

УДК 622.765, 544.7

**О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ,
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ СУЛЬФИДНЫХ РУД МЕТАЛЛОВ**

**Ю. Л. Михлин¹, С. А. Воробьев^{1,2}, С. В. Карасев¹, А. С. Романченко¹,
А. А. Карачаров¹, Е. С. Каменский¹, Е. А. Бурдакова²**

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, E-mail: yumikh@icct.ru,
Академгородок, 50, стр. 24, г. Красноярск, 660036, Россия*
²*Сибирский федеральный университет,
г. Красноярск, 660036, Россия*

Методами лазерного дифракционного анализа и динамического рассеяния света проведено сравнительное изучение высокодисперсных частиц, образующихся при измельчении свинцово-цинковой руды Горевского месторождения, медно-никелевых руд Норильского (богатой сульфидной и вкрапленной) и Кингашского месторождений, а также свинцового Горевского концентрата и медного и молибденового концентратов, выделенных из руды Сорского месторождения. Измерены дзета-потенциалы частиц в осветленном (коллоидном) растворе над осадком; методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии проанализирован состав поверхности руд и их тонких фракций. Наибольший выход частиц меньше 5 мкм (до 3 % об.) наблюдался для Кингашской руды, причем в отличие от других руд дзета-потенциал частиц был положительным при pH 9.5, а составы поверхности осадка и коллоидных частиц практически не различались. Сравнительно высокое содержание ультрадисперсных фракций установлено также для Горевской руды и Pb концентрата. Осветленные растворы содержат преимущественно агрегаты наночастиц, прежде всего минералов Si и Mg, с гидродинамическим диаметром 500–1200 нм, который мало изменяется во времени. Сульфидная компонента гидрозолей обогащена наночастицами минералов, более устойчивых к окислению (сфалерит, молибденит, пентландит, халькопирит), которые могут, в частности, переносить металлы в окружающей среде.

Руды цветных металлов, высокодисперсные частицы, коллоидные частицы, гранулометрический анализ, лазерная дифракция, динамическое рассеяние света, дзета-потенциал, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Показатели переработки минерального сырья, включающие стадии дробления и измельчения, флотационного и других процессов обогащения руд и далее металлургического передела зависят от крупности частиц, получаемых при дроблении и измельчении руд и технологических промпродуктов. Размеры частиц в области 30–100 мкм задаются необходимостью раскрытия и разделения различных минералов [1–4], а площадь поверхности определяет скорость выщелачивания в гидрометаллургии, в хвостах и отвалах и т. д. [5, 6]. Между тем, помимо частиц флотационной крупности, при измельчении неизбежно образуются частицы микронного и

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-14-00280).

субмикронного диапазона. Осаждаясь на более крупных частицах или оставаясь в пульпах в виде взвешенных или коллоидных частиц, они могут существенно влиять на межфазные взаимодействия. Например, ультрадисперсные оксигидроксиды железа модифицируют гидрофобность и флотуруемость сульфидных минералов, причем наиболее сильно они влияют на более окисленные шламовые частицы [7, 8]. Кроме того, растворенные (коллоидные) наночастицы минералов или вторичных соединений являются переносчиками металлов в окружающей среде и вносят значительный вклад в загрязнение природных вод [9–14].

Хотя негативное воздействие шламовых фракций (5–20 мкм) на флотацию хорошо известно [1–4, 7, 8], до сего времени выход, состав более тонких частиц минералов и их поведение в технологических и природных средах исследованы недостаточно [3]. Частично это объясняется трудностями гранулометрического анализа в широком диапазоне размеров [15, 16], включая нанометровый, что требует совместного применения набора различных методов. Ранее мы изучили поведение высокодисперсных минералов галенита и, частично, сфалерита в сравнении с измельченной Горевской рудой [16]. В настоящей работе сопоставлены гранулометрия и состав поверхности продуктов, образующихся при обычном измельчении в шаровой мельнице, ряда руд и сульфидных концентратов цветных металлов Сибирского региона. Для определения выхода тонких фракций использован лазерный дифракционный анализ; распределение по размерам, свойства и состав взвешенных и коллоидных микро- и субмикронных частиц в суспензиях изучены методами динамического рассеяния света, измерений дзета-потенциала и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Показано, что количество высокодисперсных частиц (единицы микрон и менее) достигает единиц и десятков килограмм на 1 т руды или концентрата, они обычно отличаются по составу и свойствам от основной массы сырья.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использованы пробы свинцово-цинковой руды Горевского месторождения (Pb 6.4, Zn 2.2, Fe 20, S 4.3, Si 18, Al 2.6, Ca 3.2, Mg 1.4, O 42 % мас.), содержащие в качестве основных минералов галенит PbS, пирротин Fe₇S₈, сфалерит ZnS, породообразующие минералы представлены кварцем, хлоритами, карбонатами. Богатая сульфидная руда Норильского района (Fe 35, Ni 3.2, Cu 4.4, S 24, SiO₂ 13, Al₂O₃ 3.6 % мас.) и вкрапленная руда (Fe 12, Ni 0.9, Cu 1.8, S 5.5, SiO₂ 32, Al₂O₃ 17 % мас.) включали пирротин, халькопирит (CuFeS₂), кубанит (CuFe₂S₃), пентландит ((Ni,Fe)₉S₈). Труднообогатимая руда Кингашского месторождения (MgO 37, SiO₂ 41, Al₂O₃ 4.5, Fe 12, Ni 0.6, Cu 0.3, S 1.0 % мас.) содержала 70–75 % серпентина (MgSi₂O₅(OH)₄), цветные металлы и железо в виде пентландита, халькопирита, пирротина, магнетита. В качестве примеров концентратов цветных металлов изучены полученные по стандартным флотационным технологиям свинцовый концентрат Горевского месторождения, медный КМФ-5 и молибденовый КМ-4 концентраты Сорского месторождения, содержащие в качестве основных минералов (около 65 %) галенит, халькопирит и молибденит соответственно.

Измельчение руд (мокрое и сухое) проводили в шаровой мельнице со стальными шарами (например, при мокром измельчении типичное массовое соотношение твердое–мелющие тела–вода было 1 : 0.4 : 9), продолжительность (в диапазоне 20–60 мин) подбирали для каждой руды так, чтобы обеспечить 80 % выход фракции – 74 мкм по данным ситового анализа. Для гранулометрического анализа измельченную руду (концентрат) диспергировали и перемешивали в деионизованной воде (Т : Ж = 1 : 10) в стеклянном стакане в течение примерно 5 мин перед измерениями методом лазерной дифракции. Для исследований тонких частиц методами динамического рассеяния, дзета-потенциала и другими суспензию отстаивали при комнатной температуре (22 ± 1 °С), пробы надосадочной жидкости через заданный промежуток времени отбирали пипеткой с глубины 1 см под поверхностью воды. Во всех системах рН суспензий кон-

тролировали, но не корректировали. Распределение частиц по размерам свыше 0.1 мкм определяли методом лазерной дифракции (ЛДА) с помощью анализатора Horiba LA-300. Размер взвешенных в воде частиц меньше 10 мкм и их дзета-потенциал измеряли методами динамического рассеяния света (ДРС) и лазерного доплеровского эффекта на спектрометре Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd). Дзета-потенциал измеряли в поликарбонатных ячейках с Pd электродами без добавления фонового электролита.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получены на спектрометре SPECS с полусферическим анализатором PNOIBOS 150 MCD 9 с использованием излучения Mg K α (1253.6 эВ) рентгеновской трубки с двойным анодом. Спектры обрабатывали с помощью программы CasaXPS, поверхностные концентрации определяли по интенсивности линий в обзорных спектрах с учетом эмпирических коэффициентов элементной чувствительности. Для анализа частиц в надосадочном золе 1–2 капли раствора высушивали на подложке высокоориентированного пирографита (ВОПГ), концентрации углерода в образцах не учитывали. Образцы охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа на приборе Hitachi TM 3000 и просвечивающей электронной микроскопии JEOL JEM-2100. Частицы в осветленной жидкости после высушивания на ВОПГ также изучали методом атомной силовой микроскопии в полуконтактной моде на мультимодовом микроскопе Solver P47 с 14 мм сканером (НТ-МДТ, Москва).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены полученные с помощью лазерного дифракционного анализа типичные распределения частиц по размерам для измельченных руд Горевского, Кингашского, Норильского месторождений, а также медного и молибденового концентратов Сорского ГОКа.

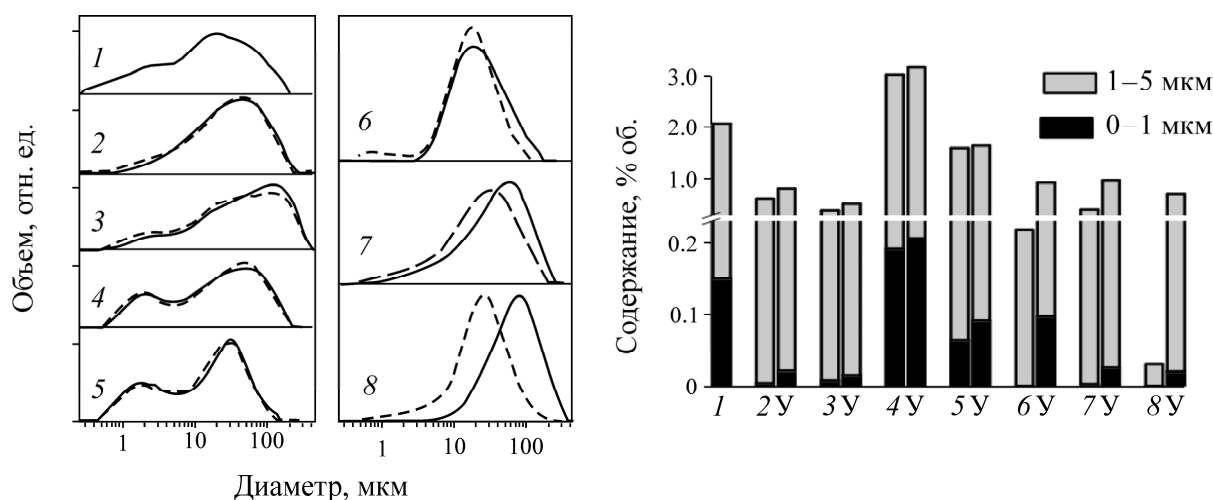


Рис. 1. Распределение по размерам частиц Горевской руды (1), Норильской богатой сульфидной (2) и вкрапленной (3) руд сухого измельчения, Кингашской руды сухого (4) и мокрого (5) измельчения, Горевского свинцового (6), Сорского медного (7) и молибденового (8) месторождений по данным анализа методом лазерной дифракции. Штриховыми линиями показаны распределения, полученные после 5 мин ультразвуковой обработки (У)

Распределения различаются для разных продуктов и зависят от способа, времени и других параметров измельчения, в частности показывают большую эффективность мокрого измельчения, чем сухого (на примере руды Кингашского месторождения). С точки зрения образования высокодисперсных частиц природа руды оказывает определяющее влияние, но имеются и общие закономерности. Наряду с основным максимумом распределения частиц флотационной

крупности, как правило, наблюдается максимум около 3–5 мкм и в ряде случаев слабее выраженный максимум около 1 мкм и менее. Объемная доля частиц менее 5 мкм наиболее высока для Кингашской руды, по-видимому, за счет серпентина и составляет 1.5–3% для разных условий измельчения, а частиц, меньших 1 мкм, достигает 0.2% об., что, условно считая удельный вес фракций одинаковым, соответствует 15–30 кг на 1 т руды и 2 кг/т. Для Горевской руды выход микронной фракции в несколько раз ниже, но субмикронных частиц — даже выше. Для обеих Норильских руд “хвост” распределения в область субмикронных размеров несколько меньше; сравнительно малы ультрадисперсные фракции у концентратов.

Ультразвуковая обработка свежеизмельченных руд слабо влияет на характер зависимостей, в большей степени в микро- и субмикронном диапазоне, т. е. агрегация частиц, включая налипание тонких на более крупные частицы, достаточно мала. Напротив, для концентратов эффект ультразвуковой обработки значителен. Смещение основного максимума распределения в сторону меньших размеров, наиболее сильное для молибденового концентрата, указывает на разделение под действием ультразвука агрегированных частиц молибденита флотационной крупности. Второй эффект, состоящий в увеличении числа ультрадисперсных частиц (менее 5 мкм), наибольший для свинцового концентрата, вероятно за счет отделения продуктов окисления от поверхности галенита. Кроме того, возможно частичное разрушение частиц минералов с хорошей спайностью (молибденита, галенита).

Далее были изучены размеры и дзета-потенциалы частиц, которые устойчивы в пульпе и сохраняются в осветленном растворе над осадком руды или концентрата. На рис. 2 приведены данные для времени отстаивания 40 мин. Максимальное число частиц имеет гидродинамический диаметр в диапазоне 500–1500 нм, а небольшая доля — около 5 мкм, при этом вклад последних относительно велик для Кингашской руды. Довольно широкое распределение по размерам наблюдается также у Горевской руды. Максимумы распределения для концентратов более узкие и смещены к меньшим размерам, причем в наибольшей степени для молибденового концентрата. По данным динамического рассеяния наночастицы (менее 100 нм) практически отсутствуют во всех системах.

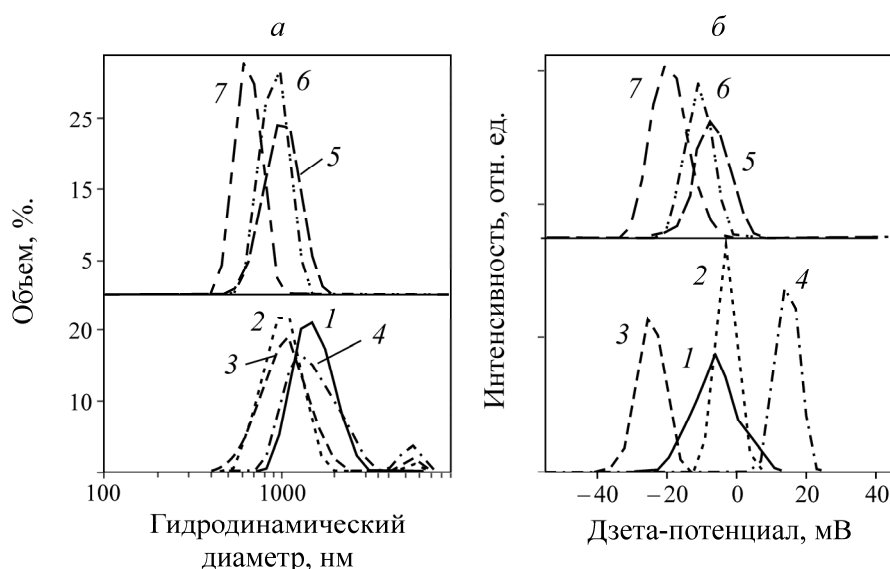


Рис. 2. Гидродинамический диаметр (а) и дзета-потенциал частиц (б) в надосадочной жидкости после диспергирования в воде (Т : Ж = 1 : 10) и 40 мин отстаивания Горевской (1, рН 6.5), Норильской богатой сульфидной (2, рН 4.6) и вкрапленной (3, рН 9.4), Кингашской (4, рН 9.4) руд, Горевского свинцового концентрата (5, рН 5.8), Сорского медного (6, рН 4.7) и молибденового концентратов (7, рН 8.5) при естественно создающихся рН

Максимумы распределения дзета-потенциала также обычно узкие, за исключением Горевской руды. Дзета-потенциалы высокодисперсных частиц руд с высоким содержанием серы (богатой Норильской и Горевской) имеют небольшое отрицательное значение при естественно формирующихся рН около 4.5 и 6.2 соответственно. Руды с высоким содержанием породообразующих минералов (алюмосиликатов, серпентина) — Норильская вкрапленная и Кингашская — создают слабощелочную среду суспензий (рН 9.4), однако дзета-потенциалы коллоидных частиц, достаточно большие по абсолютной величине, резко различаются: у Норильской руды потенциал отрицателен (-25 мВ), а у Кингашской — положителен ($+18$ мВ). Потенциалы частиц в концентратах отрицательны и по абсолютной величине растут в ряду свинцовый \leq медный $<$ молибденовый.

Изучение коллоидов после высушивания методами просвечивающей электронной микроскопии и сканирующей зондовой микроскопии (рис. 3) показывает, что большинство микронных частиц представляют собой сложные агрегаты частиц меньшего размера и часто разной химической природы. Аналогичные результаты получены в экспериментах с мономинеральными образцами сульфидных минералов, но гидродинамический диаметр коллоидных частиц был, как правило, меньше и находился в пределах 100–500 нм; изучение методами АСМ, ПЭМ и РФЭС показывает, что нанометровые частицы (10–100 нм) обычно ассоциированы друг с другом и продуктами собственного окисления.

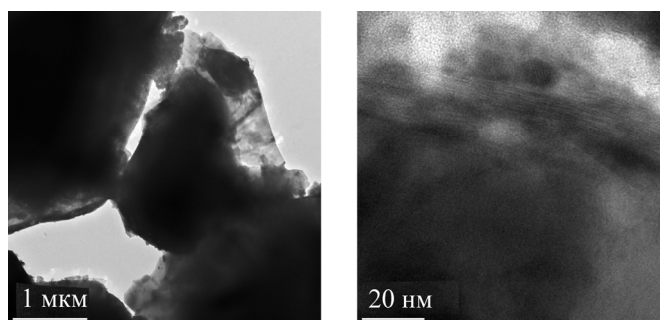


Рис. 3. Характерные микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии коллоидных частиц из Горевской свинцово-цинковой руды

Составы поверхности различных фракций руд и концентратов исследованы методом РФЭС. Детальное изложение спектроскопических результатов не входит в задачи данной публикации; некоторые обзорные спектры приведены на рис. 4.

Составы высокодисперсных твердых частиц в осветленном растворе значительно отличаются от среднего состава поверхности и общего содержания элементов в рудах и концентратах. Так, тонкие частицы в Горевской руде обогащены в несколько раз цинком, медью, кальцием и обеднены кремнием, железом и в меньшей степени свинцом; основная часть серы находится в виде сульфата, тогда как на поверхности руды (исходной и осадка суспензии) соотношение сульфидной и сульфатной форм превышает единицу. Натрий, хлор и, видимо, часть кальция находятся в растворе в ионной форме вследствие выщелачивания карбонатов и других минералов. Аналогичным образом ведет себя и свинцовый концентрат.

В коллоидной фракции богатой Норильской руды заметно возрастает содержание никеля, кальция, кремния; концентрации железа и серы остаются примерно на прежнем уровне, но теперь доминируют их окисленные формы (оксигидроксиды Fe(III) и сульфат-ионы), а поверхностная концентрация меди уменьшается. Для вкрапленной Норильской руды рост содержания кремния мал и появляется заметный сигнал меди. Практически не различаются составы по-

верхности осадка и коллоидных частиц Кингашской руды, в которые, помимо кислорода, основной вклад дают кремний, магний, а также алюминий (атомные отношения 1:1.4:0.2), а сигналы железа, кальция, меди, серы находятся на пределе обнаружения метода. Очевидно, состав и свойства поверхности всех фракций крупности определяются частицами серпентина. Коллоидные частицы над осадком молибденового концентрата состоят в основном из молибденита MoS_2 , а в случае медного концентрата сильно обогащены сфалеритом и обеднены железом.

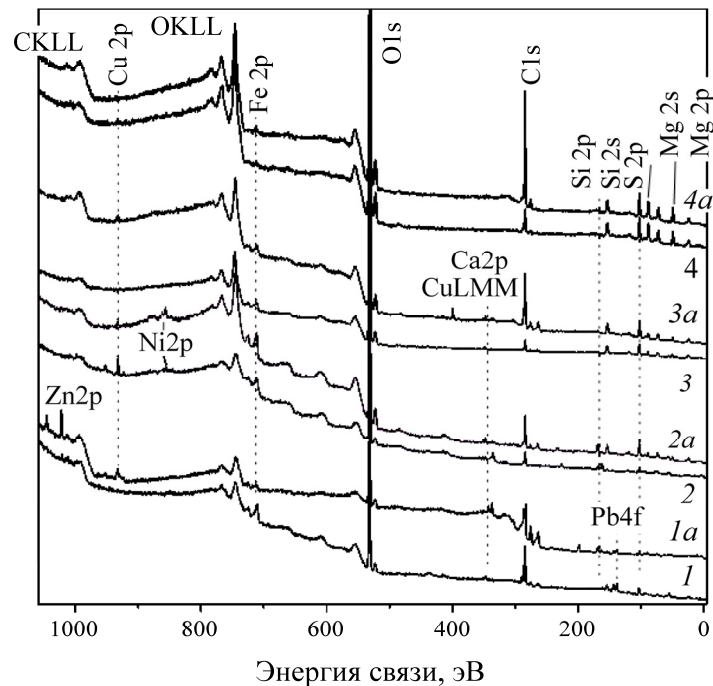


Рис. 4. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры измельченных Горевской (1, 1a), Норильской богатой сульфидной (2, 2a) и вкрапленной (3, 3a), Кингашской (4, 4a) руд и частиц в соответствующих осветленных суспензиях (1a – 4a) после 40 мин отстаивания

Таким образом, проведенные исследования показывают, что в результате измельчения руд выход сверхтонких частиц достигает единиц объемных процентов для частиц менее 5% и десятых долей процента для частиц менее 1 мкм, что отвечает десяткам килограммов и, как минимум, сотням граммов на 1 т руды соответственно. Это больше, чем типичные концентрации флотореагентов, и должно приниматься во внимание в процессах переработки минерального сырья, в том числе при решении экологических проблем. Ультрадисперсные частицы или осаждаются на поверхности минералов, изменяя их свойства, или остаются в пульпе, где могут, например, взаимодействовать с пузырьками воздуха при флотации, накапливаться в оборотных водах и попадать в окружающую среду вместе со сбросными водами, хвостами обогащения и т. д.

Результаты, включая данные РФЭС, полученные на сульфидных концентратах и мономинеральных фракциях, показывают также, что высокодисперсные сульфидные частицы окислены сильнее, чем частицы флотационной крупности. Агрегативная устойчивость сульфидных минералов, о которой можно судить по содержанию металлов и значениям дзета-потенциала частиц в золях, тем выше, чем более сульфид металла устойчив к окислению, и растет в ряду сфалерит, молибденит > пентландит > галенит, халькопирит > пирротин. Пока неясно, играют ли коллоидные сульфидные частицы заметную роль в процессах флотации и обогащения (напри-

мер, медь- и свинецсодержащие частицы могут, как и акватированные ионы этих металлов, активировать сфалерит, пирит и т. д.). С другой стороны, стабильные коллоиды металлов являются источником загрязнений техногенных и природных вод [9–11] и их необходимо улавливать в очистных сооружениях. В большинстве случаев состав коллоидных частиц, за исключением пирротинсодержащих Норильских руд, заметно обеднен железом, а также кремнием и алюминием.

Эти факты противоречат выводам австралийских исследователей, которые указывали, что именно оксигидроксиды железа, осаждающиеся на поверхности, снижают флотационное извлечение сульфидных минералов цветных металлов, особенно шламовых фракций [7, 8]. Видимо, эффект зависит не только от натира мелющих тел [7], но и от состава сырья и содержания легкооблизуемых форм железа в конкретных рудах. Следует отметить, что агрегативно устойчивые коллоидные частицы могут отличаться по составу и свойствам от таковых, осаждающихся на поверхности крупных частиц минералов, и обладать селективностью при иммобилизации на различных минеральных подложках. Кроме того, значения дзета-потенциала минералов, измеренные в минеральных суспензиях, нельзя считать надежными, поскольку неясно, относятся ли они к частицам флотационной крупности или более тонким взвешенным и коллоидным частицам, которые отличаются природой, составом поверхности и т. д. Обращает на себя внимание положительный, в отличие от других систем, дзета-потенциал коллоидных частиц медно-никелевой Кингашской руды, что обусловлено высоким содержанием серпентина. Положительный заряд, наряду с большим выходом высокодисперсных частиц, может быть причиной плохой обогатимости данной руды, хотя механизм явления не вполне понятен. Эти вопросы требуют дальнейшего изучения.

ВЫВОДЫ

Сравнение высокодисперсных продуктов измельчения различных руд показало весьма высокий выход частиц меньше 5 мкм, достигающий, в частности, 3 % об. для Кингашской руды и 1–2 % об. для Горевской руды и Рb концентрата. Выход субмикронных частиц составляет от сотых долей до 0.1–0.2 % об. для разных продуктов. Общим для всех руд является наличие второго максимума распределения частиц в области 1–5 мкм, который для концентратов выражен значительно слабее.

Осветленные растворы, получаемые при отстаивании пульпы, содержат преимущественно агрегаты минеральных наночастиц с гидродинамическим диаметром 500–1200 нм, который мало изменяется в ходе коагуляции. Дзета-потенциалы частиц в осветленном (коллоидном) растворе над осадком отрицательны; лишь дзета-потенциал частиц Кингашской руды положителен даже при рН 9.5. С помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии показано, что поверхности руд и их тонких фракций обогащены минералами породы, содержащими магний и кремний. Гидрозоли включают также наночастицы сульфидных минералов, более устойчивых к окислению (сфалерит, молибденит и другие).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Trahar W. J.** A rational interpretation of the role of particle size in flotation, *Int. J. Miner. Process*, 1981, Vol. 8. — P. 289–327.
2. **Feng D., Aldrich C.** Effect of particle size on flotation performance of complex sulphide ores, *Miner. Eng.*, 1999, Vol. 12. — P. 721–731.
3. **Johnson N. W.** Liberated 0–10 μm particles from sulphide ores, their production and separation — Recent developments and future needs, *Miner. Eng.*, 2006, Vol. 19. — P. 666–674.

4. **Абрамов А. А.** Флотационные методы обогащения. — М.: Горная книга, 2008. — 710 с.
5. **Калинников В. Т., Макаров В. Н., Мазухина С. И., Макаров Д. В., Маслобоев В. А.** Исследование гипергенных процессов в хвостах обогащения сульфидных медно-никелевых руд // Химия в интересах устойчивого развития. — 2005. — Т. 13. — С. 515–519.
6. **Wang C., Harbottle D., Liu Q., and Xu. Z.** Current state of fine mineral tailings treatment: A critical review on theory and practice, *Miner. Eng.*, 2014, Vol. 58 — С. 113–131.
7. **Bandini P., Prestidge C. A., and Ralston J.** Colloidal iron oxide slime coatings and galena particle flotation, *Miner. Eng.*, 2001, Vol. 14. — P. 487–497.
8. **Peng Y., Grano S.** Dissolution of fine and intermediate sized galena particles and their interactions with iron hydroxide colloids, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2010, Vol. 347. — С. 127–131.
9. **Hudson-Edwards K. A.** Sources, mineralogy, chemistry and fate of heavy metal-bearing particles in mining-affected rivers systems, *Mineral. Mag.*, 2003, Vol. 67. — P. 205–217.
10. **Hochella M. F. Jr., Lower S. K., Maurice P. A., Penn R. L., Sahai N., Sparks D. L., and Twining B. S.** Nanominerals, mineral nanoparticles, and earth systems, *Science* 319 (2008). — P. 1631–1635.
11. **Plathe K. L., von der Kammer F., Hassellöv M., Moore J. N., Murayama M., Hofmann T., and Hochella M. F. Jr.** The role of nanominerals and mineral nanoparticles in the transport of toxic trace metals: Field-flow fractionation and analytical TEM analyses after nanoparticle isolation and density separation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 102 (2013). DOI: 10.1016/j.gca., 2012, 10.029. — P. 213–225.
12. **Weber F.-A., Voegelin A., Kaegi R., and Kretzschmar R.** Contaminant mobilization by metallic copper and metal sulphide colloids in flooded soil, *Nature Geosci.*, 2009, Vol. 2. — P. 267–271.
13. **Wang, Y.** Nanogeochemistry: nanostructures, emergent properties and their control on geochemical reactions and mass transfers, *Chem. Geol.*, 2014, Vol. 378–379. — P. 1–23.
14. **Garner K. L., Keller A. A.** Emerging patterns for engineered nanomaterials in the environment: a review of fate and toxicity studies, *J. Nanopart. Res.*, 2014, Vol. 16. — P. 2503–2526.
15. **Zirkler D., Lang F., and Kaupenjohann M.** “Lost in filtration” — the separation of soil colloids from larger particles, *Colloids Surf. A*, 2012, Vol. 399. — P. 35–40.
16. **Mikhlin Yu., Vorobyev S., Romanchenko A., Karasev S., Karacharov A., and Zharkov S.** Ultrafine particles derived from mineral processing: a case study of the Pb–Zn sulfide ore with emphasis on lead-bearing colloids, *Chemosphere*, 2016, Vol. 147. — P. 60–66.

Поступила в редакцию 15V 2016