

## ЛИТЕРАТУРА

1. Быч А.Ф., Шварцберг В.П., Батырев А.И. Марганцевое оруденение в вулканогенно-осадочных толщах позднего докембрия и раннего палеозоя Кузнецкого Алатау // Марганцевое рудообразование на территории СССР. М.: 1984. С. 74-78.
2. Минералы. Справочник / Под ред. Ф.В.Чухрова. М.: Наука. Т.2. Вып. 3. 675 с.
3. Исследование возможности использования железо-марганцевых руд Кайгадатского месторождения для плавки ферросплавов / Н.В.Толстогузов, Г.И.Сальников, В.М.Минаев и др. // Марганцевое рудообразование на территории СССР. М.: 1984. С. 276-278.
4. Толстогузов Н.В. Использование карбонатных и бедных железо-марганцевых руд восточных районов для производства ферросплавов // Марганцевое рудообразование на территории СССР. М.: 1984. С. 271-275.
5. Борискин В.П., Сидоренко Г.А. Достижения и направления развития технологической минералогии в ВИМСе // Минеральное сырье. М.: ВИМС. 1997. № 1. С. 181-189.
6. Остроумов Г.А., Сидоренко Г.А., Борискин В.П. Определение объемов и сроков минералогических исследований в процессе технологических испытаний руд // Применение технологической минералогии для повышения эффективности использования минерального сырья. М.6 1987. С.57-61
7. Борискин В.П., Кузьмин В.И., Вейс Б.Т. Роль минералогических исследований в разработке безотходных или малоотходных технологических схем // Минералогический журнал. 1993. Т.15. Вып. 6. С. 15-22.

## МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА НЕРУДНОГО СЫРЬЯ: ПРОГНОЗ ОБОГАТИМОСТИ И КАЧЕСТВА ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ

*Лыгина Т.З., Корнилов А.В.*

ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г. Казань

Достижения в области освоения нерудного минерального сырья практически всегда основаны на комплексном его изучении с применением минералогических и технологических методов. В итоге устанавливается необходимая информация по вещественному составу, текстурно-структурному строению, физическим и химическим свойствам, возможным способам переработки и создания новых материалов не только для исходного минерального сырья, но и промежуточных и конечных продуктов его переработки. При этом для получения информации могут быть применены как современные методы исследований, так и известные (старые), поскольку возможности последних еще не исчерпаны и в ряде случаев они дают более глубокие и значимые сведения о полезном ископаемом.

«ЦНИИГеолнеруд» располагает значительным опытом практического применения методов технологической минералогии при изучении объектов нерудных полезных ископаемых.

Для некоторых видов сырья (например, керамзитовых и кирпичных глин) получать полную и всестороннюю информацию с прогнозированием и разработкой технологических схем переработки и возможности получения соответствующих образцов товарной продукции можно с применением комплекса современных минералогических методов (рентгеноструктурного анализа, оптико-люминесцентного изучения, ЯГР и ИК-спектроскопии, ЭПР, химического, термического и дифференциального термомагнитного анализов и др.).

Для других полезных ископаемых, например асбестов, слюд, графитов, установление возможности их использования в определенном направлении можно ограничить одними технологическими методами испытаний. Однако в этом случае, хотя и будут получены изделия, отвечающие требованиям стандартов, исходное сырье не будет детально изучено с точки зрения минералогии, не будут раскрыты фазовые превращения и т.д.

При определении полезных свойств основного и сопутствующих минералов нерудного полиминерального сырья возникает необходимость и в применении комплекса минералогических и технологических методов изучения. Следует помнить, что реальную информацию о полезности какого-либо минерала или минерального сырья можно получить только на основании его изучения совместно минералогическими и технологическими методами. К такому изучению полезного ископаемого целесообразно приступать на самых ранних стадиях геологоразведочного процесса [1, 2]. Во всех случаях результаты аналитических исследований должны иметь практическое значение и способствовать разработке эффективной технологии переработки нерудного сырья и получению из него полезной продукции.

В качестве примера эффективного применения комплекса аналитических методов исследования нерудного сырья можно привести результаты оценки качества мелкозернистой слюды (мусковита), находящейся в поверхностных отвалах 25-ти летнего возраста ГОКа «Карелслюда», и слюды, находящейся в недрах.

Электроннографическим способом было установлено, что оба мусковита относятся к диоктаэдрической слюде – мусковиту политипной модификации 2M<sub>1</sub>. При этом мусковит из отвала характеризуется средне-высокой степенью совершенства кристаллической структуры, мусковит из забоя – высокой.

С использованием электронной микроскопии была изучена форма кристаллов: у образцов слюды из отвалов преимущественно изометричная с волнистыми неровными краями, у образцов из забоя – удлиненная, игольчатая.

В структуре мусковита по данным мессбауэровской спектроскопии отмечено примерно одинаковое содержание двухвалентного и трехвалентного железа (соответственно 64 и 36 % для образцов из отвала и 74 и 26 % для образцов из забоя).

При нагревании у мусковитов происходят структурные внутренние изменения. Образцы имеют близкие термовесовые характеристики. Однако потеря массы у мусковита из отвала начинается на 70° раньше, чем у мусковита из забоя. Это свидетельствует о наличии более прочных связей группы  $\text{OH}^-$  у последнего.

Изучение химического состава мусковитов показало на существенное различие у них только по содержанию  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{FeO}$ . Например, количество  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  для мусковита из отвала составляет 4.87%, что в 1,9 раза больше, чем у мусковита из забоя.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что качество слюд, пролежавших в отвалах 25 и больше лет, незначительно изменилось по сравнению со свежедобытыми слюдами и поэтому они могут применяться в равных условиях.

При изучении мелкозернистой слюды Кубань-Кольчубинского месторождения на Северном Кавказе данные рентгенографического анализа показали, что она представлена смесью двух минеральных разновидностей: мусковита (К-слюды) и парагонита (Na-слюды). Такой состав является нетрадиционным для мелкозернистых слюд России. Дальнейшие исследования позволили определить содержание обеих разновидностей: мусковита – 29,8%, парагонита – 3,9%. В отечественной практике такое количество парагонита в составе пород, насколько известно, отмечено впервые. Парагонит вместе с мусковитом хорошо извлекается в концентрат, который отвечает требованиям ГОСТа на промышленные типы слюд – «Слюда дробленая» и «Слюда молотая».

При поисковых работах в Оренбургской области в процессе изучения слюдосодержащих каолинов Саздинского месторождения впервые среди элювиальных каолинов методом рентгенографического анализа выявлен монтмориллонит. Цвет монтмориллонита – белый. Он может быть использован как адсорбент и в производстве керамических изделий [2].

В основе комплексного обогащения волластонитовых и спекуляритовых руд, кварцитов и титан-циркониевых песков, проведенного в ЦНИИГеолнеруд, также преобладали минералого-технологические аспекты. При подборе способов пробоподготовки и обогащения использовались следующие характеристики: удельный вес, твердость, морфологические свойства, блеск, магнитные, электрические свойства, способность менять свойства под влиянием термохимических воздействий, а также структурно-текстурные.

Минералого-петрографическое исследование проб волластонитовых руд Окуневского месторождения (Восточный Саян) показало, что они представлены пироксен-волластонитовыми роговиками (скарноидами). В целом в пробе доминируют: кальцит и волластонит. Содержание волластонита варьирует от 20-25% до 60-65%. В виде включений в волластоните находится диопсид. Кварц представлен в виде мозаичной микро-, мелкозернистой массы.

Комбинирование поэтапного дробления (на щековой дробилке с зазором 16 и 1 мм), термической обработки (при температуре 900°С), электромагнитной сепарации (двукратное обогащение) и пневмокласификации позволило получить концентрат волластонита с содержанием полезного компонента 94-97% и относительным удлинением 1:12. По качественным характеристикам концентрат не уступает лучшим маркам волластонитовых концентратов, поставляемым на мировой рынок.

Исследование обогатимости спекуляритового сырья месторождения Рудный Лог Республики Алтай проводилось в первую очередь методами минералого-петрографического и химического анализов.

Кварц-гематитовая порода характеризуется плотной слаботрещиноватой текстурой, в ней преобладает мелкозернистая масса, представляющая собой смесь двух морфологических модификаций гематита: тонкой колломорфной и чешуйчатой – спекулярита. Количественные соотношения колломорфного гематита и спекулярита варьируются от 1 : 1 до 1 : 3. Содержание данной минеральной составляющей – 50-75%.

В результате проведенных экспериментальных работ по разделению минеральных составляющих, включающих методы дробления, самоизмельчения на шаровых и планетарных мельницах и др., был получен концентрат спекулярита, соответствующий по своим характеристикам первому сорту.

Титан-циркониевые пески Бешпагирского месторождения (ЮФО) можно отнести к полиминеральному сырью. В качестве полезных компонентов можно выделить циркон, титановые минералы, а также в ряде случаев магнетит, ставролит и др. Кроме того, обогащенный кварцевый песок, полученный при выделении концентратов минералов можно использовать в строительной промышленности.

Технологическая схема обогащения титан-циркониевых песков включает в себя комплекс обогатительных мероприятий и позволяет получить в качестве промпродуктов различные виды сырья (рис. 1).



**Рис.1. Технологическая схема комплексной переработки титан-циркониевых песков**

После предварительного фракционирования песков фракция, содержащая рудную часть, направляется на магнитный сепаратор. При этом получается концентрат магнетита, который можно использовать в качестве сырья для производства электродов для целей военно-промышленного комплекса и для лакокрасочной промышленности для получения черных и серых пигментов.

В результате электромагнитной переработки немагнитной фракции выделяется электромагнитная фракция, в которой содержание железоксидных минералов (оксидов и гидроксидов железа) достигает 35-40%. После дополнительной переработки по стандартной схеме получают железоксидные пигменты, являющиеся сырьем для получения красителей красно-коричневых цветов.

При помощи гравитационных концентраторов неэлектромагнитная фракция разделяется на тяжелую и легкую фракцию. Тяжелая фракция состоит из различных рудных минералов. Дополнительная технологическая переработка, включающая в себя электромагнитную сепарацию и гравитационное обогащение, позволяет получить концентраты железоксидных и титановых минералов, циркон и др.

Минералого-петрографическое исследование кварцитов Синегорского месторождения (Приморье) показало, что порода имеет в основном массивную текстуру. Кварц является основным минералом (98-100%).

Характерной особенностью зерен кварца является присутствие (0,2-0,5%) в нем мельчайших включений иголок силлиманита. Помимо силлиманита в кварце широко распространены очень мелкие газово-жидкие включения (ГЖВ). Визуально общее количество ГЖВ не превышает сотых долей % массы кварца. Содержание мусковита в пробах составляет <1%. Из вторичных минералов помимо мусковита присутствует клиноцоизит.

При разработке технологии обогащения были использованы методы магнитной, электромагнитной сепараций и солянокислотной обработки. Получен концентрат, отвечающий марке стекла ОВС-020-В.

Минералы примеси, входящие в состав кварцевого концентрата в значительной степени определяют принципиальную возможность и эффективность использования того или иного метода их извлечения. Структурные примеси в кварце методами обогащения не извлекаются и поэтому их количественная оценка позволяет устанавливать предельную чистоту сырья.

В кристаллической структуре кварца наблюдается значительное число дефектов, связанных с изоморфными примесями, вакансиями кремния и кислорода, междоузельными атомами и другими

несовершенствами строения минерала. Методом ЭПР (рис. 2) установлены изоморфные формы ионов Al и Ge в структуре кварца, позволяющие определить предел обогатимости кварцевого сырья по данным элементам.

Исследованиями установлено, что механическая активация в различных аппаратах (виброизмельчителе, электромассклассификаторе и шаровой мельнице) легкоплавкого глинистого сырья заметно улучшает его спекаемость, вследствие чего увеличиваются (в 1,3–2,2 раза) прочностные характеристики керамического материала [3]. Одним из основных минералов глинистых пород является монтмориллонит. Ионы железа играют активную роль в кристаллохимической структуре монтмориллонита и могут служить чувствительным индикатором изменений структурно-энергетического состояния силикатных слоев.

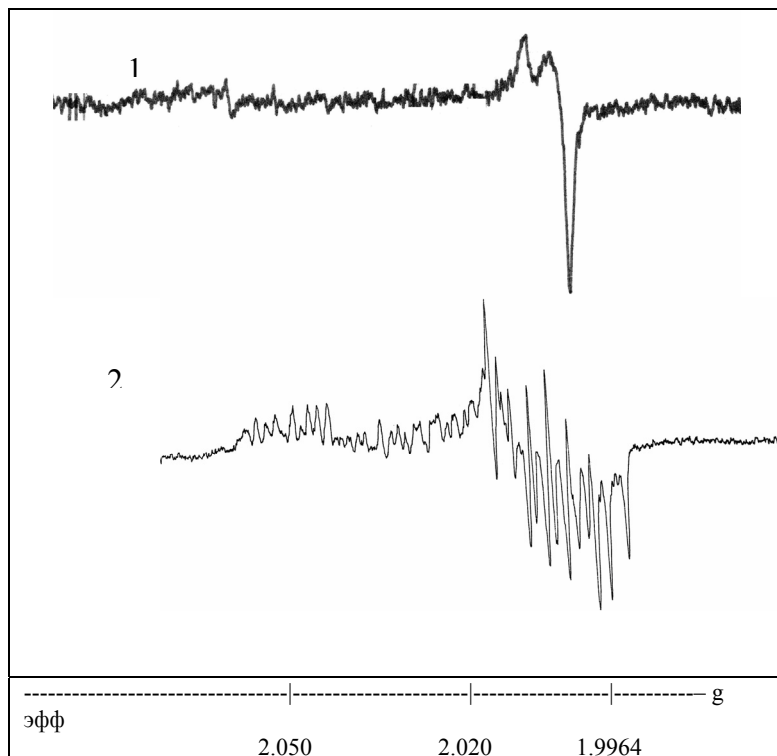


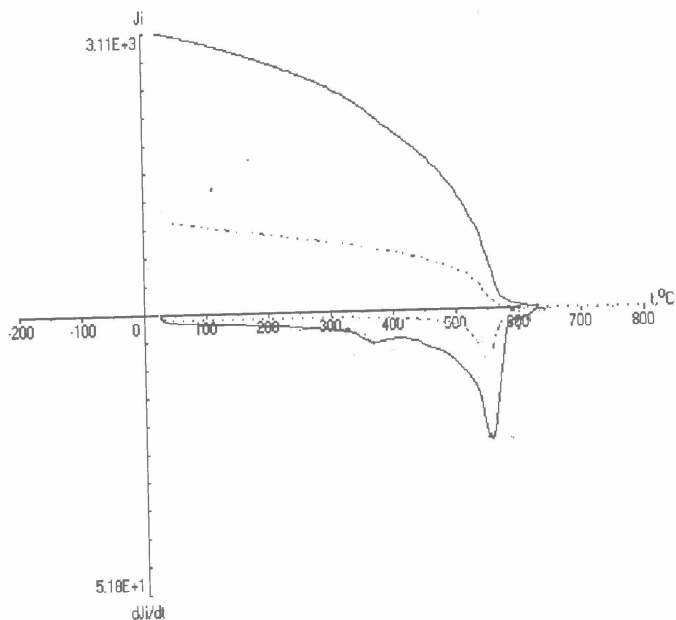
Рис. 2. Спектры ЭПР  $Ge^{3+}$  (1),  $Al^{3+}$  (2) – центров в кварце. Частота 9370 МГц, T= 300K (1) и 77K (2).

В результате механоактивации глинистого сырья происходит “переход” части ионов  $Fe^{3+}$  из менее искаженной позиции П1 (где в ближайшем их окружении находятся изовалентные катионы) в более искаженную позицию П2 (где ионы  $Fe^{3+}$  соседствуют с гетеровалентными катионами и вакантными октаэдрическими позициями). Для активированной в течение 30 мин глины разновидности 3б содержание ионов  $Fe^{3+}$  в позиции П2 превышало их содержание в позиции П1. В этом случае образцы оказались в 2,2 раза прочнее образцов из исходного сырья.

“Переход” части ионов  $Fe^{3+}$  из позиции П1 в позицию П2 обуславливает увеличение степени искажения октаэдрических полиэдров. Поэтому отношение П2/П1 может служить характеристикой степени нарушения межслоевых связей в структуре монтмориллонита. С увеличением времени активации это отношение возрастает, свидетельствуя о глубине нарушения межслоевых связей по всему объему минерала. Это, в свою очередь, приводит к увеличению дефектности структуры образца за счет образования поверхностно-активных кристаллов с частично нескомпенсированными связями. Активность последних, по-видимому, и обеспечивает повышение прочности изделий.

Таким образом, при механоактивации глинистого сырья происходит “переход” ионов  $Fe^{3+}$  в структуре монтмориллонитового компонента в более искаженные позиции П2, т.е. в позиции, окруженные гетеровалентными катионами и вакантными октаэдрическими комплексами, что влечет за собой упрочнение обожженных образцов. Следует также отметить, что для двух исходных образцов, не подвергнутых активации, конечный продукт получается с большей прочностью для того из них, у которого отношение П2/П1 оказывается большим. Следовательно, по заселенности позиций П2 и П1 ионами  $Fe^{3+}$  можно прогнозировать прочностные свойства изделий.

Для уточнения фазового состава сырья в процессе переработки может быть использован метод дифференциального термомагнитного анализа. Данным методом исследован состав ферромагнитной фракции серпентинитовой породы: это гематит и магнетит (различной размерности). Общее содержание железа составляет 1,7%. После обработки в электромассклассификаторе в породе дополнительно обнаружен минерал магнетит, что является следствием частичного окисления магнетита. Об этом свидетельствуют два фактора: увеличение почти в 3 раза намагниченности и наличие на кривой пика при температуре  $\sim 370^{\circ}C$  (рис. 3). Полученные сведения свидетельствуют о структурных изменениях серпентинита, произошедших вследствие обработки.



**Рис. 3. Кривые термомагнитного анализа обработанного серпентинита (— первичный нагрев, --- вторичный нагрев)**

В ЦНИИгеолнеруд разработана экспрессная диагностика бентонитового сырья, позволяющая прогнозировать направления его использования и осуществлять выбор режимов модифицирования на основе комплекса основных и дополнительных минералого-технологических критериев качества бентонитов: (содержание ММ, состав обменных катионов, особенности структуры ММ, обменная емкость, число глинистости, обменная способность, число силикатных слоев в кристаллите, величина активной поверхности)[4].

Показано, что оптимальным способом переработки щелочноземельных глин является механохимическая активация в энергонапряженном режиме. С помощью комплекса минералого-аналитических методов установлено, что эффективность механоактивационного воздействия зависит от содержания и количества коагуляционной водной фазы в межслоевых промежутках микрочастиц и адсорбированной воды в микропорах монтмориллонита.

Разработана технология получения высококачественных глинопорошков из щелочноземельных бентонитов для буровых растворов. Глинопорошок из низкосортного щелочноземельного бентонита имеет высокие технологические параметры и выход бурового раствора  $20 \text{ м}^3/\text{т}$ .

Свойствами бентонитов можно управлять, направленно изменяя их, как в сторону гидрофильных свойств, так и в сторону гидрофобизации. Разработана технология получения лиофильных гидрофобных бентонитов (бентонов) на основе внедрения органических веществ в предварительно переведенный в Na-структурную модификацию щелочноземельный бентонит. Полученные бентоны приобретают новые ценные свойства: легко набухают в органических средах, образуя тиксотропные гели; в виде активных наполнителей связываются с полимерными материалами; легко перерабатываются в изделия и могут быть пригодны для использования в качестве универсальных структурообразователей (в лаках, красках, масляных средах), наполнителей (в пластмассах и резинах) и связующих (в безводных смесях) и т.д.

Для изучения структурных изменений, прошедших в результате аминирования в глине были использованы данные Фурье – ИК спектроскопии и методов термического анализа (ТГ, ДСК).

Методом ИК-спектроскопии установлено наличие в структуре монтмориллонита молекул модификатора (рис. 4). Результаты термического метода подтверждают предположение о том, что при модифицировании происходит вытеснение из межслоевого промежутка гидратно-ионных слоев воды органическими катионами.

На основе параметров (обменной емкости – ОЕ, числа глинистости –  $\text{Ч}_{\text{гл}}$  и содержания монтмориллонитового компонента – МК), определенных разработанными в ЦНИИгеолнеруд способами оценки качества, выделено семь разновидностей глинистого сырья, используемого для изготовления стеновых керамических материалов. Монтмориллонит – гидрослюдистая глина подразделяется на разновидности 3а, 3б, 4а, 4б и 5а, гидрослюдистая – на 5б и 6а [5]. Определение разновидности позволяет дать прогноз качества сырья и готовой продукции, получаемой методом пластического формования.

Определение разновидности керамзитового сырья и прогноз вспучиваемости керамзита производят по величине обменной ёмкости с учётом содержания монтмориллонитового компонента. Обе величины численно должны быть близкими (табл.). При прогнозе качества могут быть учтены и дополнительные параметры, характеризующие глинистое сырье (цвет глинистой суспензии с красителем метиленовым голубым, коэффициент «К», содержание карбонатов). Если цвет суспензии голубой или синий, а величина коэффициента  $\geq 1,66$ , то это является еще одним подтверждением получения керамзита с прогнозируемыми характеристиками. При наличии карбоната кальция в количестве более 3% сырье характеризуется как низкокачественное.

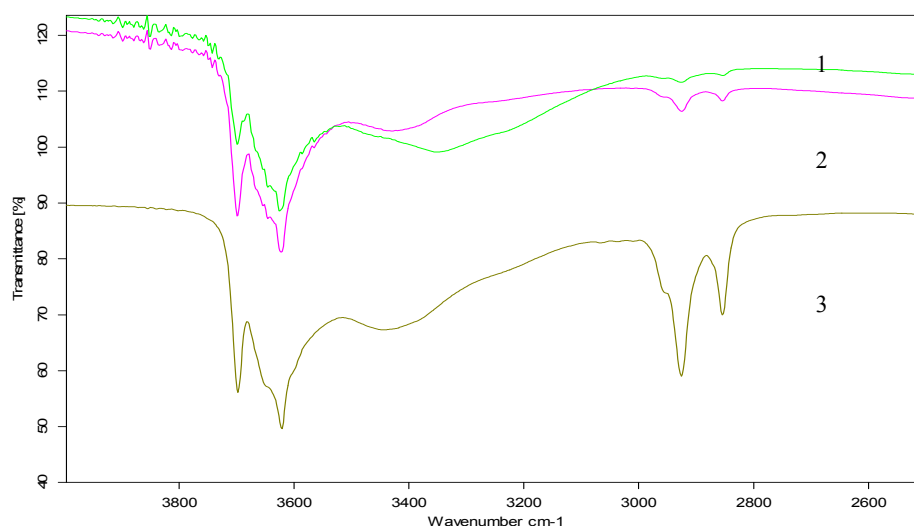


Рис.4. ИК-спектры бентонитовых глин (1-исходная; 2-активированная; 3-органобентонитовая)

Таблица. Классификация глинистого сырья для производства керамзита по разновидностям с прогнозом качества сырья и готовой продукции

Группа по минеральному составу	Обменная ёмкость, мг.экв	Число глинистости, усл. ед.	МК, %	Разновидность	Плотность, г/см <sup>3</sup> (х)	Коэффициент вспучивания (х)
Монтмориллонитовая	≥52	>135	>50	1а	<0,20	>4-5
	47	115-135	45-50	2а	<0,25	>4
	42	90-115	40-44	2б	<0,30	>3-4
Монтмориллонит – гидрослюдяная	37	70-90	36-39	3а	<0,35	>3
	32	45-70	31-35	3б	<0,40	>2,5
	27	24-25	26-30	4а	<0,5-0,6	~2,5
	23	14-24	21-25	4б	>0,60	<2,5

Примечание: (х) Прогноз качества дается для сырья в естественном состоянии, обожженного при 1170-1200<sup>0</sup>С. При введении 0,5% мазута показатели улучшаются на одну – две степени (на одну – две строки выше в последних двух колонках).

Таким образом, применение методов технологической минералогии способствовало получению из нерудного сырья качественных концентратов и разработке эффективных технологий конкурентоспособной продукции для различных областей промышленности. Использование рационального комплекса аналитико-технологических методов исследования позволяет прогнозировать возможности обогащения нерудного сырья и разрабатывать эффективные схемы его переработки. Контроль степени структурных изменений сырья, протекающих на различных стадиях переработки, обеспечивается применением дифференциального термомагнитного анализа, электронного парамагнитного резонанса и др. методов. По отдельным минералогическим показателям (обменная емкость, число глинистости, количество монтмориллонитового компонента, показатель отношения заселенностей ионами Fe<sup>3+</sup> в структуре монтмориллонита позиций П<sub>2</sub> и П<sub>1</sub> и др.) глинистого сырья можно прогнозировать его свойства и качество готовой продукции (керамических стеновых, облицовочных и теплоизоляционных материалов, буровых растворов, бентонов).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лузин В.П., Лузина Л.П., Гонюх В.М. и др. Методика и требования по комплексной оценке качества и технологических свойств мелкозернистых слюд и вермикулита при региональном геологическом изучении недр и прогнозировании полезных ископаемых, поисковых и оценочных работах // Методические рекомендации № 91. Казань: изд. ЦНИИГеолнеруд, 1999. 196 с.
2. Лузин В.П., Сенаторов П.П., Горбачев Б.Ф. Перспективы рационального освоения мусковитовых руд Саздинского месторождения // Разведка и охрана недр. 2008. № 11. С. 36-39.
3. Корнилов А.В., Лузин В.П. Эффективные способы переработки глинистого сырья для получения изделий строительной керамики // Стекло и керамика. 2004. № 1. С. 24-26.
4. Лыгина Т.З., Сабитов А.А., Трофимова Ф.А. и др. Bentonиты и бентонитоподобные глины. Классификация, особенности состава, физико-химические и технологические свойства // Труды ФГУП «ЦНИИГеолнеруд». Казань, 2005. 72 с.
5. Корнилов А.В., Пермяков Е.Н., Лыгина Т.З. Минералогическо-технологические разновидности глинистого сырья для производства керамического кирпича и керамзитового гравия // Стекло и керамика. 2005. № 8. С. 29-31.