освоения гидроминеральных источников лития и саларов, практическое значение сподуменовых руд не снизилось.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума СО РАН (интеграционный проект № 123) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 12-05-00718).

Россия занимает одно из первых мест в мире по запасам редкометалльных пегматитов, в которых сосредоточено свыше 8 млн т Li_2O : около 7 млн т на Кольском полуострове и 1 млн т в Саянах. Главный литийсодержащий минерал пегматитов сподумен $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ содержит 8.1 % Li_2O и на практике достаточно эффективно выделяется гравитационными и флотационными методами. Большинство месторождений расположено в труднодоступных для разработки районах, и подготовленных к эксплуатации объектов пока нет. В этой связи предметом специальных исследований становится техногенное сырье, которое все в большей мере рассматривается как реальный путь расширения сырьевой базы [7].

Перспективным литийсодержащим техногенным объектом являются хвосты обогащения руд Завитинского месторождения, образованные в результате их переработки на ЗабГОКе. Данные руды, несмотря на сравнительно невысокое содержание Li_2O (0.6 %), полностью обеспечивали потребности страны в литии, других предприятий по выпуску этого металла в СССР не было. На ЗабГОКе, кроме комплексной литиево-бериллиевой руды Завитинского месторождения, обогащались тантало-ниобиево-литиевые руды Этыкинского месторождения и карбонатные бериллиево-флюоритные руды Ермаковского месторождения [8]. Предприятие выпускало тантал-ниобиевый, сподуменовый, кварцевый и полевошпатовый концентраты по гравитационно-флотационной технологии.

За 30-летний период работы ЗабГОКа образовалось почти 20 млн т техногенного сырья, представленного каскадом из трех площадок в долине ключа Левый. Каждая из площадок ограничена с севера насыпью (плотиной) высотой 40 м. Общая площадь двух наиболее крупных хвостохранилищ составляет около 2 км². Большая часть нижнего и среднего хвостохранилища сильно заболочена и покрыта густыми зарослями ивы. Южная и западная части среднего хвостохранилища, напротив, подвержены ветровому воздействию с образованием песчаных барханов (рис. 1).



Рис. 1. Карта расположения техногенного месторождения

В 2013 г. отобрано 36 проб, представляющих собой мелкозернистую песчаную массу в основном кварц-полевошпатового состава. Глубина отбора варьировала от 0.3 до 2.5 м.

Химический анализ проб, выполненный методом атомной адсорбции на спектрометре фирмы Varian при погрешности $\pm 7\%$, показал, что содержание оксида лития в пробах варьирует в пределах 0.17–0.49 % при среднем значении 0.26 %. Исходя из величины отходов 20 млн т и среднего содержания Li_2O — 0.26 %, запасы лития в пересчете на его оксид составляют 52 000 т, что свидетельствует об инвестиционной привлекательности данного техногенного объекта.

Изучены минералого-химический состав и разделимость минералов как основы для оценки возможности получения концентратов, отвечающих по количеству Li_2O требованиям химической переработки на литиевые продукты. Минеральный состав сырья определялся рентгенофазовым анализом на дифрактометре Thermo Scientific ARL-Xtra, CuK_α -излучение, режим 40 кВ, 40 мА с привлечением базы данных PDF-4. Количественное определение содержания минералов определялось сравнением интенсивности рефлексов.

Как следует из дифрактограмм, основными минералами являются кварц, плагиоклаз, калиевый полевой шпат в количестве 15–25 %, со значительно меньшим содержанием представлены хлорит, мусковит, флюорит (1–5 %), отмечаются следы анкерита. Количество целевого минерала сподумена в исходном сырье 1–2 % (рис. 2).

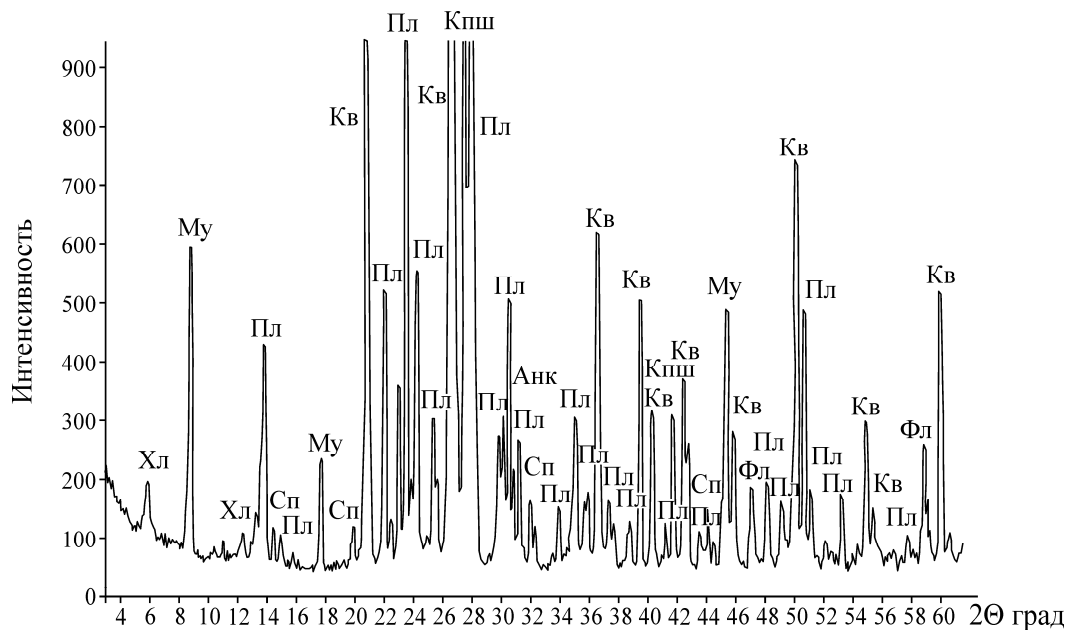


Рис. 2. Рентгенограмма исходной пробы: Кв — кварц; Пл — плагиоклаз; Кпш — калиевый полевой шпат; Сп — сподумен; Му — мусковит; Фл — флюорит; Хл — хлорит; Анк — анкерит

Данные силикатного анализа исходной пробы показывают хорошую корреляцию минерального и химического состава (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1. Состав исходной пробы

Содержание оксидов, %														
SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	BaO	SO_3	LiO	п.п.п.	Сумма
77.75	0.04	12.94	0.41	0.02	<0.1	0.36	4.69	2.55	0.10	<0.01	<0.03	0.26	0.80	99.95

п.п.п. — потери при прокаливании.

Для гранулометрического состава исходной общей пробы характерно преобладание фракции +0.15 мм, ее выход составляет 64.7 %, а продукта — 0.1 мм, характерного для флотационного процесса, значительно меньше 17.9 % (табл. 2).

Подобный состав свидетельствует о том, что данный продукт представляет собой в большей степени хвосты гравитационного тяжелосреднего обогащения и в меньшей мере флотационного. Можно ожидать, что основная часть фракции с крупностью менее 0.1 мм находится в нижней заболоченной части хвостохранилища, но преобладающая часть оксида лития, вероятно, сосредоточена в верхней и средней площадках.

ТАБЛИЦА 2. Ситовой состав исходной пробы

Крупность, мм	Выход класса, %
+ 0.25	27.3
0.25 + 0.15	37.3
-0.15 + 0.10	17.5
0.10 + 0	17.9
Итого	100

Наиболее представительные пробы массой 7–8 кг исследовались на разделимость по магнитным и плотностным свойствам минералов. Термин “разделимость” является минералогическим понятием, рассматривающим возможности дифференциации минеральных ассоциаций, в отличие от обогатительных методов, направленных на получение высококачественно-количественных показателей в обогатительных процессах.

Схема изучения разделимости представлена на рис. 3, магнитная сепарация выполнялась на приборе 138-БСЭ с напряженностью магнитного поля 1.2 Тл, а в качестве тяжелой жидкости использован трибромметан (бромформ) СНВr_3 с плотностью 2.89 г/см³.

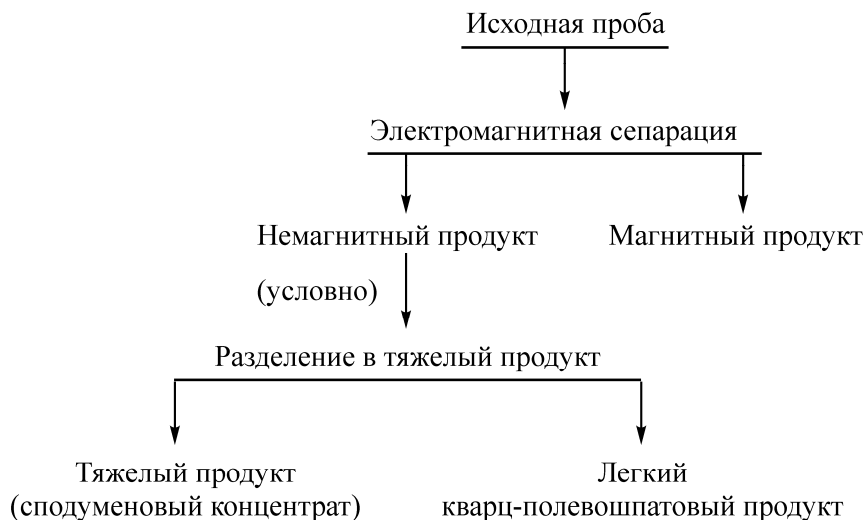


Рис. 3. Схема разделения хвостов обогащения для минералогического изучения

В табл. 3 приведены характеристики продуктов разделения проб, отобранных с верхнего и среднего каскадов хвостохранилища. Прежде всего следует отметить возможность выделения сподуменового концентрата с высоким содержанием Li_2O от 5.95 до 7.92 %, но извлечение оксида лития меньше ожидаемого и находится в пределах 55.1–63.9 %.

В реальных процессах обогащения приведенные содержания Li_2O будут несколько ниже. Так, в период работы ЗабГОКа при содержании Li_2O в исходной руде 0.6 % во флотоконцентрате этот показатель составлял 4.5–5.0 %, извлечение 60–65 %. При переходе к техногенному сырью с содержанием 0.26 % оксида лития указанные показатели естественно будут уступать вышеприведенным.

В электромагнитные фракции, состоящие из слюды, амфибола и кварц-полевошпатовой ассоциации, перешло от 7.4 до 13.9 % оксида лития. Выход этих продуктов небольшой 3.6–5.2 %, но содержание Li_2O в 2–3 раза выше, чем в исходных хвостах. Данные продукты заслуживают более тщательного минералогического и технологического изучения. При обос-

новании технологической схемы обогащения электромагнитные продукты следует включать в состав литиевого, прежде всего флотационного концентрата. При небольшом снижении содержания металла в концентрате извлечение Li_2O может, по нашим экспериментальным данным, возрасти до 64.8 – 73.3 % (см. табл. 3).

ТАБЛИЦА 3. Содержание Li_2O в продуктах разделения ЗХВ – Завитинские хвосты, %

Наименование пробы	Фракция	Выход фракции	Содержание Li_2O	Извлечение Li_2O
ЗХВ-3	Тяжелая неэлектромагнитная	2.0	6.94	60.0
	Электромагнитная	5.1	0.56	12.0
	Легкая неэлектромагнитная	92.9	0.070	28.0
	Исходная	100.0	0.23	
ЗХВ-9	Тяжелая неэлектромагнитная	2.8	6.60	59.4
	Электромагнитная	5.2	0.83	13.9
	Легкая неэлектромагнитная	92.0	0.09	26.7
	Исходная	100.0	0.31	
ЗХВ-11	Тяжелая неэлектромагнитная	1.9	5.95	55.1
	Электромагнитная	3.6	0.73	12.7
	Легкая неэлектромагнитная	94.5	0.07	32.2
	Исходная	100.0	0.205	
ЗХВ-16	Тяжелая неэлектромагнитная	3.3	7.67	63.9
	Электромагнитная	5.6	0.60	8.6
	Легкая неэлектромагнитная	91.1	0.12	27.5
	Исходная	100.0	0.396	
ЗХВ-19	Тяжелая неэлектромагнитная	2.5	7.92	57.4
	Электромагнитная	4.0	0.64	7.4
	Легкая неэлектромагнитная	93.5	0.13	35.2
	Исходная	100.0	0.345	

В легких фракциях, состоящих в основном из кварца и полевых шпатов, извлечение оксида лития находится в пределах 26.7–35.2%, а содержание составляет 0.07–0.13%. Выделение литиевых соединений из кварц-полевошпатовых продуктов представляет собой сложную технологическую задачу и вряд ли оправдано при переработке данных хвостов. Однако разделение кварц-полевошпатовой ассоциации с выделением отдельных продуктов представляет несомненный практический интерес и в дальнейшем заслуживает практической реализации [9].

Анализ гранулометрического состава сподуменовых концентратов (тяжелая неэлектромагнитная фракция) показывает, что преобладающим продуктом являются фракции +0.15 мм, выход которых в различных пробах находится в пределах 89.8–96.4% (табл. 4).

Фракции с размерами частиц +0.25 мм на 90% состоят из сподумена, с уменьшением крупности снижается содержания этого минерала. В составе продуктов, состоящих из частиц меньших размеров, резко возрастает участие слюд, которые представляют практический интерес при комплексном освоении продуктов хвостохранилища ЗабГОКа [10, 11].

ТАБЛИЦА 4. Гранулометрический состав тяжелой неэлектромагнитной фракции, %

Наименование пробы	Класс крупности, мм	Выход класса	Минеральный состав по микроскопическому анализу	
			сподумен	слюда
ЗХВ-3	+ 0.25	42.2	90	10
	– 0.25 + 0.15	49.8	70	30
	– 0.15 + 0.1	4.8	50	50
	– 0.1	3.2	30	70
		100		
ЗХВ-9	+ 0.25	31.8	90	10
	– 0.25 + 0.15	58.0	60 – 70	30
	– 0.15 + 0.1	5.6	50	50
	– 0.1	4.6	30	70
		100		
ЗХВ-11	+ 0.25	30.7	90	10
	– 0.25 + 0.15	62.8	70	30
	– 0.15 + 0.1	4.2	50	50
	– 0.1	2.3	30	70
		100		
ЗХВ-16	+ 0.25	52.5	90	10
	– 0.25 + 0.15	43.9	70	30
	– 0.15 + 0.1	2.1	50	50
	– 0.1	1.5	30	70
		100		
ЗХВ-19	+ 0.25	57.0	90	
	– 0.25 + 0.15	37.8	70	30
	– 0.15 + 0.1	3.0	50	50
	– 0.1	2.2	30	70
		100		

ВЫВОДЫ

Результаты минерального, химического и гранулометрического анализов, а также разделимости и извлекаемости минералов из техногенных руд — отходов первичной переработки ЗабГОКа показали принципиальную возможность обогащения данного сырья с получением концентратов, отвечающих требованиям гидрометаллургической переработки для производства карбоната и гидроксида лития.

Результаты экспериментов по разделимости минералов с выделением электромагнитной фракции, тяжелого и легкого неэлектромагнитных продуктов следует рассматривать в качестве ориентиров при разработке технологии обогащения данного вида сырья.

Кроме отходов обогащения, практический интерес представляет освоение еще не выработанных в свое время рудных тел и вскрышных пород, также содержащих значительные количества лития. Современные технологии рудоподготовки и обогащения позволяют успешно перерабатывать подобные объекты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Mohr S.H., Mudd G.M., Giurc D.** Lithium Resources and Production: Critical Assessment and Global Projections, Minerals, 2012, Vol. 2.
2. **Moores S.** Between a rock and a salt lake, Industrial Minerals, 2007, No. 477.
3. **Владимиров А. Г., Ляхов Н. З., Загорский В. Е. и др.** Литиевые месторождения сподуменовых пегматитов Сибири // Химия в интересах устойчивого развития. — 2012. — Т. 20. — № 1.
4. **Garrett D.** Handbook of lithium and natural calcium chloride: their deposits, processing, uses and properties, Elsevier Academic Press, 2004.
5. **Zheng M., Liu X.** Hydrochemistry of salt lakes of the Qinghai-Tibet Plateau, China, Aquatic Geochemistry, 2009, Vol. 15.
6. **Коцупало Н. П., Рябцев А. Д.** Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья. — Новосибирск: Изд-во “ГЕО”, 2008.
7. **Чантурия В. А.** Инновационные процессы в технологиях переработки труднообогатимого минерального сырья // Геология. — 2008. — № 6.
8. **Курков А. В., Котова В. М.** Современное состояние и основные направления развития процессов глубокой и комплексной переработки редкометалльного сырья // Горн. журн. — 2007. — № 2.
9. **Юсупов Т. С., Кириллова Е. А., Лебедев М. П.** Трибохимическая обработка кварц-полевошпатовых руд при флотационном разделении // ФТПРПИ. — 2013. — № 2.
10. **Вайсберг Л. А., Загоратский Л. П.** Основы оптимальной дезинтеграции минералов // ФТПРПИ. — 2003. — № 1.
11. **Бочаров В. А., Игнаткина В. А.** Технология обогащения полезных ископаемых. — М.: ИД “Руда и металлы”, 2007.

Поступила в редакцию 15/VIII 2014