

# ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ КРУПНОКУСКОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ МАРГАНЦЕВЫХ РУД РЕНТГЕНОРАДИОМЕТРИЧЕСКОЙ СЕПАРАЦИЕЙ

*Мамонов С.В., Газалеева В.Н.*

*ОАО «Уралмеханобр»*

*Шемякин В.С., Скопов С.В.*

*ЗАО НПК «Техноген»*

Марганец по распространенности химических элементов в земной коре (0,1%) занимает 15 место. Входит в состав главных минеральных видов в форме оксидов: пиролюзита, браунита, гаусманита; гидроксидов – манганита, вернадита, псиломелана; карбонатов марганца – родохрозита, манганокальцита, олигонита; силикатов марганца – родонита, бустамита. Наиболее ценными рудами являются оксиды и гидроксиды марганца. Карбонаты марганца используются для производства ферросплавов, в качестве флюсов при выплавке чугуна и стали. Коэффициент концентрации марганца в рудах находится в пределах 300-500. Запасы марганцевых руд в мире по укрупненным расчетам составляют порядка 3,65 млрд. тонн.

95 % марганца потребляется в черной металлургии в качестве основного легирующего компонента. Он входит в состав практически всех сортов чугуна и стали. Средний расход его в сталелитейной промышленности составляет в среднем около 1 % от веса получаемой продукции.

В современной структуре продукции мировой горной промышленности на совокупную стоимость приходится 0,16 % марганцевых руд.

Марганцевые руды обогащаются следующими основными методами: селективным разрушением, магнитной сепарацией, отсадкой, обогащением на винтовых шлюзах, тяжелосредней сепарацией, концентрацией на столе, флотация. Во второй половине XX века во всем мире стали интенсивно разрабатывать и применять в обогащении процессы радиометрического обогащения, расширился арсенал радиометрических методов, возросли их технологические возможности. В настоящее время известно более 20 радиометрических методов обогащения. Наиболее перспективными для марганцевых руд является рентгенорадиометрический метод сепарации.

## Вещественный состав руды

Химический анализ показал, что в руде содержится 25,50 %, марганца 1,38 % железа общего, 0,16 % фосфора, 19,50 % оксида кальция, 20,20 % оксида кремния.

Фазовый анализ исходной руды на формы соединений марганца, железа, кремния показал, что марганец в руде представлен на 96 % пиролюзитом и псиломеланом; железо на 44,94 % (отн.) связано с силикатами, на 25,95 % (отн.) представлено в виде гидроксидов, на 12,66 % (отн.) связано с магнетитом и на 9,49 % (отн.) связано с гематитом; кремний на 50 % (отн.) кремний находится в виде свободного кварца.

Макроскопически исходная проба марганцевой руды представлена породой темно-серого цвета с белыми и бурыми вкраплениями.

В приполированных образцах четко выявляется массивная, реже шпировая и полосчатая текстуры. Шлиры могут иметь линзовую или крустификационную текстуры. По степени заполнения пространства текстура плотная, местами пористая (пузырчатая).

Среди структур широко развиты полнокристаллическая, равномернозернистая (от тонко до среднезернистой), гипидиоморфная.

Таблица 1. В состав марганцевой руды входят следующие минералы:

Минералы	Количественный состав, %
Пиролюзит – $MnO_2$	38,0
Доломит $CaMg[CO_3]_2$	33,0
Кварц – $SiO_2$	24,0
Криптомелан – $K_2Mn_8O_{16}$	1,0
Родонит – $CaMn_4[Si_5O_{15}]$	1,0
Псиломелан $MnO_2$	1,0
Гетит – $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$	1,0
Манганит - $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$	0,5
Вернадит – $MnO_2 \cdot nH_2O$	0,5

Главным рудным минералом является пиролюзит.

Марганецсодержащими минералами помимо пиролюзита являются родонит, псиломелан, манганит, криптомелан и вернадит.

Пиролюзит в пробе присутствует двух типов: в виде тонкозернистых масс и в виде кристаллов. Тонкозернистые массы пиролюзита твердые, плотные и слагают основную массу руды. Кристаллы пиролюзита призматические размером от 0,1x0,2мм до 1x4мм, находятся совместно с карбонатом вблизи пустот. Кристаллы часто образуют незакономерные сростания, реже радиальнолучистые сростки. Граница пиролюзита с кварцем нечеткая с взаимопроникновением. Граница с карбонатом четкая, ровная.

Криптомелан, псиломелан, гетит, манганит и вернадит образуют натечные агрегаты в пустотах, слагая сложную, тесно взаимосвязанную массу.

Родонит присутствует в виде зернистых агрегатов в местах контакта доломита и кварца.

Из нерудных минералов распространены кварц и карбонат (доломит).

Карбонат (предположительно доломит) встречается в виде зерен и кристаллов. Максимальный размер зерен 15мм, в среднем размер зерен не превышают 3мм. Кристаллы имеют максимальный размер 2мм. Зерна распределяется в породе неравномерно в тонкозернистом пиролюзите. Кристаллы приурочены к пустотам в породе. Границы зерен карбоната четкие ровные.

Кварц присутствует в виде тонкокристаллических агрегатов и в виде зерен жильного кварца в небольших линзах, а так же в виде кристаллов, размером до 0,5мм, находящихся на стенках пустот. Кварц сильно ожелезнен.

Получение характеристик раскрытия руды .Для получения характеристик раскрытия руды были использованы следующие классы крупности: 1,6мм; 1,0мм; 0,63мм; 0,4мм; 0,315мм; 0,2мм; 0,16мм; 0,1мм; 0,071мм; 0,045мм, из которых были приготовлены шлиф-брикеты. Для определения в шлиф-брикете относительного количества минералов мною был использован планиметрический метод. Все анализы производились на оптическом микроскопе AXIO Imager.A1m фирмы ZEISS.

На рисунках 1-3 представлены наиболее яркие примеры зерен раскрытого пиролюзита, сростков и раскрытой породы соответственно.

Результаты подсчета, переведенные в проценты, представлены в таблице 2.

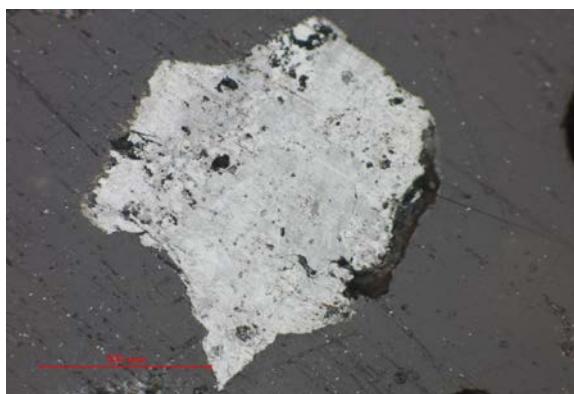


Рисунок 1 – Раскрытое зерно пиролюзита.

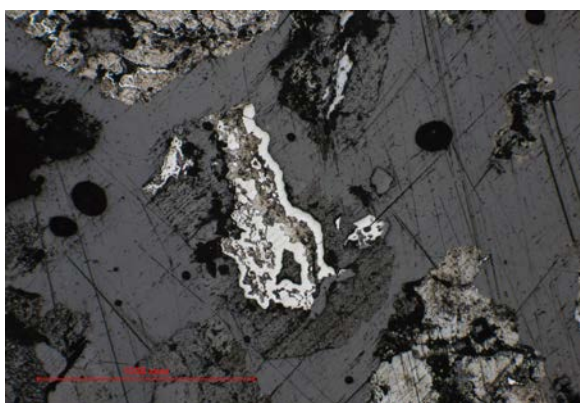


Рисунок 2 – Сросток пиролюзита и комплекса породных минералов.

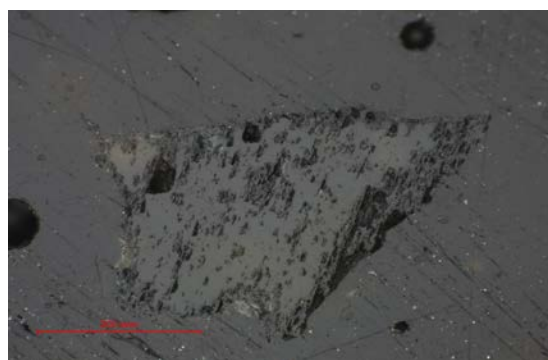


Рисунок 3 – Раскрытое зерно породного минерала (доломита).

Полученные данные позволяют рассчитать и построить характеристики раскрытия минералов  $P_m$ ,  $P_n$ ,  $P_{cp}$  (рисунок 4). Пример расчета:

$$P_m^{-1,000+0,630} = \frac{26}{26 + 13 + 12 + 15 + 34} = 0,26 \text{ д. е.}$$

$$P_n^{-1,000+0,630} = \frac{50}{50 + 16 + 13 + 4 + 17} = 0,50 \text{ д. е.}$$

$$P_{cp}^{-1,000+0,630} = \frac{(13 + 12 + 15 + 34) + (16 + 13 + 4 + 17)}{(26 + 13 + 12 + 15 + 34) + (50 + 16 + 13 + 4 + 17)} = 0,62 \text{ д. е.}$$

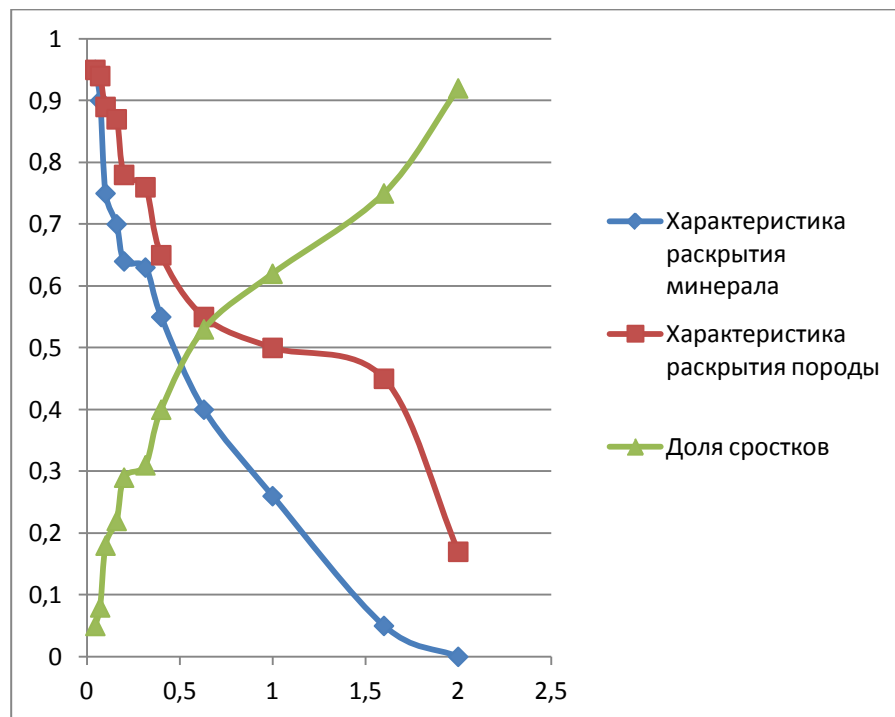


Рисунок 4- Характеристики раскрытия руды.

Из кривых раскрытия следует, что в крупности  $-2,000+0,315$  мм идет раскрытие кристаллического пиролюзита. Затем в крупности  $-0,315+0,200$  мм не наблюдается раскрытия, когда кристаллический пиролюзит уже раскрыт, а тонкозернистый еще не начал раскрываться. В крупности менее  $0,200$  мм идет раскрытие тонкозернистого пиролюзита. При таких характеристиках раскрытия из литературы известно, что общая вкрапленность полезного минерала довольно

крупная и предполагает возможность применения методов предварительного обогащения.

Предварительные исследования Предварительные исследования по обогащению марганцевой руды методом рентгенорадиометрической сепарации были проведены на наиболее характерных кусках. От каждой пробы на предварительные исследования было отобрано по 25-30 наиболее характерных кусков (по внешнему виду) класса крупностью –100+50 мм. По характеристическим рентгеновским спектрам достаточно четко видно различие по интенсивности спектров принадлежащих Mn и Fe (рисунок 1). В тоже время, характеристический рентгеновский спектр имеет «размытость» в области Mn и Fe.

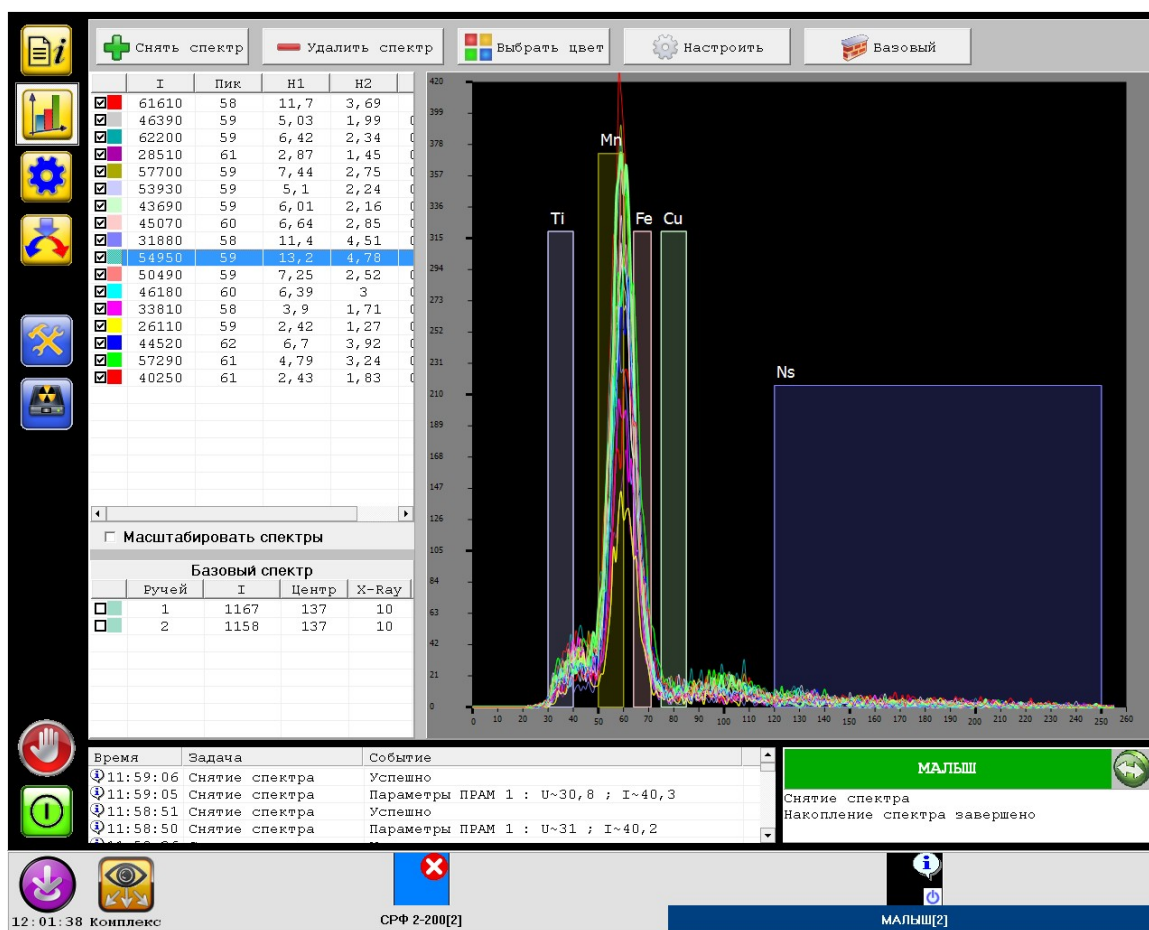


Рисунок 1 - Спектры характеристического рентгеновского излучения образцов марганцевой руды

В качестве разделительного признака на этой стадии исследований выбрано отношение характеристического рентгеновского излучения марганца к рассеянному излучению рентгеновской трубки (метод спектральных отношений). Это объясняется тем, что при реализации рентгенорадиометрического (гамма - флуоресцентного) обогащения основную роль играют такие свойства элементов, как энергия их К-краев поглощения и энергия основных линий рентгенов-

ского флуоресцентного спектра. Поскольку энергия фотонов характеристического излучения К-серии в 7-8 раз выше, чем у фотонов L-серии, то это излучение целесообразно использовать в качестве признака разделения. При рассмотрении величин энергии К-краев поглощения для некоторых химических элементов следует учитывать, что фотоны с энергией 1-3 КэВ имеют низкую проникающую способность, что значительно затрудняет их применение при радиометрической сепарации.

Для определения «рудный» или «безрудный» кусок в спектре вторичного излучения выбирают аналитические области, соответствующие флуоресцентному излучению анализируемых элементов. В данном случае таким элементом является марганец.

Для определения «рудных» - «безрудных» кусков руды» выбран аналитический параметр Р (спектральные отношения):

$$P_{Mn} = \frac{N_{Mn}}{N_S}, \text{ ед.}$$

где:  $N_{Mn}$  – регистрируемое от куска характеристическое рентгеновское излучение (ХРИ) марганца;

$N_S$  - регистрируемое также от этого же куска рассеянное (вторичное) излучение первичного спектра источника рентгеновского облучения – портативного маломощного рентгеновского излучателя ПРАМ-50М с рентгеновской трубкой прострельного типа БХВ-10.

Аналитический параметр  $P_{Mn}$  представляет собой алгоритм, реализующий способ спектральных отношений, который наиболее полно учитывает изменение геометрических условий измерения (размер, форму куска, расстояние от датчика, отклонение от траектории) и способствует компенсации матричного эффекта (зависимость от изменения и взаимовлияния вещественного состава). Порог сепарации представляет собой задаваемое граничное значение аналитического параметра.

Аппаратурно и программно весь вторичный спектр разбивается на 256 уровней (каналов): от 0 до 255. При настройке аналитической линии Mn в 58-61 каналы (максимума этой линии) для каждого блока детектирования выдается однозначное задание аналитических областей всех ручьев сепаратора:

- область Mn и Fe - (50 - 70) каналы (6,0 - 8,2 КэВ) (ориентировочно);
- область рассеянного излучения – устанавливается методистами.

Суммарно весь спектр вторичного излучения (1 - 255) называют интегральным ( $N\Sigma$ ). В образовании аналитического параметра  $N\Sigma$  не участвует, но служит для определения входа куска в зону измерений и выхода из неё. Для этого в сепараторе программно реализовано X - завеса (от слова X - ray - рентгеновское излучение), при пересечении которой куском возникает всплеск вторичного рентгеновского излучения - сигнал появления куска в зоне измерений. По интенсивности этого сигнала, если она превышает устанавливаемое пороговое значение  $P_v$  - порог по воздуху, производится измерение (т.е. наполнение спектра от куска). Измерение заканчивается, как только кусок пересек полосу X

- завесы (резко падает и становится меньше  $R_v$  - интенсивность вторичного излучения).

В рентгенорадиометрическом сепараторе реализуются два режима измерения:

- анализ - (время измерения более одной секунды);
- сепарация - (время измерения куска составляет 16 – 200 мс (соответственно продольному размеру куска)).

При анализе характеристических рентгеновских спектров для наиболее характерных образцов проб руды было установлено, что для кусков марганцевой руды, имеющих высокую интенсивность спектров марганца наблюдается крайне низкая интенсивность спектров, характерных для кальция и железа.

В результате предварительных исследований определено, что величина аналитического параметра  $R_{Mn}$  колеблется в диапазоне от 2,5 до 13,0 ед. Основная масса кусков имеет амплитуду колебания аналитического параметра от 3,0 до 7,0 ед.

По результатам проведенных исследований по изучению характеристических рентгеновских спектров отобранных образцов марганцевой руды можно сделать вывод о том, что марганцевая руда является высококонтрастной рудой, отдельные куски руды в значительной степени отличаются друг от друга по содержанию марганца. Это подтверждается большим разбросом интенсивностей пиков спектров, характеризующих характеристическое излучение марганца. Серьезное различие в показателях интенсивности рентгеновских спектров марганца для отдельных кусков руды одновременно является хорошей предпосылкой для применения рентгенорадиометрической сепарации в качестве обогатительного процесса. В качестве разделительного признака используется аналитический параметр  $R_{Mn}$ .

#### Тестовые испытания

Тестовые испытания проводили на рентгенорадиометрических сепараторах СРФ2-300 и СРФ2-30. Выделенные при грохочении руды машинные классы были направлены на сепарацию, проводимую в несколько стадий при различных порогах разделения.

Обогащение всех машинных классов крупности руды проводили по характеристическому излучению марганца в три стадии по схеме, представленной на рисунке 2.

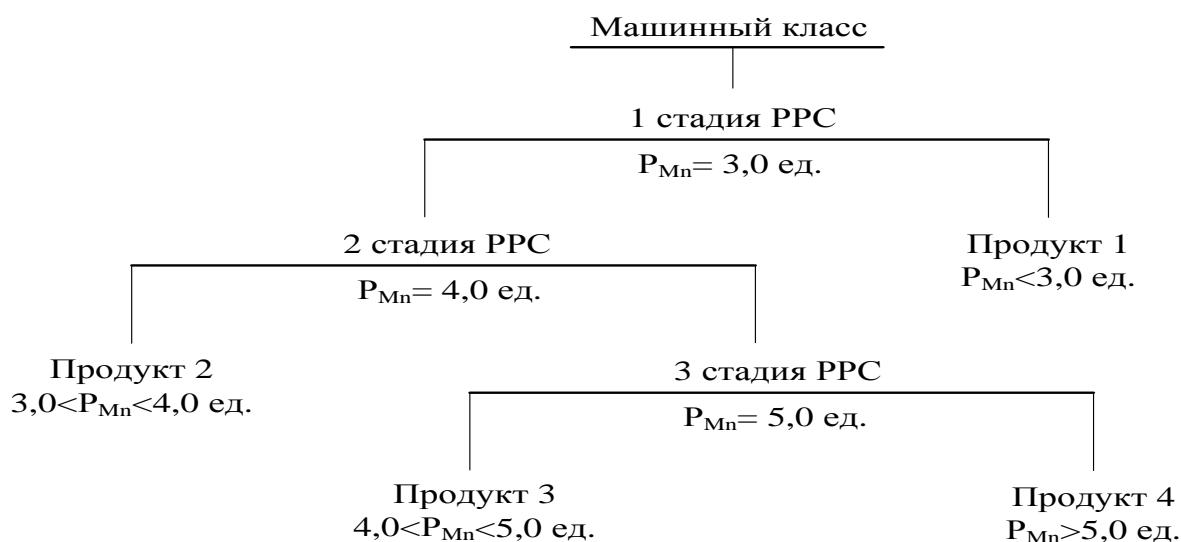


Рисунок 2 – Схема рентгенорадиометрической сепарации

В руде, кроме основного компонента – марганца, в значительных количествах присутствуют CaO и SiO<sub>2</sub>. Двоокись кремния при рентгенорадиометрической сепарации не определяется, так как величина энергии К-краев кремния составляет всего 1,838 кэВ. Оксид кальция, как показали предварительные исследования (спектры характеристического рентгеновского излучения отдельных образцов руды), имеет обратную корреляцию с марганцем. Чем более высокое значение интенсивности спектра кальция наблюдается в куске руды, тем меньшее значение интенсивности спектра марганца в этом куске. Поэтому, в аналитический параметр разделения (P) для обогащения марганцевой руды на всех этапах сепарации учитывал только характеристическое излучение марганца.

Испытания на машинных классах крупности -300+150 мм, -150+100 мм и -100+50 мм проводили в режиме измерения каждого куска (в статическом состоянии) на сепараторе СРФ2-300 по основному признаку разделения – характеристическому рентгеновскому излучению марганца. Сепарацию проводили при напряжении на рентгеновской трубке  $U = 30$  вольт и токе  $J = 40$  ампер.

Испытания по сепарации класса крупностью -50+20 мм выполняли на рентгенорадиометрическом сепараторе СРФ2-30.

Алгоритм сепарации всех машинных классов крупности, внесенный в бортовые компьютеры сепараторов СРФ2-300 и СРФ2-30, обеспечивал разделение по характеристическому излучению марганца при трех порогах разделения:

- на первой стадии при  $P_{Mn} = 3,0$  ед. – выделение фракции с наименьшим содержанием марганца;
- на второй стадии при  $P_{Mn} = 4,0$  ед. – выделение промежуточного продукта;
- на третьей стадии при  $P_{Mn} = 5,0$  ед. – выделение различных сортов марганцевых концентратов.

В результате сепарации всех машинных классов при трех различных порогах разделения по характеристическому излучению марганца ( $P_{Mn} = 3,0$ ,  $P_{Mn} = 4,0$  и  $P_{Mn} = 5,0$  ед.) было получено по четыре продукта различного качества.

Основные результаты испытаний по сепарации руды представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные результаты испытаний руды

Продукты обогащения	Аналитический параметр ( $P_{Mn}$ ), ед.	Выход, %	Массовая доля Mn, %	Извлечение Mn, %
Машинный класс крупностью -300+150 мм				
Продукт 4	$P_{Mn} > 5,0$	23,3	41,44	34,85
Продукт 3	$4,0 < P_{Mn} < 5,0$	22,5	29,20	23,72
Продукт 2	$3,0 < P_{Mn} < 4,0$	24,6	25,28	22,45
Продукт 1	$P_{Mn} < 3,0$	29,6	17,76	18,98
Итого: -300+150 мм		100,00	27,70	100,00
Машинный класс крупностью -150+100 мм				
Продукт 4	$P_{Mn} > 5,0$	14,90	35,83	22,82
Продукт 3	$4,0 < P_{Mn} < 5,0$	26,90	23,55	27,08
Продукт 2	$3,0 < P_{Mn} < 4,0$	39,60	22,52	38,13
Продукт 1	$P_{Mn} < 3,0$	18,60	15,05	11,97
Итого: -150+100 мм		100,00	23,39	100,00
Машинный класс крупностью -100+50 мм				
Продукт 4	$P_{Mn} > 5,0$	29,40	35,31	42,56
Продукт 3	$4,0 < P_{Mn} < 5,0$	37,30	22,46	34,35
Продукт 2	$3,0 < P_{Mn} < 4,0$	15,70	18,83	12,12
Продукт 1	$P_{Mn} < 3,0$	17,60	15,20	10,97
Итого: -100+50 мм		100,00	24,39	100,00
Машинный класс крупностью -50+20 мм				
Продукт 4	$P_{Mn} > 5,0$	30,00	36,62	41,46
Продукт 3	$4,0 < P_{Mn} < 5,0$	20,00	36,22	27,34
Продукт 2	$3,0 < P_{Mn} < 4,0$	10,00	28,10	10,60
Продукт 1	$P_{Mn} < 3,0$	40,00	13,62	20,60
Итого: -50+20 мм		100,00	26,50	100,00

#### Обобщающие выводы

1) Исследуемую марганцевую руду можно отнести к контрастным и высококонтрастным рудам, имеющим хорошие предпосылки для предварительного обогащения на стадии рудоподготовки.

2) Метод рентгенорадиометрической сепарации может рассматриваться как перспективный метод обогащения марганцевых руд на стадии крупнокусовой сепарации.

3) Из марганцевой руды методом рентгенорадиометрической сепарации могут быть получены кондиционные металлургические марганцевые крупнокусовые концентраты высшего и первого сортов.