

ОСОБЕННОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА  
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КИАНИТОВЫХ РУД  
ХИЗОВААРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ\*Е. Е. КАМЕНЕВА, Л. С. СКАМНИЦКАЯ, В. В. ЩИПЦОВ, О. В. БУКЧИНА  
(Институт геологии Карельского научного центра РАН)

Минералы группы алюмосиликатов (кианит, андалузит, силлиманит) являются перспективным видом огнеупорного и керамического сырья, на основе которого может быть получена муллитовая керамика, обладающая высокой огнеупорностью, термостойкостью, прочностью и химической инертностью. Производство такой керамики основано на химическом синтезе кварца и оксида алюминия.

В настоящее время месторождения кианита в России не разрабатываются. Богатые месторождения кианита Кейвской группы на Кольском полуострове находятся в крайне неблагоприятных экономико-географических условиях. В связи с этим Хизоваарское месторождение кианитовых руд благодаря разведанности запасов, степени технологической изученности и выгодному географическому положению является перспективным объектом для вовлечения в эксплуатацию.

Исследования вещественного состава и технологических свойств кианитовых руд Хизоваарского месторождения проводились в разные годы институтом «Механобр», Институтом геологии Карельского научного центра РАН, Горным институтом Кольского научного центра РАН и другими организациями. Разработана флотационная технология обогащения, обеспечивающая получение кианитового концентрата с содержанием  $Al_2O_3$  до 58,0 %.

В отечественной практике огнеупорного производства требования к кианитовому материалу следующие, %: содержание  $Al_2O_3$  — не менее 54,  $SiO_2$  — не более 42,  $Fe_2O_3$  — до 1,  $TiO_2$  — до 2,  $CaO$  и  $MgO$  — не более 0,1 каждого. На мировом рынке к кианиту предъявляются различные требования, но, как правило, содержания  $Al_2O_3$  должны быть на уровне 59–60 %, а содержания железа и щелочей — минимально низкими. Содержание железа не должно превышать 1 %, при этом оно должно распределяться достаточно равномерно.

Таким образом, исследования по совершенствованию технологии обогащения кианитовых руд, обеспечивающей получение концентратов заданного качества, являются актуальной научной и практической задачей, которая решается на основе изучения технологико-минералогических особенностей кианитовых руд.

*Особенности вещественного состава кианитовых руд различного генезиса*

Изучение процессов рудообразования и вторичных изменений руд Хизоваарского месторождения позволило выделить три природных типа руд, которые различаются минеральным и гранулометрическим составами и характером сростаний кианита с другими минералами [1, 2].

*Метаморфогенные кианитовые руды* образованы на участках Северная линза и Восточная линза. Руды крупнозернистые, содержат 18–25 % кристаллического кианита таблитчатого и призматического облика. Их происхождение, вероятно, обусловлено метаморфизмом продуктов коры выветривания андезитов с повышенным содержанием алюминия [1]. Кианит таблитчатого габитуса с размерами до 3–4 см при толщине до 5 см, от голубоватого до темно-серого, что связано с равномерным вхождением тонкодисперсного углеродистого вещества в форме графита. Последний отмечается и во вмещающих гранат-биотитовых сланцах. Количество сульфидов в рудах не превышает 1–2 %.

*Метасоматические кианитовые руды* распространены на участках Восточный и Фукситовый. Кианит представлен удлиненными призматическими кристаллами от синевато-серо-голубых до темно-серых со средними размерами 0,5×1–0,8×11,6 мм.

Характерной особенностью этих руд является присутствие слюды, ставролита, мелких включений кварца и наличие сростков с графитом, чешуйчатым и скрытокристаллическим, вплоть до тонкораспыленного, в количестве 2–3 %. Слюды представлены серицитом и фукситом, количество которых достигает 20 % и более.

*Метаморфогенно-метасоматические кианитовые руды* Хизоваарского поля относятся к промышленным залежам кианитовых кварцитов и являются наиболее изученными. Породообразующие минералы — кварц, кианит, серицит, пирит. В подчиненном количестве присутствуют рутил, гранат, биотит, пирротин, тальк, графит и др.

Кианит в рудах представлен игольчатой и лучистой разновидностями. Руда с лучистой разновидностью (богатый тип кианитовых руд) составляет 9 % и находится среди игольчатых кианитовых руд, концентрируясь в центральной части Южной линзы. Игольчатый тип составляет 91 % от всего объема руд. Размер сечения иголок кианита — от 0,5 до 3 мм при

\* Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 01-05-64320).

длине до 3 см. Повсеместно встречаются агрегаты тонких зерен кианита размером 0,01–0,06 мм, вытянутые в цепочки.

При измельчении руды кристаллы раскалываются по трещинам спайности, образуя тонкие столбчатые, пластинчатые, угловатые зерна, как правило, со ступенчатыми, «занолистыми» краями (рис. 1).



Рис. 1. Формы зерен кианита

Ув.  $\times 95$ , иммерсионный препарат, параллельные николи

Содержание пирита достигает 14 %. На естественной поверхности местами образуются бурые налеты гидроксидов железа на зернах кианита и кварца за счет лимонитизации пирита. Другой акцессорный минерал — рутил — образует тонкие включения размером 0,01 мм в зернах кианита. Рутил крупностью до 20–40 мкм наблюдается в местах контакта зерен кианита и кварца и вдоль трещин спайности (рис. 2). При измельчении такие сростки обычно раскрываются и рутил переходит в свободную мономинеральную фазу.

Микровключения рутила размером 0,01 мм и менее локализируются внутри зерен кианита и не высвобождаются в процессе измельчения. При флотации такие агрегаты переходят в концентрат,

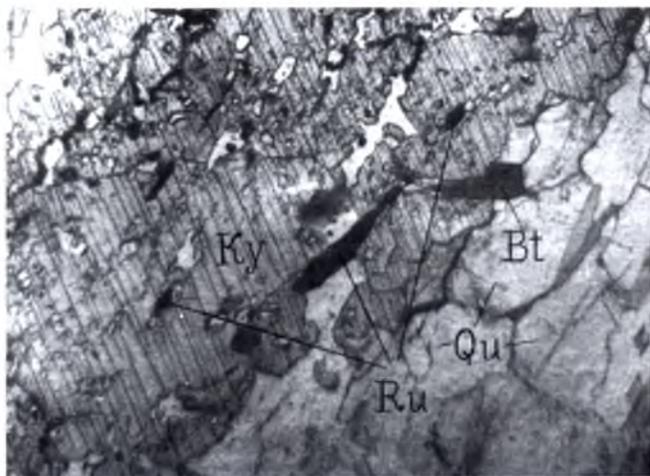


Рис. 2. Типичные микровключения рутила на контакте зерен кианита и кварца

Ув.  $\times 63$ , параллельные николи

ухудшая его качество по содержанию оксида титана. На рис. 3 показан типичный кристалл кианита, выделенный из флотационного концентрата, с микровключением зерна рутила.

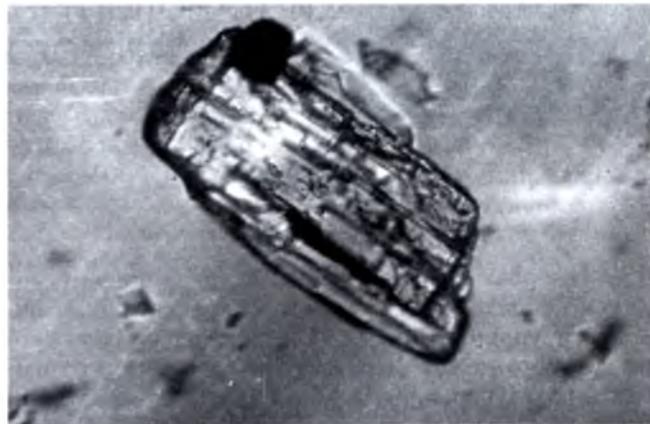


Рис. 3. Микровключение рутила в зерне кианита флотационной крупности

Ув.  $\times 220$ , иммерсионный препарат, параллельные николи

Пылевидная вкрапленность рутила характерна для зерен кианита флотационной крупности. Слюды представлены биотитом, мусковитом, серицитом.

Микроскопический анализ измельченной руды показывает, что сростки кианита со слюдами и кварцем практически полностью раскрываются в классе  $-0,16$  мм.

Минеральный состав кианитовых руд представлен в табл. 1.

Таблица 1

Средний минеральный состав кианитовых руд Хизоваарского месторождения

Минералы	Содержание, %		
	Северная и Восточная линзы	Восточный и Фукситовый участки	Южная линза
Кианит	18–24	17–25	23–49
Кварц	58–73	50–80	32–60
Слюды	5–10	1–21	0,5–2
Пирит	0–1	до 1	1–14
Рутил	<0,3	<0,1	0,2–0,3
Графит	0,03–0,5	1–3	Ед. зн.
Прочие*	<1,5	<0,1	0,5

\* Андалузит, ставролит, амфибол, карбонаты, гранат, сфалерит, апатит.

Морфология кристаллов кианита

Разновидности кианита, выделенные по окраске, различаются также морфологией и состоянием поверхности, что подтверждается ИК-спектроскопией монофракций минерала (рис. 4).

В зернах кианита присутствуют валентно и координационно ненасыщенные атомы алюминия, степени упорядочения которых различны для кианита трех разновидностей. Наиболее высокочастотные части спектров одинаковы у игольчатого и лучистого кианитов, а призматический по ИК-спек-

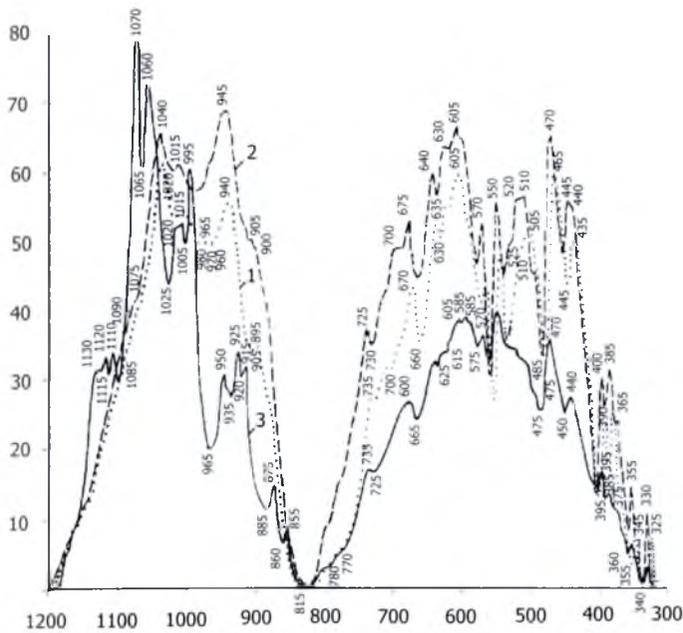


Рис. 4. ИК-спектры кианита  
 1 — игольчатый (светло-серый); 2 — радиально-лучистый (темно-серый); 3 — призматический (голубой)

тру существенно отличается в силикатной части. Он более структурирован и имеет более совершенную упаковку.

Размер и форма зерен кианита, наличие вросков других минералов специфичны для отдельных разновидностей. Светло-серый и темно-серый кианиты, как правило, образуют игольчатые кристаллы размером 0,16×0,05–4,3×1,6 мм, содержащие много включений кварца размером 0,02–0,07 мм, рутила до 0,03 мм и иногда включения пирита, который, как отмечалось выше, в некоторых случаях замещается лимонитом.

Голубой кианит имеет вид коротких и широких табличек с изъеденными контурами, разбит трещинками по плоскости пинакоида, размер табличек — 1×1,5–2 мм. Содержание включений других минералов в этом кианите и его ожелезнение минимальны.

Таблица 2  
 Химический состав мономинерального кианита  
 Южной линзы

Оксиды	Содержание, %		
	Морфологические типы кианита		
	Игольчатый (светло-серый)	Радиально-лучистый (темно-серый)	Пластинчатый (голубой)
SiO <sub>2</sub>	37,20	36,90	37,32
TiO <sub>2</sub>	0,28	0,62	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,02	61,12	61,31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13	0,16	0,45
MnO	<0,01	0,01	—
CaO	0,63	0,30	0,25
Na <sub>2</sub> O	0,06	0,10	—
K <sub>2</sub> O	0,10	0,08	—
H <sub>2</sub> O	0,20	0,10	0,14
Ппп	0,60	0,67	0,60
Сумма	100,22	100,05	100,07

По данным химического анализа, голубой пластинчатый кианит ближе по составу к стехиометрическому, но характеризуется повышенным содержанием изоморфного железа (табл. 2).

Технологические особенности флотации кианита

Лабораторные технологические исследования руд Южной линзы, относящихся к промышленному метаморфогенно-метасоматическому типу, выполнены по следующей схеме обогащения: измельчение до крупности 45–55 % класса –0,074 мм, обесшламливание по классу 20 мкм и флотация с последовательным выделением пирита и кианита.

Общие закономерности флотации пирита из кианитсодержащей руды изучены достаточно подробно [3, 4]. Анализ этих работ свидетельствует, что наиболее эффективным реагентным режимом флотации является применение ксантогената и аэрофлота в кислой среде, создаваемой серной кислотой. С целью исключения токсичного аэрофлота была изучена возможность применения неонола (оксиэтилированного алкилфенола общей формулы R<C=O-O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H, где n = 6–12), ранее рекомендованного в качестве активной добавки к основному собирателю при флотационном удалении сульфидов из магнетитового концентрата в ОАО «Ковдорский ГОК» [5].

Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена усиливают собирательное действие ксантогената, увеличивают его адсорбцию на поверхности сульфидных минералов [6]. Это особенно важно при низком содержании сульфидов в исходном материале, когда необходимо использование сильного собирателя.

Применение неонола при флотации пирита из кианитсодержащей руды обеспечивает достаточно высокую селекцию процесса при увеличении скорости флотации. При флотации пирита ксантогенатом (300 г/т) и неонолом (40 г/т) наиболее благоприятна область значений кислотности пульпы в пределах рН = 3,0–3,5. В этих условиях содержание пирита в кианитовом концентрате составляет 0,1–0,6 %, а при увеличении рН до 4,0–4,5 массовая доля пирита возрастает до 0,6–1,5 %.

Потери кианита с сульфидным продуктом связаны с его механическим захватом в тонких классах и не превышают 3,5–5,2 %.

Важно отметить, что на предыдущих стадиях изучения руд Хизоваарского месторождения для флотации самого кианита использовалась олеиновая кислота [7]. Во всех последующих исследованиях при флотации кианита применялись сульфонаты различного состава.

В данной работе в качестве собирателя при флотации кианита испытано дистиллированное талловое масло, выпускаемое целлюлозно-бумажными комбинатами, в частности Сегежским ЦБК (Республика Карелия).

Оптимальная область значений рН при флотации кианита мылом дистиллированного таллового масла (МДТМ, расход — 750–900 г/т) находится в

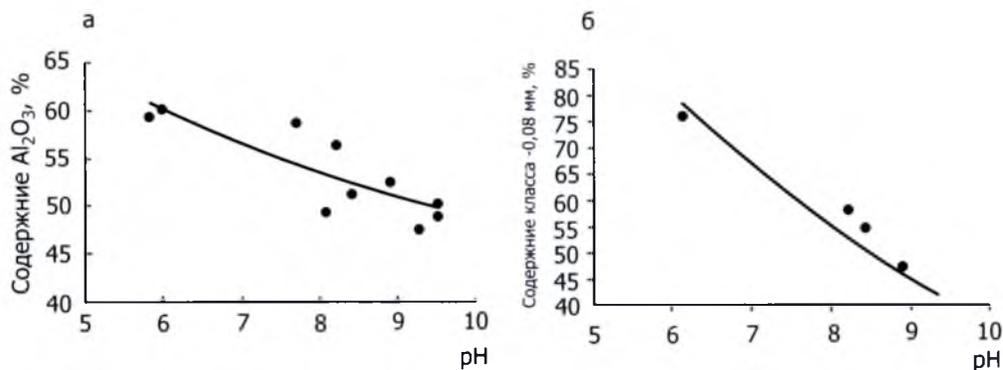


Рис. 5. Влияние pH на качество (а) и крупность частиц (б) кианитового концентрата

пределах 5,6–6,2. При этом получение концентратов, содержащих около 60 %  $Al_2O_3$  (рис. 5, а), обеспечивается по схеме с одной перечисткой. Повышение щелочности пульпы приводит к снижению качества концентрата и требует увеличения числа перечистных операций.

В кислых пульпах флотируется преимущественно кианит из тонких классов крупности (рис. 5, б). Поэтому для получения более зернистого концентрата флотацию предпочтительно проводить в щелочных средах с  $pH = 7,0–9,0$  при увеличении числа перечистных операций до трех–четырех.

Наиболее эффективно флотация кианита протекает при нагреве пульпы до 32–34 °С.

Результаты флотации кианита приведены в табл. 3, из которой следует, что разработанный реагентный режим обеспечивает получение кианитовых концентратов с содержанием  $Al_2O_3$  53,1–58,7 % при сквозном извлечении 42,1–61,9 % (58,4–88,6 % от питания кианитовой флотации). Концентрат с содержанием  $Al_2O_3$  60,2 % получен только из руды с наиболее высоким содержанием кианита.

Минералогический анализ полученных кианитовых концентратов показывает, что содержание кианита колеблется в пределах 87,1–97,8 %. Массовая доля кварца составляет 1,1–11,8 %.

Слюда и полевой шпат отмечаются только в шламовой фракции, что, вероятно, связано с механическим выносом во флотационную пену. Их суммарное содержание не превышает 0,4 %. Пирит при-

сутствует в количестве не более 0,2 %. Эти минералы не оказывают существенного влияния на качество концентрата.

Независимо от состава исходной пробы в концентратах отмечается заметное количество (1,8–2,6 %) рутила, являющегося основным носителем лимитируемой примеси  $TiO_2$ . По данным микроскопического анализа, он присутствует в виде сво-

бодных мелких зерен и вкрапленности в кианите. Отмечаются как достаточно крупные вкрапления — до 0,04 мм, так и пылевидные, размер которых составляет тысячные доли миллиметра. Эти включения характерны для всего диапазона крупности кианитового концентрата, и с ними связано около 0,3–0,7 % оксида титана.

Для снижения содержания титана в кианитовом концентрате необходима операция по удалению рутила.

*Эксперименты по удалению рутила*

Селективное разделение рутила и кианита из-за близости их адсорбционных и флотационных свойств по отношению к ряду оксигидрильных собирателей — наиболее сложная задача в технологии обогащения кианитсодержащих руд.

При флотации кианита МДТМ рутил практически полностью извлекается в пенный продукт как в свободном виде, так и в сростках с кианитом. Следует отметить, что флотация кианита сульфонатом в кислой среде также не обеспечивает высокой степени очистки концентрата от рутила.

Достаточно эффективным способом очистки кианита от рутила является ультразвуковая обработка с последующим обесшламливанием.

Условия ультразвуковой обработки определены экспериментально: частота — 22 кГц, плотность пульпы — 22–25 % твердого, продолжительность воздействия — 7 мин. Температура пульпы и pH среды не оказывают существенного влияния на конечные результаты.

При воздействии ультразвуком происходит частичное раскрытие кристаллов кианита и кварца, из которых высвобождаются наиболее крупные микровключения рутила, расположенные вдоль трещин спайности. Микроскопический просмотр показывает, что зерна кианита очищаются от пленок и становятся более прозрачными.

Ультразвуковую обработку пульпы целесообразно проводить перед обесшламливанием. Это позволяет удалить со сливом крупностью

Результаты флотации кианита

Содержание $Al_2O_3$ в руде, %	Кианитовый концентрат			Расход реагентов, г/т					
	Выход, %	Содержание $Al_2O_3$ , %	Извлечение $Al_2O_3$ , %	Флотация сульфидов			Флотация кианита		
				$H_2SO_4$	Ксантогенат	Неонол	Сода	МДТМ	Сосновое масло
19,76	21,5	56,7	61,9	1100	450	60	400	750	50
35,2	27,3	58,7	78,3	1000	450	75	200	900	50
	43,2		72,0						
35,2	10,6	60,2	18,1	1000	450	75	50	900	50
	15,6		26,6						
17,55	13,9	53,1	42,1	2500	700	60	500	750	50
	19,3		58,4						

\* Выход и извлечение: числитель — сквозные, знаменатель — от питания кианитовой флотации.

Выводы

40 мкм высвободившиеся зерна рутила, кварца и пирита, благодаря чему содержание рутила в концентратах снижается до 0,7–1,1 %.

Химический анализ (табл. 4) показывает, что по содержанию основных компонентов кианитовые концентраты, полученные из проб 2 и 3, удовлетворяют требованиям отечественной промышленности огнеупоров, а концентрат, соответствующий требованиям мирового рынка, при существующем реагентном режиме может быть получен только из богатой по содержанию кианита руды.

Таблица 4

Химический состав кианитовых концентратов

Номер пробы	Классы, мм	Выход, %	Содержание, %						
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
1	+0,2	4,2	60,7	37,7	0,29	0,31	0,1	0,05	0,05
	+0,16	12,2	60,6	38,5	0,4	0,26	0,09	0,04	0,02
	+0,1	31,7	58,5	39,8	0,86	0,25	0,15	0,05	0,04
	+0,08	18,7	52,8	44,5	1,56	0,2	0,19	0,04	0,04
	+0,063	15,1	45,6	50,6	1,49	0,38	0,09	0,05	0,04
	-0,063	18,1	43,3	52,2	2,16	0,4	0,44	0,03	0,03
Итого	100	53,1	44,3	1,2	0,3	0,2	0,04	0,04	
2	0,08	18,7	52,8	44,5	1,56	0,2	0,19	0,04	0,04
	+0,063	15,1	45,6	50,6	1,49	0,38	0,09	0,05	0,04
	-0,063	18,1	43,3	52,2	2,16	0,4	0,44	0,03	0,03
	Итого	100	53,1	44,3	1,2	0,3	0,2	0,04	0,04
3	+0,1	11,8	57,1	37,8	1,46	0,61	0,28	0,04	0,03
	+0,08	12,2	59,9	37,0	1,58	0,33	—	0,04	0,03
	-0,08	76,0	60,9	37,5	1,14	0,38	—	0,05	0,04
	Итого	100	60,2	37,5	1,2	0,4	0,03	0,05	0,04

Сравнительная оценка технологических свойств генетических типов руд

Сравнительная технологическая оценка природных типов кианитовых руд дает основание утверждать (рис. 6), что концентраты достаточно высокого качества могут быть получены не только из руд промышленного метаморфогенно-метасоматического типа, но и из метаморфических руд, однако уровень технологического извлечения кианита при обогащении последних не превышает 20–23 %. Из метасоматических, а также графитизированных руд независимо от их генетического типа получить кондиционные концентраты не удается.

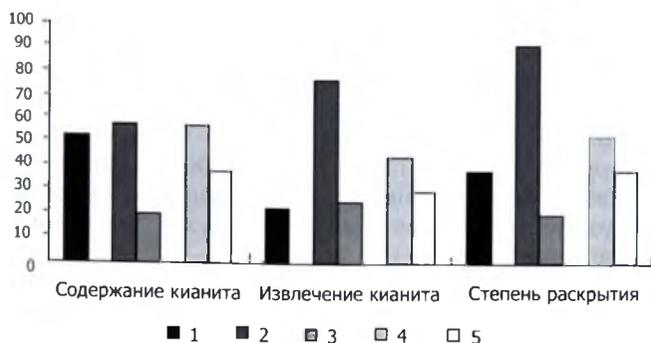


Рис. 6. Характеристика технологических свойств генетических типов кианитовых руд

1 — метаморфогенные; 2 — метаморфогенно-метасоматические; 3 — метаморфогенно-метасоматические графитизированные; 4 — метасоматические неизмененные; 5 — метасоматические графитизированные

Установлены технологические различия природных типов кианитовых руд. В результате проведенных исследований показано, что в пределах промышленной зоны (метаморфогенно-метасоматический тип руды) кианитовые руды отличаются широкими вариациями количественного минерального состава, а также особенностями кианита и, как следствие, значительными колебаниями получаемых технологических показателей. Это свидетельствует о том, что они не могут обогащаться по единой технологической схеме даже при условии тщательной корректировки реагентного режима флотации. По всей вероятности, для получения стабильных технологических показателей целесообразно обогащение разных типов руд по отдельным технологическим веткам с получением различных сортов кианитового концентрата.

Для определения промышленной ценности этих руд необходимо их дальнейшее изучение с проведением детального минерало-технологического картирования.

Список литературы

1. Хизоваарское кианитовое поле (Северная Карелия) / В. В. Шипцов, Л. С. Скамницкая и др. Петрозаводск, 1988. 105 с.
2. Глебовицкий В. А., Бушмин С. А. Послемигматитовый метасоматоз. Л., 1983. 127 с.
3. Алексеев В. С. Теория и практика обогащения кианитовых руд. Л.: Наука, 1976. 200 с.
4. Алексеев В. С. Обогащение и переработка кианитовых руд // Обогащение руд и проблема безотходной технологии. Л.: Наука, 1980. С. 133–146.
5. Флотационная доводка магнетитового концентрата / Е. Е. Каменева, В. А. Иванова, Н. М. Филимонова и др. // Оптимизация процессов обогащения минерального сырья. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2001. С. 107–114.
6. Шубов Л. Я., Иванков С. И., Щеглова Н. К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья: Справочник. В 2-х тт. М.: Недра, 1990. Кн. 1. 400 с.
7. Данилов В. Г. Обогащение кианитовых руд // Тр. / «Механопр». Л., 1957. Вып. 2. С. 196–209.

SPECIAL FEATURES OF SUBSTANCE COMPOSITION AND PROCESSING PROPERTIES OF THE HIZOVAAR DEPOSIT KYANITE ORES

YE. YE. KAMENEVA, L. S. SKAMNITSKAYA, V. V. SHCHIPTSOV, O. V. BUKCHINA

The Hizovaar deposit kyanite ores substance composition and processing properties have been studied. It is noted that three genetic ore types are differentiated within the ore ledge, and their processing differences are determined. A reagent flotation regime is proposed providing for production of kyanite concentrates with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of 53.7–60.2 %. Produced concentrates are characterized by increased content of limiting impurity TiO<sub>2</sub>, bound with rutile. It is shown that an efficient method of kyanite concentrate cleaning from rutile consists in ultrasonic treatment with subsequent desliming.