

622.34

Т 38

ТЕХНОЛОГИЯ
ДОБЫЧИ И ОБРАБОТКИ

РУД

✓77

2005.

622.34

T 38

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ЧЕРНОЙ И ЦВЕТНОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ ПРИ ГОСПЛАНе СССР

ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

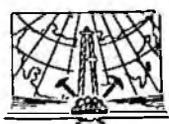
ИРГИРЕДМЕТ

ТЕХНОЛОГИЯ ДОБЫЧИ И ОБРАБОТКИ РУД

НАУЧНЫЕ ТРУДЫ

ВЫПУСК 12

ТЕХНИЧЕСКАЯ БИБЛИОТЕКА	2
Шифр _____	
Клв. № 15636	



ИЗДАТЕЛЬСТВО „НЕДРА“
Москва 1965

АННОТАЦИЯ

В настоящем выпуске Трудов публикуются результаты исследований, выполненных сотрудниками Иркутского научно-исследовательского института редких металлов.

В разделе «Методы анализа. Изучение вещественного состава минерального сырья» даны методические статьи по физическим и химическим методам анализа руд и продуктов их переработки, а также по исследованию вещественного состава алмазосодержащих продуктов обогащения, тантало-ниобиевых, окисленных свинцовых и золотосодержащих руд.

В разделе «Геология и горное дело» освещены вопросы геологического строения и оценки перспектив некоторых полиметаллических и молибденовых месторождений Забайкалья, усовершенствования систем разработки рудных месторождений и буровзрывных работ, термического разрушения горных пород, обеспыливания буровзрывных работ на карьерах и регулирования теплового режима рудничного воздуха. Дана методика экономической оценки систем подземной разработки слюдяных месторождений и определения допустимых коэффициентов вскрыши и рудоносности при подсчете запасов.

В разделе «Обогащение» рассматриваются проблемы селективной флотации руд редких и цветных металлов, публикуются результаты исследований флотационных свойств новых органических реагентов, освещаются вопросы обогащения золотосодержащих арсенопиритных руд с высоким содержанием углистых сланцев, а также слюдяных руд.

Раздел «Металлургия» содержит материалы, посвященные изучению условий переработки пирохлоровых продуктов, некоторым проблемам технологии скандия, извлечению упорного золота из окисленных руд осваиваемых промышленностью месторождений и меди из удоканских медных концентратов. Публикуются результаты изучения фазовых превращений аргиллитов при нагревании, реакций образования молибдатов, поведения смитсонита при восстановлении.

В разделе «Синтетическая слюда» отражены вопросы технологии синтеза искусственной слюды.

В разделе «Сообщения» публикуются работы по вопросам химического обогащения руд и применения показателя селективности для анализа обогатительного процесса.

В целом публикуемые в сборнике материалы предназначены для работников горнорудной промышленности, цветной металлургии и геологической службы.

Редакционная коллегия:

А. М. Глотов, А. С. Ивойлов (зам. отв. редактора), Д. И. Коган, А. И. Мельникова, А. П. Манохин (отв. секретарь), К. А. Молодых, Л. И. Никонова, В. Д. Томилов, А. С. Черняк (отв. редактор), И. В. Чипанин

**МЕТОДЫ АНАЛИЗА. ИЗУЧЕНИЕ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА
МИЦЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ***С. В. Лонцих***К ОЦЕНКЕ ТОЧНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА
МЕТАЛЛОМЕТРИЧЕСКИХ ПРОБ**

Полуколичественный спектральный анализ получил широкое применение в практике геологоразведочных и поисковых работ. С помощью этого анализа ежегодно выполняются миллионы определений различных элементов. Методика, способы и приемы полуколичественного спектрального анализа подробно описаны в литературе [1—5 и др.]. В то же время вопросы оценки точности и качества полуколичественного спектрального анализа нельзя считать разрешенными. Это связано с тем, что результаты анализа носят дискретный характер (устанавливается не концентрация элемента, а интервал концентрации, в котором она находится).

Степень дискретности может быть больше или меньше в зависимости от предъявляемых требований. Дискретность результатов и большая величина ошибки, сравнимая со средним результатом анализа, не дают возможности проводить оценку точности общепринятыми методами. Оценка точности с помощью квадратичной ошибки, рассчитанной обычным способом, не имеет никакого метрологического смысла [6].

В отличие от принятого способа сопоставления данных количественных методов, когда вычисляется ошибка определения в относительных процентах, при полуколичественном методе расхождения анализов нельзя оценивать таким образом. В этом случае, сопоставляя результаты повторных определений, вычисляют количество расхождений для каждого интервала концентраций [2]. Определение числа расхождений или числа совпадений не является объективной и однозначной характеристикой точности анализа. При увеличении интервала между стандартами будет увеличиваться и процент попаданий в указанный интервал. При достаточно малом интервале выдаваемых концентраций любое совпадение будет существенно случайным и число совпадений стремится к нулю. В инструкции [7] предлагается проводить оценку результатов полуколичественного спектрального анализа вычислением относительной и квадратичной ошибок. Такой прием, как указывалось выше, вряд ли может быть оправдан при полуколичественном способе анализа.

Способ оценки точности при помощи вариационных кривых [9] достаточно сложный и основан на законе нормального распределения ошибок, который не имеет места при полуколичественном анализе. Таким образом, до последнего времени не представлялось возможным указать подходящий статистический прием для оценки точности полуколичественного метода.

Более обоснованный способ применения математической статистики к оценке результатов полуколичественного спектрального анализа был предложен

В. В. Налимовым и В. В. Недлером [8]. Указанный способ, основанный на том, что распределение ошибок полуколичественного спектрального анализа подчинено закону Пуассона, был использован для сравнительной оценки точности определений различных элементов и для объективного выбора аналитических линий, анализ по которым характеризуется наибольшей точностью.

Если случайная величина, принимающая только целочисленные (дискретные) значения $x=0, 1, 2, \dots$, подчиняется рас-

пределению Пуассона, то вероятность появления какого-либо значения x определяется выражением

$$P_{\mu}(x) = \frac{\mu^x e^{-\mu}}{x!},$$

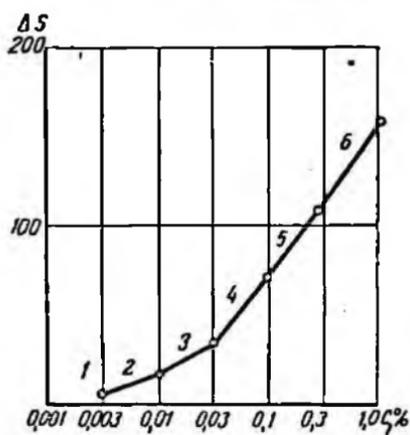
где $P_{\mu}(x)$ — вероятность появления какого-либо значения x ;
 μ — параметр распределения Пуассона;
 x — случайная величина ошибки.

Единственный параметр распределения Пуассона — μ численно равен среднему значению и дисперсии случайной величины, т. е. $\mu = \sigma_x^2 = x$. Зная μ , можно найти распределение результатов определений и оценить точность анализа.

Рассмотрим схему расчета μ для оценки точности результатов анализа.

При многократном полуколичественном спектральном анализе одного и того же образца получается ряд значений измеряемой величины. Пусть анализ выполняется с помощью эталонов, соответствующих трехкратному интервалу концентраций, и результаты представлены в следующих значениях:

1 — 0,001—0,003%; 2 — 0,003—0,01%; 3 — 0,01—0,03%; 4 — 0,03—0,1%; 5 — 0,1—0,3%; 6 — 0,3—1,0%.



Рабочая кривая для определения интервалов концентраций

Для оценки почернений спектральных линий используется лубой из приемов полуколичественного анализа. Можно для этой цели применить микрофотометр, который позволяет более объективно оценить точность метода. Пример расчета результатов фотометрирования почернения линий приводится в табл. 1.

Таблица 1

Результаты фотометрирования и расчета, ошибок анализа при определении молибдена по линии 2871,5 Å, при многократном фотографировании пробы, содержащей 0,05% Mo

Условия проведения анализа: испарение из начала угольного электрода при силе тока $I = 15 \text{ а}$; $t = 60 \text{ сек}$; спектрограф ИСП-28; фотопластины спектральные типа 1 чувствительностью 1,2 единицы ГОСТа.

№ пробы	Концентрация Mo в пробах, %	S_{Mo}	S_{Φ}	$\Delta S = S_{Mo} - S_{\Phi}$	Условные обозначения в интервалах	Ошибки x (кодировка)
1	2	3	4	5	6	7
1	0,05 *	54,6	20	34,6	4	0
2	0,05	57,6	27	30,6	3	1
3	0,05	60	20	40	4	0
4	0,05	45,4	21	24,4	3	1
5	0,05	40	16	24	3	1
6	0,05	54	11	43	4	0
7	0,05	59	14	45	4	0
8	0,05	56,5	10	46,5	4	0
9	0,05	52	18	34	3	1
10	0,05	52	14	38	4	0
11	0,05	64	10	54	4	0
12	0,05	58,8	12	46,8	4	0
13	0,05	82	13	69	5	1
14	0,05	44,6	10	34,6	4	0
15	0,05	64	18	46	4	0
16	0,05	70	16	54	4	0
17	0,05	54	17	37	4	0
18	0,05	60	14	46	4	0
19	0,05	59	21	38	4	0
20	0,05	42	9	33	3	1
21	0,001	—	—	—	—	—
22	0,003	14	10	4	—	—
23	0,01	36,4	20	16,4	—	—
24	0,03	42	10	32	—	—
25	0,1	85	15	70	—	—
26	0,3	126	21	105	—	—
27	1,0	190	30	160	—	—

$n = 20,$
 $x = 0, \dots, 14,$
 $x = 1, \dots, 6,$
 $\mu = 0,30$

* Концентрация Mo в пробах, равная 0,05%, соответствует четвертому интервалу.

По приведенным в табл. 1 стандартам строится «аналитический» (пересчетный) график (рис. 1), с помощью которого определяются значения интервалов концентрации в условных единицах

(колонка 6 табл. 1). Как видно из таблицы, каждому найденному содержанию (колонка 6) соответствует определенная ошибка x (колонка 7), которую мы рассматриваем как некоторое случайное событие и кодируем рядом целых положительных чисел 0, 1, 2... в зависимости от ее величины.

При этом если определенное по графику содержание в исследуемой пробе попадает в тот же интервал, что и «истинное» содержание, то $x=0$ (т. е. ошибки нет, событие не появилось и результат анализа кодируется числом $x=0$). Если же найденное содержание попадет в ближайший интервал, например 3 или 5, то это рассматривается как появление одного события, кодируемого значением $x=1$ и т. д.

Таким образом, мы получили следующий ряд чисел:

01011000100010000001.

Среднее арифметическое этого ряда и есть μ в выражении, т. е.

$$\mu = \bar{x} = \frac{6}{20} = 0,30.$$

Такой прием расчета весьма прост и требует минимальной затраты времени для его проведения.

При оценке точности метода, естественно, кроме величины μ необходимо указывать способ представления результатов, распределение ошибок x , чувствительность анализа и используемые аналитические линии.

Следует иметь в виду, что при анализе следовых концентраций (лежащих на пределе чувствительности метода) оценка точности с помощью параметра μ может давать несколько заниженные результаты. Это необходимо учитывать при сравнении точности различных методик полуколичественного анализа.

Ниже рассматриваются примеры использования оценки результатов полуколичественного спектрального анализа с помощью параметра μ .

1. В табл. 2 приведены результаты обработки опытных данных, полученных при проведении полуколичественного спектрального анализа нескольких образцов горных пород с известным содержанием определяемых элементов. При анализе было использовано шесть серий эталонов, составленных на различных основах (кальците, магнезите, магнетите, глине, полевом шпате и металлометрической пробе).

Анализ проводился введением проб в электрическую дугу переменного тока из канала угольного электрода. Сила тока $I=15$ а, время фотографирования спектра 60 сек.

Фотографирование спектров производилось с помощью спектрографа ИСП-28 на спектральных фотопластинках типа 1, чувствительностью 1,2 единицы ГОСТа. Оценка содержания элементов проводилась с помощью микрофотометра в трехкратных интервалах концентраций. Спектры каждой пробы и эталонов фотографировали по 3 раза.

Таблица 2

Полуколичественное определение Cu, Ni, Mo, Bi, Sn, Ba, W, Pb, Zn, Sb и Be

Элементы	Аналитические линии, Å	Чувствительность определений, %	Область используемых концентраций металла в пробах, %	Распределение ошибок	Число определений n	Вычисленное значение μ
1	2	3	4	5	6	7
Cu	3273,96	1,0001	0,003—0,0001	$x = 0 \dots 33$ $x = 1 \dots 36$ $x = 2 \dots 13$ $x = 3 \dots 6$ $x = 4 \dots 2$	90	0,98
Ni	3050,82	0,001	0,01—0,1	$x = 0 \dots 1$ $x = 1 \dots 8$ $x = 2 \dots 6$ $x = 3 \dots 2$	17	1,45
Mo	3170,25	0,001	0,001—0,1	$x = 0 \dots 26$ $x = 1 \dots 23$ $x = 2 \dots 5$	54	0,61
Bi	2897,97	0,01	0,01—0,3	$x = 0 \dots 21$ $x = 1 \dots 12$ $x = 2 \dots 3$	36	0,50
Sn	2839,99	0,001	0,001—0,1	$x = 0 \dots 7$ $x = 1 \dots 8$ $x = 2 \dots 7$	22	1,00
Ba	2335,3	0,01	0,01—0,1	$x = 0 \dots 11$ $x = 1 \dots 7$ $x = 2 \dots 0$	18	0,38
W	2946,90	0,01	0,01—0,6	$x = 0 \dots 23$ $x = 1 \dots 27$ $x = 2 \dots 1$	51	0,57
Pb	2833,07	0,001	0,01—0,1	$x = 0 \dots 47$ $x = 1 \dots 30$ $x = 2 \dots 13$	90	0,62
Zn	3345,02	0,01	0,03—0,3	$x = 0 \dots 25$ $x = 1 \dots 11$	36	0,31
Sb	2877,91	0,01	0,01—0,2	$x = 0 \dots 30$ $x = 1 \dots 15$ $x = 2 \dots 0$	45	0,31
Be	2650,47	0,01	0,01—0,1	$x = 0 \dots 12$ $x = 1 \dots 14$ $x = 2 \dots 10$	36	0,95

В табл. 2 значения μ вычислены для проб и эталонов различных по составу. Поэтому можно считать, что приведенные значения будут характеризовать максимальную ошибку для данных условий анализа.

II. В табл. 3, 4, 5, 6 приведены значения μ , вычисленные для нескольких аналитических линий олова, вольфрама, никеля и сурьмы

при многократном анализе проб с известным содержанием указанных элементов. Для анализа использованы эталоны, соответствующие по общему химическому составу анализируемым пробам.

Фотографирование спектров производилось при тех же условиях, которые приведены в первом примере.

Таблица 3

Определение вольфрама

Аналитические линии, Å	Чувствительность определений, %	Определяемая концентрация (область концентраций), %	Число определений, n	Распределение ошибок	Вычисленное значение μ	Интенсивность линий в условных единицах
1	2	3	4	5	6	7
2946,8	0,005	0,005	20	$x = 0 \dots 15$ $x = 1 \dots 5$	0,25	2,45
		0,05	20	$x = 0 \dots 17$ $x = 1 \dots 3$	0,15	18,8
		0,2	20	$x = 0 \dots 12$ $x = 1 \dots 8$	0,4	62,7
2724,4	0,005	0,005	20	$x = 0 \dots 12$ $x = 1 \dots 8$	0,4	1,59
		0,05	20	$x = 0 \dots 18$ $x = 1 \dots 2$	0,1	13,41
		0,2	20	$x = 0 \dots 14$ $x = 1 \dots 6$	0,3	37,3
2896,01	0,005	0,005	20	$x = 0 \dots 15$ $x = 1 \dots 5$	0,25	0,61
		0,05	20	$x = 0 \dots 18$ $x = 1 \dots 2$	0,1	2,11
		0,2	20	$x = 0 \dots 20$ $x = 1 \dots 0$	0*	12,57
2866,1	0,03	0,005	—	—	—	—
		0,05	20	$x = 0 \dots 0$	1,0	1,67
		0,2	20	$x = 1 \dots 20$	0,70	11,75

* $\mu = 0$, получаемое при оценке ошибки, означает, что при использовании трехкратных интервалов имеет место потеря информации, т. е. выбранный интервал может быть сужен.

Из табл. 3 видно, что при визуальной оценке концентраций наиболее точные результаты достигаются при использовании линии W 2896,01 Å ($\mu = 0,11$). Эта линия хотя и менее чувствительна, чем линии вольфрама 2946,8 и 2724,4 Å, но обладает высокой концентрационной чувствительностью.

Определение олова по линии 3034,12 (табл. 4) характеризуется наименьшей ошибкой. Эта линия обладает большой концентраци-

онной чувствительностью. При концентрациях порядка сотых долей процента наибольшей точностью определений обладает линия Sn 2421,7 Å.

Определение олова

Таблица 4

Аналитические линии, Å	Чувствительность определений, %	Определяемая концентрация (область концентраций), %	Число определений, n	Распределение ошибок	Вычисленное значение μ	Интенсивность линий в условных единицах
1	2	3	4	5	6	7
2839,9	0,001	0,005	20	$x = 0 \dots 17$ $x = 1 \dots 3$	0,15	21,50
		0,05	20	$x = 0 \dots 16$ $x = 1 \dots 4$	0,20	29,40
		0,2	20	$x = 0 \dots 11$ $x = 1 \dots 3$ $x = 3 \dots 6$	1,05	107,5
2421,7	0,01	0,005	20	—	—	—
		0,05	20	$x = 0 \dots 19$ $x = 1 \dots 1$	0,05	12,7
		0,2	20	$x = 0 \dots 20$ $x = 1 \dots 0$	0	27,9
3034,12	0,001	0,005	20	$x = 0 \dots 17$ $x = 1 \dots 3$	0,15	20,3
		0,05	20	$x = 0 \dots 18$ $x = 1 \dots 2$	0,1	98,3
		0,2	20	$x = 0 \dots 8$ $x = 1 \dots 12$	0,6	188,2

Таблица 5

Определение сурьмы

Аналитические линии, Å	Чувствительность определений, %	Определяемая концентрация (область концентраций), %	Число определений, n	Распределение ошибок	Вычисленное значение μ	Интенсивность линий в условных единицах
1	2	3	4	5	6	7
2598,1	0,003	0,005	20	—	—	—
		0,05	20	$x = 0 \dots 3$ $x = 1 \dots 17$	0,85	18,6
		0,2	20	$x = 0 \dots 5$ $x = 1 \dots 15$	0,75	46,4
2877,91	0,01	0,005	20	—	—	—
		0,05	20	$x = 0 \dots 20$ $x = 1 \dots 0$	0	9,9
		0,2	20	$x = 0 \dots 20$ $x = 1 \dots 0$	0	20,40

Аналитические линии, Å	Чувствительность определений, %	Определяемая концентрация (область концентраций), %	Число определений, n	Распределение ошибок	Вычисленное значение μ	Интенсивность линий в условных единицах
1	2	3	4	5	6	7
2682,8	0,1	0,005	20	—	—	—
		0,05	20	—	—	—
		0,2	20	$x = 0 \dots 17$ $x = 1 \dots 3$	0,15	8,2
2311,47	0,01	0,005	20	$x = 0 \dots 14$ $x = 1 \dots 6$	0,3	—
		0,05	20	$x = 0 \dots 11$ $x = 1 \dots 9$	0,45	5,0
		0,2	20	$x = 0 \dots 0$ $x = 1 \dots 20$	1,0	7,2

Наименьшей ошибкой характеризуются определения, проведенные по линии Sb 2877,91 Å (см. табл. 5). Возрастание ошибки μ для линий Sb 2311,47 и 2598,1 Å объясняется низкой концентрационной чувствительностью линии Sb 2311,47 Å и влиянием фона от близлежащей линии Fe 2598 Å (для линии 2598,1)

Таблица 6

Определение никеля

Аналитические линии, Å	Чувствительность определений, %	Определяемая концентрация (область концентраций), %	Число определений, n	Распределение ошибок	Вычисленное значение μ	Интенсивность линий в условных единицах
1	2	3	4	5	6	7
3050,82	0,001	0,005	20	$x = 0 \dots 19$ $x = 1 \dots 1$	0,05	90,7
		0,05	20	$x = 0 \dots 13$ $x = 1 \dots 7$	0,35	172,2
		0,2	20	$x = 0 \dots 1$ $x = 1 \dots 19$	0,95	215,4
3012,0	0,001	0,005	20	$x = 0 \dots 17$ $x = 1 \dots 3$	0,15	12,5
		0,05	20	$x = 0 \dots 19$ $x = 1 \dots 1$	0,05	67,8
		0,2	20	$x = 0 \dots 6$ $x = 1 \dots 14$	0,70	160,9
2992,6	0,005	0,005	20	—	—	—

Аналитические линии, Å	Чувствительность определений, %	Определяемая концентрация (область концентрации), %	Число определений, n	Распределение ошибок	Вычисленное значение μ	Интенсивность линий в условных единицах
1	2	3	4	5	6	7
2325,8	0,003	0,05	20	$x = 0 \dots 18$ $x = 1 \dots 2$	0,1	9,8
		0,2	20	$x = 0 \dots 19$ $x = 1 \dots 1$	0,05	38,9
		0,005	20	$x = 0 \dots 14$ $x = 1 \dots 5$ $x = 2 \dots 1$	0,35	—
		0,05	20	$x = 0 \dots 9$ $x = 1 \dots 11$	0,55	—
		0,2	20	$x = 0 \dots 19$ $x = 1 \dots 1$	0,05	—

Как видно из табл. 6, лучшие по точности результаты получены для линии Ni 3050,82 Å. Определения сотых и десятых долей процента следует проводить по линии Ni 2992,6 Å, которая обладает высокой концентрационной чувствительностью. Наибольшая ошибка определений имеет место для линии Ni 2325,8 Å, которая характеризуется низкой концентрационной чувствительностью и наложением полосатого спектра.

Подобного типа таблицы можно построить для аналитических линий различных элементов и вполне объективно выбрать те линии, определения по которым характеризуются наименьшим значением μ .

III. В табл. 7 приведено сравнение результатов полуколичественного спектрального анализа 22 проб, выполненных в лабораториях Казахского ВИРГа и Иргиредмета. Анализ проб в обеих лабораториях производился с помощью полуавтоматической установки АПС-ПВ-30 на спектрографах ИСП-28.

Выводы

В результате проведенной работы испытан способ оценки точности полуколичественного спектрального анализа с помощью параметра μ распределения Пуассона. Расчет параметра простой и требует минимальной затраты времени. Преимущества этого способа оценки точности, заключающиеся в его простоте и универсальности, позволяют сделать вывод о необходимости широкого использования его при оценке результатов полуколичественного спектрального анализа. Указанный прием может быть также

Таблица 7

Сравнение результатов полуколичественных определений Zn, Cu, Pb, Co, Ni

№ пробы	Цинк, %				Медь, %				Свинец, %				Кобальт, %				Никель, %			
	ВИРТ	Ирриг.-мет	Расход.-мет	ВИРТ	Ирриг.-мет	Расход.-мет	ВИРТ	Ирриг.-мет	Расход.-мет	ВИРТ	Ирриг.-мет	Расход.-мет	ВИРТ	Ирриг.-мет	Расход.-мет	ВИРТ	Ирриг.-мет	Расход.-мет		
1																				
1	Не обнаружено	Не обнаружено	—	0,003	0,003	0	—	—	—	0,003	0,004	1	0,02	0,02	0	0,02	0,02	0	0,02	
2	То же	То же	—	0,002	0,003	1	0,0007	Следы	—	0,003	0,003	0	0,03	0,04	1	0,03	0,04	1	0,03	
3	"	"	—	0,001	0,002	1	0,001	0,001	0	0,003	0,001	0	0,01	0,02	1	0,01	0,02	1	0,01	
4	"	"	—	0,002	0,003	1	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0	0,004	0,003	0	0,004	0,003	0	0,004	
5	"	"	—	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0	0,004	0,003	0	0,004	0,003	0	0,004	
5	0,12	0,07	2	0,005	0,02	4	0,04	0,05	1	0,007	0,002	3	0,004	0,003	3	0,004	0,003	1	0,004	
6	0,04	0,02	2	0,003	0,002	1	0,10	0,2	1	—	—	1	0,10	0,07	1	—	—	—	—	
7	0,05	0,04	2	0,005	0,01	3	0,45	0,5	0	0,003	0,01	5	0,45	0,03	0	—	—	—	—	
8	0,20	0,10	1	0,006	0,02	3	0,5	0,5	0	0,005	0,02	4	0,5	0,02	4	—	—	—	—	
10	0,02	0,02	0	0,003	0,008	4	0,20	0,3	1	—	—	—	0,20	—	—	—	—	—	—	
11	0,03	0,02	1	0,003	0,008	4	0,12	0,20	1	—	—	—	0,12	—	—	—	—	—	—	
12	0,03	0,02	1	0,003	0,006	3	0,07	0,08	1	—	—	—	0,07	—	—	—	—	—	—	
13	Не обнаружено	Не обнаружено	—	0,003	0,003	0	0,007	Следы	0	0,03	0,04	1	0,02	0,01	1	0,02	0,01	1	0,02	
14	0,02	0,1	6	0,003	0,002	6	0,05	0,30	5	—	—	—	0,05	—	—	—	—	—	—	
15	0,03	0,02	1	0,025	0,05	2	0,02	0,02	0	—	—	—	0,02	—	—	—	—	—	—	
16	0,05	0,05	0	0,01	0,02	1	0,060	0,08	2	0,002	0,001	1	0,060	0,001	1	—	—	—	—	
17	0,08	0,08	0	0,009	0,02	2	0,045	0,08	2	0,002	0,002	0	0,045	0,002	0	—	—	—	—	
18	0,05	0,05	0	0,009	0,02	2	0,025	0,04	1	0,002	0,002	0	0,025	0,002	0	—	—	—	—	
19	Не обнаружено	Не обнаружено	—	0,009	0,02	—	—	—	—	0,002	0,002	0	—	0,002	0,002	0,007	0,008	1	0,007	
20	0,04	0,02	2	—	—	1	0,06	0,05	1	0,002	0,002	0	0,06	0,002	0	0,007	0,008	1	0,007	
21	0,04	0,03	1	0,08	0,1	1	0,06	0,1	1	—	—	—	0,06	—	—	—	—	—	—	
22	0,04	0,03	1	0,05	0,08	1	0,2	0,1	1	—	—	—	0,2	—	—	—	—	—	—	

Для оценки расхождения между анализом было вычислено μ , при этом результаты одной из лабораторий принялись условно за истинные и относительно их рассчитывались ошибки λ .

применен при методических исследованиях, проводимых с целью совершенствования и повышения точности определений при применении полуколичественного спектрального анализа в геологии.

Таблица 8
Результаты обработки данных табл. 7

Ошибки x при вычислении расхождений	Частоты	Вычисленное значение μ
0	23	Общее число измерений 75 $\mu = 1,32$
1	31	
2	9	
3	4	
4	4	
5	2	
6	2	

ЛИТЕРАТУРА

1. Катченков С. М. Спектральный анализ горных пород. Гостоптехиздат, 1957.
2. Лонцих С. В., Недлер В. В., Райхбаум Я. Д. Спектральный анализ металлотрических проб. Госгеолтехиздат, 1959.
3. Клер М. М. Полуколичественный спектральный анализ минерального сырья. Изд. Ленинградского ун-та, 1960.
4. Ahrens L. H. Spectrochemical analysis. Addison-Wesley, 1954.
5. Калинин С. К., Файн Э. Е. Спектральный анализ минерального сырья. Изд. АН Каз. ССР, 1962.
6. Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества. Физматгиз, 1960.
7. Техническая инструкция по геохимическим методам поисков твердых полезных ископаемых. МГИОН СССР, 1962.
8. Налимов В. В., Недлер В. В. Оценка результатов полуколичественного спектрального анализа при помощи распределения Пуассона. Журнал анал. химии, вып. 4, 1958.
9. Квятковский Е. М. Графоаналитический метод оценки точности спектрального анализа и пути увеличения точности анализа металлотрических проб. Материалы совещания спектрографистов Забайкальской геофизической экспедиции, 1954.

Е. С. Костюкова

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ПРИ КОНТРОЛЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ ОКИСЛОВ Р. З. Э.*

Технологические исследования по получению чистых окислов р. з. э. со степенью чистоты 99,99% поставили перед институтом задачу повышения чувствительности спектрального анализа на редкоземельные элементы-примеси в получаемых продуктах.

* Редкоземельные элементы.

Линии, используемые при анализе

Определяемый элемент	Аналитические пары линий, Å	Область концентрации, %	Наложения и концентрация мешающих элементов, %
Магний	$\frac{\text{Mg } 2795,53}{\text{La } 2880,644}$	0,001—0,01	Fe 2795,544 (>3) Co 2802,706 (>1)
	$\frac{\text{Mg } 2852,13}{\text{La } 2880,644}$	0,0003—0,01	Fe 2852,13 (>1)
Кремний	$\frac{\text{Si } 2881,58}{\text{La } 2880,644}$	0,0003—0,03	Gd 2881,578 (>1)
	$\frac{\text{Si } 2516,2}{\text{La } 2880,644}$	0,001—0,1	
Железо	$\frac{\text{Fe } 3020,64}{\text{La } 2950,492}$	0,0003—0,03	Cr 3020,673 (>0,3) Co 3020,639 (>3)
	$\frac{\text{Fe } 3021,073}{\text{La } 2950,492}$	0,001—0,1	
Алюминий	$\frac{\text{Al } 3082,16}{\text{La } 2950,492}$	0,001—0,1	Y 3082,167 (>10) V 3082,111 (>0,1)
	Al 3944,03 (по абсолютным почернениям)	0,0003—0,01	Gd 3082,00 (>1)
Титан	$\frac{\text{Ti } 3088,03}{\text{La } 3283,95}$	0,001—0,1	Ni 3234,649 (>0,3)
	$\frac{\text{Ti } 3234,52}{\text{La } 3283,95}$	0,0003—0,01	Fe 3234,611 (>0,1)
Медь	$\frac{\text{Cu } 3273,96}{\text{La } 3283,95}$	0,0003—0,01	
Цирконий	$\frac{\text{Zr } 3279,27}{\text{La } 3283,95}$	0,003—0,1	Co 3279,256 (>3) Gd 3279,527 (>1)
	$\frac{\text{Zr } 3391,98}{\text{La } 3283,95}$	0,0003—0,01	Nd 3391,948 (>1)
Кальций	$\frac{\text{Ca } 4226,73}{\text{La } 4304,111}$	0,0003—0,01	Y 4226,726 (>10) Y 4302,294 (>10)
	$\frac{\text{Ca } 4302,53}{\text{La } 4304,117}$	0,003—0,1	
Стронций	$\frac{\text{Sr } 4215,524}{\text{полуколичественное определение}}$ только	0,001—0,1	Полоса циана CN

Определяемый элемент	Аналитические пары линии, Å	Область концентрации, %	Наложения и концентрация мешающих элементов, %	
Барий	<u>Ba 4554,04</u>	0,0003—0,01		
	<u>La 4605,093</u>			
	<u>Ba 2335,27</u>	0,03—0,1		
	<u>La 2880,644</u>			
Марганец	<u>Mn 2794,82</u>	0,0001—0,01		Co 2794,816 (>1)
	<u>La 2880,644</u>			
	<u>Mn 2949,21</u>	0,001—0,1		
	<u>La 2950,492</u>			
Никель	<u>Ni 3101,55</u>	0,001—0,1		Fe 3458,309 (>10)
	<u>La 2950,492</u>			
	<u>Ni 3458,47</u>	0,0003—0,01		
	<u>La 3283,95</u>			
Кобальт	<u>Co 3512,64</u>	0,0003—0,01		Gd 3512,51 (>10)
	<u>La 3283,95</u>			
	<u>Co 3044,005</u>	0,001—0,1		
	<u>La 2950,492</u>			
Ванадий	<u>V 3183,98</u>	0,001—0,1		
	<u>La 3283,95</u>			
Хром	<u>Cr 3018,50</u>	0,001—0,1	Nd 3018,333 (>10) Fe 2835,459 (>3)	
	<u>La 2950,492</u>			
	<u>Cr 2835,633</u>	0,001—0,1	Nd 2835,65 (>10)	
	<u>La 2880,644</u>			
Торий	<u>Th 2837,30</u>	0,003—0,1	Nd 2837,51 (>1)	
	<u>La 2880,644</u>			
Свинец	<u>Pb 2883,069</u>	0,0003—0,01	Gd 2833,753 (>10)	
	<u>Bi 2898,975</u>			
	<u>Pb 2873,316</u>	0,003—0,1		
	<u>Bi 2898,975</u>			
Олово	<u>Sn 2840</u>	0,0003—0,1		
	<u>Bi 2898,975</u>			
Сурьма	Sb 2598,062 (по абсолютным почернениям)	0,001—0,03		
	<u>Sb 2877,915</u>	0,03—0,1		
<u>Bi 2898,975</u>				

Решение этой задачи представляло известные трудности, так как многие наиболее чувствительные линии примесей в сложных спектрах редкоземельных препаратов перекрываются линиями самих р. з. э.

Для наибольшего исключения возможных наложений линий был использован прибор большой дисперсии ДФС-13 с решеткой 1200 штрихов/мм. Так как на этом приборе можно регистрировать участок спектра в интервале не более 500 Å, то для сокращения времени определения и уменьшения расхода анализируемого материала одновременно спектр дугового разряда фотографировался на приборах ДФС-13 и ИСП-28. Приборы были установлены так, что по спектрограммам, полученным на спектрографе ДФС-13, проводилось определение железа, алюминия, титана, меди, циркония, иттербия, никеля, кобальта, ванадия, кальция, а с помощью спектрографа ИСП-28 — кремния, магния, марганца, сурьмы, свинца, олова.

При выборе аналитических линий помимо фотографирования спектров различных препаратов р. з. э. были использованы данные описанных в литературе методик и таблицы спектральных линий [1—3].

В таблице приводятся аналитические линии, по которым велись определения примесей в окиси лантана. Эти перечисленные линии обеспечивали чувствительность определения от 10^{-2} до $10^{-3}\%$. Дальнейшее увеличение чувствительности анализа на 0,5—1 порядок дало применение носителя [3, 4]. Добавление носителя приводит к резкому возрастанию времени пребывания атомов в разряде и соответствующему увеличению интенсивности линии. Возможны также другие причины усиления линии в присутствии носителя: повышение полноты испарения, изменение скорости испарения и температуры дуги. Действие носителя зависит от его концентрации. При небольшой концентрации носителя эффект проявляется не в полной мере, а при очень большой концентрации снижается. Поэтому количество добавляемого носителя выбирают опытным путем. Обычно оптимальная концентрация носителя составляет 2—4%.

В настоящей методике в качестве носителя использована окись галлия, вводимая в чистый угольный порошок. Содержание окиси галлия в порошке составляло 4%. Этим порошком пробы разводились в отношении 1:1 по весу, т. е. анализируемые смеси содержали 2% окиси галлия.

Для повышения чувствительности определения свинца, цинка, олова и сурьмы лучшие результаты дает применение в качестве носителя фтористого натрия, вводимого в угольный порошок также в концентрации 4%.

В качестве эталонов использовались искусственные смеси, полученные добавлением к окиси лантана известного количества определяемых элементов. При расчете содержания последних

в смесях учитывалось способом добавок присутствие примесей в самой основе [5, 6]. Примеси вводились в смеси в виде окисей. Смеси истирались в полиэтиленовой посуде.

Источником возбуждения спектров служила дуга постоянного тока (12 а). Приготовленные смеси помещались в кратеры анодных электродов стандартных размеров (диаметр отверстия 3,5 мм, глубина канала 3 мм, толщина стенок 0,5—0,7 мм). Для анализа желательно использовать спектральные угольные электроды особой чистоты. Сотрудниками Иргиредмета использовались обычные спектрально чистые электроды, причем их концы (3—4 см от торца), где загрязнение более вероятно, обламывались и не использовались. Дополнительно угли очищали зажиганием между ними дуги 10—15 а в течение 10—15 сек. Сверловка углей производилась победитовым сверлом.

Для освещения щели спектрографов применялась стандартная трехлинзовая система с промежуточной диафрагмой. Для фотографирования спектров использовались фотопластинки: спектральные типа II, чувствительностью 16—22 единицы ГОСТа (ДФС-13) и спектральные типа I, чувствительностью 1—1,2 единицы ГОСТа (ИСП-28). Пластинки проявлялись стандартным метолгидрохиновым проявителем с контролируемой температурой (18°С).

Содержание примесей определялось по градуировочным графикам, которые имеют зависимость

$$\log \frac{I_x}{I_{cp}} = f(\log c_x).$$

Одновременное количественное определение 10—15 элементов требует сравнительно больших затрат времени на расчеты, которые должны проводиться достаточно тщательно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harrison G. Wavelength Tables of 10 000 Spectrum Lines. New-York, 1939.
2. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. Таблицы спектральных линий. Гостехиздат, 1952.
3. Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И., Липис Л. В., Чайка М. Л. Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Физматгиз, 1960.
4. Райхбаум Я. Д., Малых В. Д. О возможной причине действия носителя при спектральном анализе. Оптика и спектроскопия, т. X, вып. 4, 1961.
5. Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов, т. II. Гостехиздат, 1951.
6. Райхбаум Я. Д., Костюкова Е. С. Использование метода добавок при спектральном анализе руд на индий и германий. «Заводская лаборатория», 1958, № 8.



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ НА ИЗЛУЧЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПЛАМЕНИ МЕТОДОМ РАЗДЕЛЬНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

Выяснение механизма помех излучения при пламенной фотометрии растворов является одним из важных методических вопросов, требующих тщательного и всестороннего изучения.

В предыдущей статье [1] сообщалось, что плавиковая кислота несколько повышает интенсивность излучения щелочных металлов, а соляная, бромистоводородная и иодистоводородная кислоты, как это было установлено ранее [2] и подтверждено исследованиями автора, наоборот, заметно снижают интенсивность линий. Опубликованы сообщения ряда авторов [2, 3] о том, что азотная, серная и фосфорная кислоты также подавляют излучение щелочных металлов.

В настоящей статье освещаются результаты работы по выяснению механизма указанного явления с помощью метода раздельного распыления.

Сущность раздельного распыления [3, 4] заключается в том, что для введения растворов в пламя используются два отдельных распылителя, работающих независимо и вводящих в пламя одновременно, но раздельно растворы определяемого и сопутствующего веществ.

Интенсивность линий металла в пламени, как известно, определяется парциальным давлением его атомов, зависящим в свою очередь в той или иной мере от разнообразных процессов, происходящих при введении раствора соли элемента в пламя.

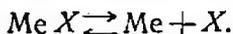
Ниже рассматриваются главные из этих процессов, а также те факторы, которые определяют характер и направленность их.

Исследуемый раствор всасывается и распыляется на мельчайшие капельки различной величины струей сжатого воздуха. Большая часть более крупных капель конденсируется на стенках камеры распыления и стекает вниз. Только небольшая часть мельчайших капелек в виде аэрозоля вводится в пламя.

Различные физические свойства раствора — плотность, вязкость, поверхностное натяжение и т. д. — безусловно оказывают значительное влияние на скорость всасывания, распыления и на размеры капелек. Изменение этих факторов в зависимости от концентрации и физико-химических особенностей примесей сказывается на количестве раствора, подаваемого в пламя, и, следовательно, на интенсивности линий определяемого элемента.

За относительно короткое время прохождения капелек раствора через пламя растворитель испаряется, вследствие чего образуются

твердые частицы растворенных веществ. Компоненты твердых частиц, включая определяемый элемент и другие примеси, могут испаряться и переходить в газовую фазу, где происходит диссоциация соли металла на атомы металла и кислотный остаток



Атомы металла в газовой фазе частично ионизируются, частично образуют новые соединения с молекулами и радикалами.

Кислоты, как и другие вещества, находящиеся в исследуемом растворе, могут изменять интенсивность излучения металла, воздействуя на какой-либо из перечисленных выше процессов.

Методом раздельного распыления можно в некоторой степени выяснить, происходит ли при введении той или другой кислоты в раствор соли щелочного металла нарушение процессов, протекающих в самом пламени, или оно имеет место ранее, при распылении раствора. Предполагается, что при раздельном распылении определяемое и сопутствующее вещество ведут себя независимо как в жидкой, так и в твердой фазах и, следовательно, они независимы и в процессе испарения (редкое исключение могут составлять отдельные частички аэрозоля этих веществ, соединяющихся в процессе подачи в потоке газа).

В конечной стадии процесса, после перехода в газовую фазу и испарения, исследуемое вещество и примесь смешиваются и могут взаимодействовать [4]. Таким образом, если сопутствующее вещество влияет на процессы распыления или испарения, то в случае раздельного распыления этих помех не должно быть. Изменения же интенсивности излучения (помехи) от действия сопутствующего вещества на процессы химического равновесия в газовой фазе имеют место как при раздельном, так и при смешанном распылениях.

Для раздельного распыления растворов солей металлов и кислот была собрана горелка с питанием от двух распылителей (рис. 1).

Для измерения интенсивности излучения использовался пламенный фотометр, основными узлами которого являются монохроматор УМ-2, фотоумножители ФЭУ-17 и ФЭУ-22 (для измерения соответственно в видимой и инфракрасной частях спектра), стабилизированный выпрямитель ВСФ, вольтметр универсальный ВЛУ-2 или ВОЛУ-1.

При раздельном распылении раствор соли определяемого элемента подается в распылитель 3, а раствор кислоты — в распылитель 4. При обычном распылении смешанный раствор (раствор соли металла в растворе кислоты) поступает в распылитель 3, а чистая вода — в распылитель 4 одновременно. Отсчеты величин фототока, полученные при раздельном и смешанном распылении, выражены в процентах к отсчету для чистого водного раствора соли соответствующей концентрации и приведены в таблице.

Для исследования были приготовлены водные растворы хлористых солей натрия, калия и лития с концентрацией металла 30 мкг/мл, растворы этих же солей в соляной, плавиковой, бромистоводородной, иодистоводородной, азотной, серной и фосфорной кислотах различной концентрации (0,1; 1; 2; 5 моль/л) и растворы перечисленных кислот 0,1; 1; 2; 5 М.

Проведенные опыты показали, что соляная, азотная, бромистоводородная, иодистоводородная и фосфорная кислоты оказывают комбинированное влияние на излучение щелочных металлов: с одной стороны, препятствуют испарению металла, а с другой — реа-

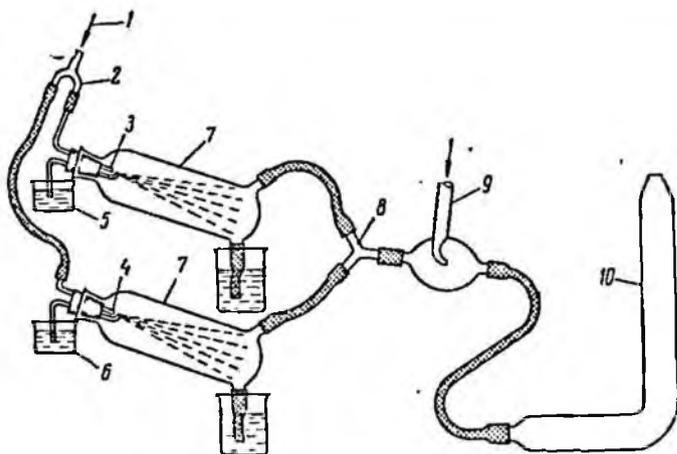


Схема введения растворов в пламя через два распылителя [3]:

1 — поступление сжатого воздуха; 2, 8 — тройники; 3, 4 — распылители; 5, 6 — растворы, вводимые в пламя; 7 — камеры распылителей; 9 — поступление ацетилена; 10 — горелка

гируют с ним в газах пламени, так как снижение интенсивности излучения происходит не только при введении этих кислот в пламя в одном растворе с солью изучаемого металла, но при введении их через другой распылитель (см. таблицу).

Серная кислота, видимо, препятствует испарению соли металла из частиц аэрозоля, ибо при введении ее через другой распылитель почти не наблюдается изменения интенсивности излучения. Аналогичные выводы в отношении влияния серной, соляной и фосфорной кислот на интенсивность излучения натрия и калия были сделаны Н. С. Полуэктовым и М. П. Никоновой [3].

Плавиковая кислота способствует испарению из частиц аэрозоля, не оказывая влияния на излучение щелочных металлов при введении ее через другой распылитель в пламя.

Проведенное исследование подтверждает общее положение о том, что механизм воздействия различных кислот на интенсивность излучения щелочных металлов неодинаков [3].

Таблица

Влияние кислот на интенсивность излучения щелочных металлов

Исследуемый элемент	Концентрация, мг/мл	Длина волны, мик	Сопутствующая кислота	Концентрация кислоты, моля/л	Интенсивность линий при введении кислоты от интенсивности линий без кислоты, %	
					вместе	порознь
Na	30	589,0—589,6	HCl	1	86	97
Na	30	589,0—589,6	HCl	2	75	80
Na	30	589,0—589,6	HCl	3	66	76
Na	30	589,0—589,6	HF	2	103	100
Na	30	589,0—589,6	HF	5	106	100
Na	30	589,0—589,6	HBr	1	84	93
Na	30	589,0—589,6	HBr	2	71	74
Na	30	589,0—589,6	HBr	5	59	75
Na	30	589,0—589,6	H ₃ PO ₄	0,1	91	97
Na	30	589,0—589,6	H ₃ PO ₄	1	57	96
Na	30	589,0—589,6	H ₃ PO ₄	2	43	71
Na	30	589,0—589,6	H ₂ SO ₄	5	76	98
Na	30	589,0—589,6	HJ	1	86	97
Na	30	589,0—589,6	HJ	5	70	89
Na	30	589,0—589,6	HNO ₃	5	87	96
Na	30	589,0—589,6	HF	5	107	100
K	30	766—769	HCl	1	84	93
K	30	766—769	HBr	1	82	86
K	30	766—769	HJ	1	81	96
K	30	766—769	HJ	2	72	76
K	30	766—769	H ₂ SO ₄	2	84	100
K	30	766—769	H ₃ PO ₄	1	40	60
Li	30	670,8	HF	5	106	100

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаевич С. Б. Влияние некоторых анионов на интенсивность линий щелочных металлов в спектре пламени, Иргиредмет, Научные труды, вып. 11. Госгортехиздат, М., 1963.

2. G. Collins, H. Polkinhorne. An investigation of anionic interference in the determination of small quantities of potassium and sodium with a new flame photometer, Analyst, 74, 8, 1952.

3. Полуэктов Н. С., Никонова М. П. О взаимном влиянии элементов на интенсивность излучения в пламени. «Журн. анал. химии», XIII, 1958.

4. S. Fukushima. Mechanism and Elimination of Interferences in Flame Photometry, Mukrochimica Acta, 1959, 4 Heft.

УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ТАНТАЛА В РУДАХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Для контроля процессов обогащения различных по составу руд и продуктов их переработки необходим быстрый и достаточно точный метод определения тантала и ниобия.

При решении вопроса о повышении экспрессности определения этих металлов за основу был взят метод с применением кристалл-виолета для тантала и одновременным определением ниобия с роданидом [1]. Определение тантала основано на реакции образования окрашенного комплекса фтортанталата калия с кристалл-виолетом, экстрагируемого бензолом; определение ниобия — на образовании окрашенного роданидного комплекса, экстрагируемого эфиром. Метод предусматривает предварительное отделение тантала и ниобия от основной массы сопутствующих элементов осаждением таннином в серноокислой среде.

Помимо этого учитывались рекомендации [2] по определению тантала, основанному на извлечении органическими экстрагентами фторидных комплексов тантала с роданидом 6Ж или бутилроданином Б из сильноокислых растворов, что позволяет избежать влияния большинства посторонних элементов.

Работа проводилась в двух направлениях: 1) сокращение времени разложения анализируемого материала; 2) выяснение возможности определения тантала и ниобия без отделения от сопутствующих элементов.

Разложение проб по существующим методикам определения тантала и ниобия проводится смесью плавиковой и серной кислот с последующим сплавлением нерастворимого остатка с пирокислым калием. Широко используется также щелочное сплавление проб [3, 4]. Кроме того, в большинстве случаев для отделения тантала и ниобия от мешающих элементов применяется осаждение таннином. Указанные способы подготовки проб к колориметрированию связаны с очень трудоемкими операциями разложения, осаждения, выстаивания и фильтрования больших объемов растворов, затем прокаливанию и повторного сплавления.

При выборе способа разложения анализируемого материала авторы исходили из того, что все ниобиево-танталовые минералы полностью растворяются в плавиковой кислоте.

Разложение проводилось при нагревании до выпаривания растворов до сухого состояния, при этом пробы хорошо растворялись, фтористый кремний при нагревании улетучивался, а ниобий и тантал образовывали с фтором растворимые комплексы; при выпаривании не наблюдалось потерь тантала и ниобия за счет улетучивания.

В результате проведенной работы выяснилось, что фториды тантала и ниобия хорошо растворимы в винной кислоте, в кото-

рой частично растворяются также фториды алюминия и железа и практически не растворяется фторид титана.

Определение тантала в виннокислых растворах проводилось фотоколориметрическим методом с применением кристаллвиолета по методике А. Л. Боровиковой [1], но в бензольный слой после экстракции добавлялся ацетон для стабилизации окраски бензольного экстракта, как это рекомендуется В. И. Скрижанской (ВСЕГЕИ).

Определение ниобия проводили из аликвотных частей того же раствора. Разработанная методика проверена на контрольных танталосодержащих образцах и результаты по определению приведены в табл. 1. В качестве контрольных образцов использовались эталонные пробы спектральной лаборатории Иргиредмета, представляющие собой в основе эвдиалитовую руду и циркониевый концентрат.

Таблица 1

Результаты фотоколориметрического определения тантала в контрольных образцах

Содержание Ta_2O_5 , %			Точность определения ($C_0 - C_{cp}$), абс. %	Воспроизводимость		
эталон, C_0	найдено, C_1	C_{cp}		ΔC ($C_{cp} - C_1$), абс. %	ΔC_{cp} , абс. %	Относительная ошибка $\frac{\Delta C_{cp}}{C_{cp}} \cdot 100\%$
0,0040	0,0030	0,0037	-0,0003	+0,0007	0,00035	9,4
	0,0037			± 0		
	0,0040			-0,0003		
	0,0041			-0,0004		
0,013	0,013	0,015	+0,002	+0,002	0,0012	8,0
	0,015			± 0		
	0,016			-0,001		
	0,017			-0,002		
0,016	0,015	0,017	+0,001	+0,002	0,001	7,0
	0,017			± 0		
	0,018			-0,001		
	0,019			-0,002		
0,020	0,018	0,020	± 0	+0,002	0,002	10,0
	0,019			+0,001		
	0,022			-0,002		
	0,023			-0,003		
0,037	0,037	0,040	+0,003	+0,003	0,0017	4,2
	0,040			± 0		
	0,042			-0,002		
	0,042			-0,002		

Из таблицы видно, что ускоренный метод позволяет вести определение тантала с погрешностью от 4 до 10% относительных. Затем было проанализировано на тантал большое количество проб

различных месторождений. Сравнение результатов анализов по одному из месторождений, проведенных в двух лабораториях, приводится в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение результатов определения тантала

Иргиредмет (ускоренный метод)	Лаборатория Экспедиции (таннино-пирогалловый метод)	Иргиредмет (ускоренный метод)	Лаборатория Экспедиции (таннино-пирогалловый метод)
Содержание Ta_2O_5 , %		Содержание Ta_2O_5 , %	
0,0037	0,0030	0,28	0,31
0,0040	0,0030	0,43	0,42
0,0050	0,0040	0,53	0,52
0,0086	0,0090	0,76	0,81
0,017	0,015	1,41	1,55
0,017	0,019	1,74	1,59
0,13	0,16	2,13	2,00
0,19	0,22	2,41	2,63

На большом количестве технологических проб было проведено определение тантала и ниобия из одной навески. Сравнительные результаты по определению тантала и ниобия предлагаемым методом и методом с осаждением таннином приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительные результаты определения тантала и ниобия (%)

Ta_2O_5		Nb_2O_5	
фторидный	танниновый	фторидный	танниновый
0,070	0,060	1,60	1,58
0,054	0,050	1,40	1,47
0,030	0,024	0,35	0,40
0,014	0,015	0,10	0,08
0,080	0,072	1,60	1,82
0,070	0,060	1,20	1,25
0,040	0,036	0,80	0,84
0,054	0,050	1,10	1,15
0,050	0,040	0,80	0,87
0,060	0,070	0,09	0,09

Из данных таблицы видно, что предлагаемый вариант методики определения тантала и ниобия дает результаты, согласующиеся с данными других методов, и может быть рекомендован для анализа проб на тантал и ниобий.

Ниже приводится инструкция фотоколориметрического определения тантала и колориметрического определения ниобия.

Необходимые реактивы:

фтористоводородная кислота; 8%-ный раствор винной кислоты, содержащий в 1 л 40 г пиросернистого калия и 40 мл 5%-ного раствора серной кислоты; 4%-ный раствор винной кислоты, содержащий в 1 л 20 г пиросернистого калия и 20 мл 5%-ного раствора серной кислоты; фтористый калий (20%-ный водный раствор); кристаллвиолет (0,25%-ный водный раствор); соляная кислота 1:7; бензол; ацетон; пятиокись тантала. (Типовой раствор, содержащий в 1 мл раствора $5\gamma\text{Ta}_2\text{O}_5$); пятиокись ниобия. (Типовой раствор, содержащий в 1 мл раствора $100\gamma\text{Nb}_2\text{O}_5$); роданистый калий (20%-ный водный раствор); двухлористое олово: 15 г растворяют в 38 мл HCl плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$ и доводят водой до объема 100 мл; соляная кислота 1:1; этиловый эфир.

Ход анализа

Навеску анализируемого материала 0,1—1 г помещают в платиновую чашку, смачивают небольшим количеством воды, приливают 25—50 мл HF , хорошо перемешивают платиновым шпателем и выдерживают при температуре примерно 100°C в течение 1,5—2 ч. Затем температуру увеличивают и проводят выпаривание до прекращения выделения беловатых паров SiF_4 . После этого чашку снимают с плиты, приливают 25 мл раствора № 2, перемешивают, нагревают примерно до температуры $30—50^\circ\text{C}$ в течение 1 ч или заливают холодным раствором и оставляют на ночь. Затем раствор переносят в мерную колбочку емкостью 50 мл и доводят до метки водой.

Если анализируются пробы с большим содержанием тантала и ниобия, мерные колбочки следует брать емкостью 100—200 мл и соответственно увеличивать объем раствора № 2. После тщательного перемешивания и отстаивания раствора берут аликвотные части на определение тантала и ниобия.

Определение тантала

Аликвотную часть раствора 0,5—10 мл помещают в пробирку с притертой пробкой. При взятии аликвота меньше 10 мл его доводят до указанного объема раствором № 3. Затем вводят 1 мл кристаллвиолета, перемешивают, приливают 10 мл бензола, не перемешивая, добавляют 0,5 мл раствора фтористого калия, закрывают пробкой и энергично встряхивают в течение 1 мин. После полного расслаивания растворов отбирают пипеткой с грушей примерно 7—9 мл экстракта и переносят в сухую пробирку с притертой пробкой, на которой нанесена метка 10 мл и прилито предварительно 3 мл ацетона. Экстракт приливают в пробирку до метки 10 мл, закрывают пробкой, перемешивают и через 30—40 мин измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром 5 ($\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ мкм}$) при толщине слоя 2 см. Содержание пятиокиси тантала рассчитывают по калибровочной кривой.

Определение ниобия

Берут аликвотную часть раствора 0,5—4 мл в пробирку с притертой пробкой. При взятии аликвота меньше 4 мл доводят до указанного объема раствором № 3. Затем приливают 3 мл роданистого калия, 3 мл хлористого олова, 6 мл соляной кислоты 1:1. После прибавления каждого реактива раствор перемешивают. Затем прибавляют 5 мл этилового эфира, встряхивают в течение 30 сек. После полного расслаивания растворов окраску эфирного слоя сравнивают со шкалой стандартных растворов.

При анализе руд и продуктов обогащения, содержащих кальциевые минералы (апатит, кальцит), необходимо предварительно обработать такие пробы соляной кислотой 1:7. При этом указанные минералы растворяются почти полностью, нерастворимый остаток отфильтровывается, озоляется, переносится в платиновую чашку и дальнейший ход анализа проводится, как указано выше.

Руды и продукты обогащения особо сложного состава, содержащие касситерит и минералы вольфрама, а также железосодержащие минералы, разлагают сплавлением со щелочью в железных или никелевых тиглях, затем из солянокислого раствора проводят однократное осаждение тантала и ниобия таннином и отфильтровывают. Сожженный осадок обрабатывают плавиковой кислотой и дальнейший анализ проводят, как указывалось ранее.

Выводы

1. Предложен новый вариант определения тантала и ниобия из одной навески, не требующий длительного разложения и отделения от мешающих элементов.

2. Метод апробирован на рудах и продуктах переработки различных месторождений и внедрен в практику работы химических лабораторий института.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боровикова А. Л. Колориметрическое определение тантала с кристаллинолетом и ниобия с роданидом из одной навески. Бюллетень ВИМСа «Методические материалы для лабораторий геологических управлений и экспедиций», 1961, № 7.

2. Павлова Н. Н., Блюм И. А. Экстракционно-фотометрическое определение тантала с бутилродамином Б и роданидом БЖ. «Заводская лаборатория», 1962, № 11.

3. Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В. Анализ минерального сырья. Госхимиздат, 1959.

4. Шеллер В. Р., Поуэлл А. Р. Анализ минералов и руд редких элементов. Госгеолгиздат, 1962.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ОБЪЕМНОГО ФТОРИДНОГО МЕТОДА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ КРЕМНЕКИСЛОТЫ В СИЛИКАТНЫХ ПОРОДАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

За последние годы в литературе по химии появились статьи, в которых дается положительная оценка метода Гото и Какита — объемного фторидного метода определения значительных количеств кремнекислоты. Метод применен для определения кремнекислоты в силикатах, высококремнистых сплавах, железных рудах, сталях и других материалах [1—8]. Ф. В. Зайковским, Г. Ф. Садовой и Е. Ф. Фуртовой [1] этот метод проверен применительно к определению кремнекислоты в минеральном сырье и получил положительную оценку.

Сущность метода заключается в следующем. В сильнокислом растворе кремневая кислота в присутствии фторидов образует с ионами калия труднорастворимый осадок кремнегексафторида калия (K_2SiF_6). Растворимость его подавляется введением большого избытка ионов калия. Под действием горячей воды кремнегексафторид калия гидролизует по уравнению



Выделившуюся плавиковую кислоту оттитровывают раствором едкого натра и таким образом определяют содержание кремнекислоты.

По утверждению авторов, метод обладает рядом преимуществ, главное из которых — скорость выполнения анализа при той же точности, что и обычным весовым методом.

Авторами проведена работа по освоению объемного фторидного метода определения кремния применительно к различным видам минерального сырья, а также к некоторым кремний-алюминиевым сплавам.

Ниже приведены результаты этой работы.

Разложение материала

Ф. В. Зайковский и др. [1] предлагают проводить разложение материала сплавлением в платиновом тигле с карбонатом калия или в никелевом тигле с едким калием. Предлагается также проводить сплавление с едким калием или натрием в серебряном тигле [2].

При сплавлении с карбонатом калия были получены хорошо совпадающие результаты только в пробах с легкоплавким материалом: полевыми шпатами, смесями их с кварцем (табл. 1). Пробы кварцевого песка, тем более алюмосиликатов (силлиманиты, андалузиты, бокситы, аргиллиты), не могут быть полностью сплавлены с поташом. Поэтому мы сплавливали их с содой при высокой температуре.

Сплавление проб можно проводить также со смесью поташа и соды, взятых в весовых отношениях от 1 : 1 до 1 : 3. Этот метод разложения проверен на пробах смесей полевых шпатов и кварца (см. табл. 1).

Таблица 1

Сравнительные данные определения кремнекислоты
объемным фторидным и весовым методами

Характеристика материала	Определение SiO ₂ , %, методами		Отклонения, %	
	объемным	весовым	абсолютных	относительных
<i>Сплавление с поташом</i>				
Полевой шпат + кварц	60,45	61,07	-0,62	-1,0
То же	80,71	81,96	-1,25	-1,52
• • • • •	72,65	72,60	+0,05	+0,07
• • • • •	34,72	34,10	+0,62	+1,82
<i>Сплавление с содой</i>				
Андалузитовый продукт	45,50	45,60	-0,10	-0,22
То же	51,07	50,60	+0,41	+0,82
Силлиманитовый продукт	60,83	60,28	+0,55	+0,92
То же	40,27	40,02	+0,25	+0,62
Полевой шпат + кварц	68,15	67,76	+0,39	+0,57
Шлак	15,54	15,90	-0,36	-2,26
• • • • •	19,44	19,52	-0,08	-0,41
<i>Сплавление со смесью поташа и соды (1:1)</i>				
Полевой шпат + кварц	40,75	40,2	+0,55	+1,37
То же	37,84	37,66	+0,18	+0,49
• • • • •	47,3	47,1	+0,20	+0,42
• • • • •	36,93	36,3	+0,73	+2,0
• • • • •	50,39	50,4	-0,01	-0,02
• • • • •	31,16	31,56	-0,40	-1,27
• • • • •	43,66	43,56	+0,10	+0,23
• • • • •	44,93	44,74	+0,19	+0,43
• • • • •	41,92	42,06	-0,14	-0,33
• • • • •	51,38	51,26	+0,12	+0,23
<i>Сплавление с едким натром</i>				
Силлиманит	37,36*	37,90	-0,54	-1,42
Полевой шпат + кварц	53,25*	53,53	-0,28	-0,52

* Среднее из пяти определений.

Проверена также возможность разложения проб сплавлением с едким натром. Вместо рекомендуемых [1, 2] дефицитных никелевых или серебряных тиглей проводилось сплавление в железных тиглях. Результаты также получились вполне удовлетворительные.

Некоторым неудобством является лишь то, что сплав приходится растворять не в соляной кислоте 1:1, насыщенной хлористым калием, как это делается при сплавлении в платиновых тиглях, а в воде. Затем уже подкисленный раствор сплава насыщается сухим хлористым калием. Это насыщение проходит довольно медленно и ход анализа удлиняется.

Воспроизводимость и чувствительность метода

Для выяснения воспроизводимости получаемых объемным методом результатов проводилось определение кремнекислоты из 10—12 параллельных навесок в четырех пробах различного состава. Результаты всех определений приведены в табл. 2. В исследованном интервале содержаний кремнекислоты относительная ошибка отдельных определений лежит в пределах $\pm 0,32$ — $1,06\%$. Эта величина характеризует воспроизводимость метода как вполне удовлетворительную.

Таблица 2

Воспроизводимость результатов определения кремнекислоты
объемным фторидным методом

Характеристика материала	Число определений, л	Определение (среднего)	Средние отклонения от среднего содержания, %	
			абсолютные	относительные
Кварцевый песок	12	96,59	$\pm 0,31$	$\pm 0,32$
Полевой шпат + кварц	10	53,88	$\pm 0,24$	$\pm 0,46$
Силлиманит	10	37,84	$\pm 0,24$	$\pm 0,63$
Боксит	12	18,37	$\pm 0,194$	$\pm 1,06$

Для определения наименьшего количества кремнекислоты, которое еще можно определить с достаточной точностью объемным фторидным методом, был проведен следующий опыт: 0,1 г химически чистой прокаленной кремнекислоты сплавили с содой в платиновом тигле, сплав выщелочили водой, добавили соляную кислоту до слабокислой реакции и в мерной колбе емкостью 200 мл довели водой до метки. Из полученного раствора отбирали аликвотные части, соответствующие 25, 20, 15, 10 и 5 мг SiO_2 и определяли в них кремнекислоту объемным фторидным методом. Результаты этого опыта приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, при наличии в образце 10 мг SiO_2 и более объемный фторидный метод дает хорошие результаты. При наличии 5 мг получаются заниженные результаты, вероятно, за счет значительной относительной растворимости осадка кремнефторида.

Таким образом, при навеске 0,1 г можно уверенно определять в пробах содержание SiO_2 от 10% и выше; при навеске 0,25 г

приблизительно от 4%, т. е. во всем диапазоне значительных содержаний кремнекислоты. Определение последней при содержании ниже 4% лучше проводить фотоколориметрическим методом.

Таблица 3

Определение SiO_2 объемным фторидным методом в образце химически чистой кремнекислоты

Взято, мг	Определено, мг	Отклонение		Примечание
		мг	%	
25	24,78	-0,22	-0,88	Четыре параллельные навески
20	20,28	+0,28	+1,40	
15	15,0	$\pm 0,00$	$\pm 0,00$	
10	9,75—9,91	-(0,09—0,25)	-(0,9—2,5)	Семь навесок
5	4,66—4,87	-(0,13—0,34)	-(2,6—6,8)	

Промывание осадка кремнегексафторида калия

В ходе анализа полученный кремнегексафторид калия должен быть тщательно отмыт от кислоты. Осадок довольно хорошо растворим в воде. Для подавления его растворимости в промывную жидкость вводят большой избыток ионов калия в виде хлористой или азотнокислой соли. Растворимость осадка становится практически ничтожной, если промывать его насыщенным в 50%-ном спирте раствором хлористого калия. Учитывая дефицитность спирта, осадок промывали насыщенным водным раствором хлористого калия [1] в строго одинаковых условиях, расходуя на каждую пробу не более 90—100 мл (10 раз). Каждую порцию промывной жидкости отсасывали почти досуха.

Установка титра раствора едкого натра

Установку титра раствора едкого натра предлагается проводить по его нормальности [1—8]. Причем для одной и той же нормальности разными авторами приводятся различные значения титра едкого натра. Так, в пересчете на 1 мл 1 н. раствора даются значения: 0,0152 г SiO_2 [1]; 0,015017 [3]; 0,0160 [5]; 0,0150 [6]; 0,015304 [8].

Между тем теоретический титр 1 н. раствора едкого натра по SiO_2 , как это следует из реакции гидролиза осадка кремнегексафторида калия, должен быть равен 0,015022 г/мл (по международным атомным весам 1957 г.).

При пользовании теоретическим титром получали для кремнекислоты заниженные результаты. Это вполне объяснимое явление. Теоретический титр может соответствовать действительности только при полной нерастворимости кремнегексафторида калия в промывной жидкости (например, в случае промывания его на-

сыщенным спиртовым раствором хлористого калия). Чтобы учесть небольшие потери за счет растворения при промывании осадка насыщенным раствором хлористого калия, устанавливали «практический» титр раствора едкого натра, проводя в тех же условиях анализ проб с известным содержанием кремнекислоты.

Применимость метода

Объемный фторидный метод определения кремнекислоты в лаборатории Иргиредмета нашел широкое применение. Кроме анализа бокситов и упомянутых выше пород, содержащих полевые шпаты, кварц, алюмосиликаты (силлиманит и андалузит), метод с особым успехом применен для анализа проб, в которых определение кремнекислоты обычным методом затруднено.

Так, например, данный метод применялся для определения кремнекислоты во фторсодержащих искусственных продуктах и горных породах. Первые из них были представлены искусственной слюдой-фторфлогопитом, содержащей до 9% фтора; в некоторых образцах наряду с фтором присутствовали значительные количества бария. Из природных фторсодержащих пород определялась кремнекислота во флюоритовых рудах (до 60% CaF_2).

Надежные результаты получены при определении кремнекислоты объемным методом в оловосодержащих продуктах (олова 15—20%) и медных концентратах (меди 30—40%).

Метод применен также с положительным результатом для определения кремния в кремний-алюминиевых сплавах. Определение проводили в условиях, рекомендованных М. Хасэгава [3].

Как известно, определение кремнекислоты обычным весовым методом во всех перечисленных продуктах весьма трудоемко, отнимает много времени. Анализ объемным фторидным методом в этих продуктах проводился так же, как и в простых силикатных пробах, без каких-либо затруднений.

На основании проведенной работы можно сделать вывод, что объемный фторидный метод может быть применен для определения кремнекислоты в природных и искусственных продуктах. Он не уступает по точности обычно применяемому весовому методу, но превосходит его не менее чем в два раза по скорости выполнения анализа.

Ниже приводятся инструкции определения кремнекислоты объемным фторидным методом.

Силикатные породы, руды, продукты обогащения.

Сплавление с поташом или содой в платиновых тиглях.

Навеску материала 0,1 г при содержании $\text{SiO}_2 > 60\%$ и 0,2—0,25 г при содержании $\text{SiO}_2 < 60\%$ смешивают с 3 г карбоната калия, карбоната натрия или их смесью и сплавляют в платиновом тигле.

Тигель с охлажденным сплавом ставят в стакан из полиэтилена емкостью 250—500 мл. В тигель наливают небольшими порциями 30 мл соляной кислоты 1:1, насыщенной хлористым калием. По окончании реакции тигель вынимают стеклянной палочкой и обмывают 50 мл той же кислоты. К раствору добавляют 20 мл насыщенного раствора фторида натрия, перемешивают и дают постоять 6—8 мин. Осадок отсасывают воронкой Бюхнера ($\alpha=40\div 50$ мм), в которую поверх фильтра с синей лентой или двух фильтров с белой лентой кладут слой фильтробумажной массы толщиной 2—3 мм. Осадок промывают 10 раз насыщенным холодным раствором хлористого калия, каждый раз отсасывая его полностью.

Фильтр с осадком кремнефторида калия вынимают из воронки чистым пинцетом, сбрасывают в стеклянный стакан емкостью 250—500 мл, добавляют в него около 100 мл кипящей воды, хорошо перемешивают, приливают 7—8 капель 1%-ного раствора фенолфталеина и титруют 0,5 н. раствором едкого натра до появления устойчивого розового окрашивания.

Титр раствора едкого натра устанавливают путем анализа стандартных образцов с известным содержанием кремнекислоты [9]: № 47 — шлак медной плавки; 55-а — шамотный кирпич; 56-а — динас и другие.

Сплавление с едким натром в железных тиглях

Навеску пробы 0,1—0,2 г помещают в железный тигель, прибавляют 3 г едкого натра или калия и сплавляют в муфельной печи при 700—750°С. Тигель вначале ставят на край открытой печи для удаления влаги из едкой щелочи, затем передвигают в горячую зону.

Тигель с не вполне остывшим сплавом переносят в стеклянный стакан емкостью 300 мл, предварительно налив в него 20 мл горячей воды. После полного разложения сплава тигель обмывают струей горячей воды, небольшим количеством разбавленной 1:9 соляной кислоты и снова водой. Объем раствора должен быть не более 50 мл, так как выделение осадка из больших объемов происходит медленнее.

Щелочной раствор тотчас переносят из стеклянного стакана в полиэтиленовый, стенки стеклянного стакана обмывают 30 мл концентрированной соляной кислоты, а затем несколькими миллилитрами горячей воды. Соляную кислоту переносят в полиэтиленовый стакан, непрерывно перемешивая основной раствор. Туда же добавляют 20 мл насыщенного раствора фторида натрия. После охлаждения до комнатной температуры добавляют хорошо растертый хлористый калий до насыщения раствора, энергично перемешивая после каждой порции, и дают избыток 1—2 г. Далее ведут анализ, как описано выше.

Кремний-алюминиевые сплавы

0,1—0,25 г растертой в порошок пробы сплава растворяют в полиэтиленовом стакане емкостью 250—500 мл в смеси 30 мл горячей азотной 1:1 и 5 мл плавиковой кислот. После полного растворения разбавляют водой до 50 мл, охлаждают до комнатной температуры и вводят хорошо растертый азотнокислый калий до полного насыщения раствора. Далее ведут анализ, как описано выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайковский Ф. В., Садова Г. Ф., Фуртова Е. Ф. Экспрессный объемный метод определения двуокиси кремния в минеральном сырье. Бюллетень ВИМСа, «Методические материалы», № 12 (212), 1960.
2. Шайо. Быстрое определение кремневой кислоты. Бюллетень ВИМСа, «Методические материалы», № 12 (212), 1960.
3. Хасэгава М. Быстрое титриметрическое определение кремния в алюминиевых сплавах. РЖХим, 1961, № 8.
4. Луврие, Войнович. Титриметрическое определение двуокиси кремния. РЖХим, 1960, № 11.
5. Glaso Oistein Patrauer Glog. Определение кремнекислоты в железных рудах. РЖХим, 1962, № 2.
6. Габрцетл, Габрцетлова. Титриметрическое определение кремния в стали. РЖХим, 1959, № 8.
7. Методы быстрого определения кремния и алюминия в полевых условиях. РЖХим, 1959, № 23, т. 1, стр. 11.
8. Накамура Куракити, Хасэгава Масами. Метод быстрого определения кремния в ферросилиции. РЖХим, 1959, № 22, т. 1.
9. Перечень стандартных образцов химического состава и эталонов для спектрального анализа. Свердловск, 1958.

Э. А. Морген, Е. А. Анисимова

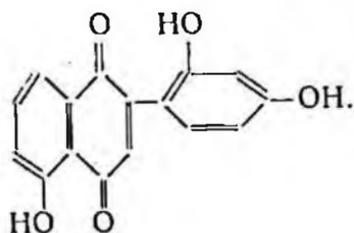
ФЛУОРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ БЕРИЛЛИЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ ФЛОТАЦИОННЫХ ПУЛЬП

Разработка методов химического анализа жидкой фазы флотационных пульп связана со значительными трудностями, обусловленными низким содержанием определяемых компонентов, сложностью ионного состава пульп, присутствием в них органических веществ и тонкого шламового материала.

Испытанные сотрудниками института широко распространенные цветные реакции с использованием бериллона, хинализарина и алюминона для определения субмикrogramмовых количеств бериллия в жидкой фазе флотационных пульп в ряде случаев оказались недостаточно чувствительными. Поэтому наше внимание было привлечено к флуорометрическому методу.

Главное преимущество флуоресцентных реакций перед колориметрическими — их очень высокая чувствительность [1, 2]. Для

флуорометрического определения бериллия в настоящее время известны такие реагенты как 1-амино — 4-оксипантрахинон, 8-оксихинальдин, 2-(о-оксифенил)-бензотиазол, 1,4-диоксипантрахинон и морин [3]. Самым чувствительным из них является морин (2, 4, 3, 5, 7-пентаоксифлавонон):



С бериллием морин образует комплекс, ярко флуоресцирующий желто-зеленым светом при облучении ультрафиолетовыми лучами. Нижний предел концентрации бериллия, определяемый с морином, в 10—15 раз меньше, чем с другими флуорометрическими реагентами и составляет 0,002 мкг/мл BeO .

При разработке методики определения бериллия в жидкой фазе флотационных пульп берилловых руд был использован мориновый метод. Работа проводилась с применением ультрафиолетового источника освещения, состоящего из ртутно-кварцевой лампы ПРК-4 и светофильтра УФС-3. Регистрирующим прибором служил фотометр Пульфриха [1]. Все опыты проводились только на бидистиллированной воде. Для расчета содержания бериллия строилась градуировочная кривая.

Для уточнения методики определения бериллия с морином была изучена зависимость интенсивности флуоресценции морино-бериллий-моринового и других комплексов от щелочности раствора и содержания в нем морино, бериллия и других компонентов.

Щелочность среды. Интенсивность флуоресценции бериллий-моринового комплекса сильно зависит от концентрации водородных ионов в анализируемом растворе. Кривая зависимости флуоресценции от концентрации водородных ионов имеет два пика: первый — $\text{pH}=3 \div 4$ и второй — $\text{pH}=12 \div 13$ (рис. 1). Однако флуоресценция в кислой среде мала и никакого практического значения не имеет. В щелочной среде интенсивность флуоресценции комплекса сильно возрастает, достигая максимума при $\text{pH}=13$, но при дальнейшем увеличении концентрации гидроксильных ионов уменьшается. Было высказано предположение, что уменьшение флуоресценции при более высоких концентрациях щелочи связано с диссоциацией молекул морино, вследствие чего образуются отрицательные ионы, которые не дают комплексов с бериллием [4]. Сам морин также обладает довольно яркой флуоресценцией, максимум которой наблюдается в слабощелочной среде (приблизительно при $\text{pH}=8,5$). В более щелочных растворах флуоресценция реагента резко уменьшается. Наиболее удобным

для анализа является $pH=13$, так как этому значению pH отвечает наибольшая разница интенсивностей флуоресценции комплекса и реагента.

Ввиду того что флуоресценция комплекса сильно зависит от среды, для получения воспроизводимых результатов необходимо пользоваться буферным раствором. Использовался боратный буферный раствор, рекомендуемый Д. П. Щербовым и Р. Н. Плотниковой [5] (в 1 л воды растворяется 28,6 г борной кислоты и 96 г едкого натра, препараты должны быть химически чистыми).

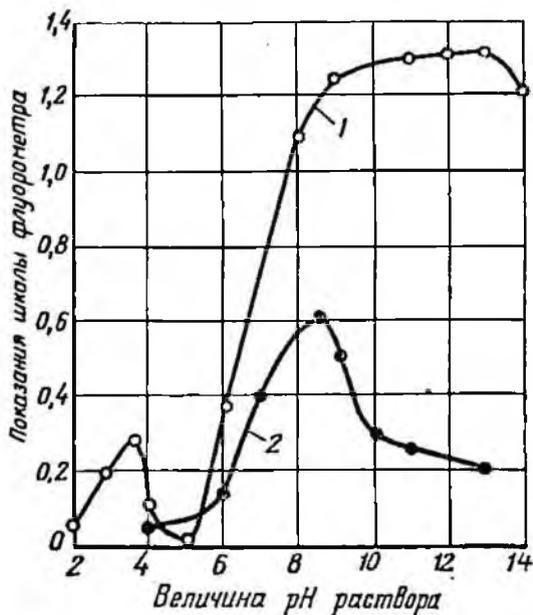


Рис. 1. Влияние pH раствора на определение бериллия:

1 — комплекс бериллия с морином; 2 — морины

Концентрация морины. Для флуорометрического определения бериллия используется спиртовой раствор морины. Морина, как отмечалось выше, обладает довольно яркой флуоресценцией, поэтому к выбору его концентрации следует подходить весьма осторожно. С бериллием он образует комплекс, в котором отношение бериллия к морины составляет 1:1 [6]. Излишнее количество морины создает в растворе добавочную флуоресценцию и тем самым понижает чувствительность анализа.

Слишком большие количества морины вызывают «гашение» флуоресценции, что также сопровождается понижением чувствительности. Кривая зависимости флуоресценции комплекса от концентрации морины изображена на рис. 2. При построении кривой использовались стандартные растворы бериллия с содержанием

2 мкг окиси бериллия в 25 мл раствора. В качестве раствора сравнения использовалась вода с добавкой буферного раствора и этилового спирта. Последние необходимо добавлять потому, что они могут содержать некоторое количество флуоресцирующих примесей.

С увеличением концентрации морина интенсивность флуоресценции вначале резко возрастает, а затем понижается. Оптимальной является концентрация морина, равная $0,4 \cdot 10^{-3}\%$, что составляет 0,5 мл 0,02%-ного раствора морина в 25 мл анализируемого раствора.

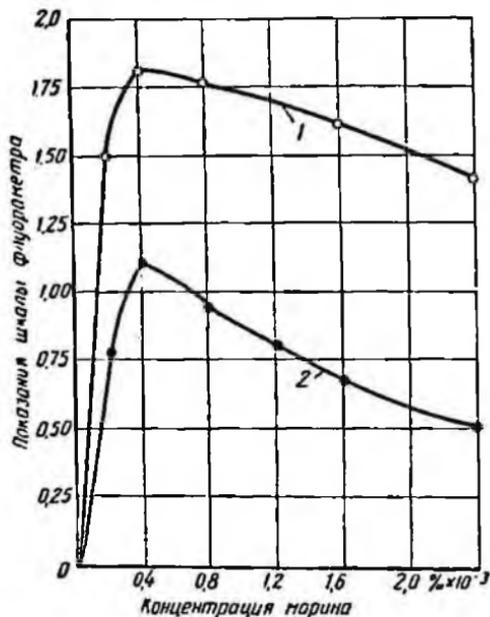


Рис. 2. Зависимость флуоресценции комплекса от концентрации морина: 1 — 0,08 мкг/мл BeO; 2 — 0,04 мкг/мл BeO

В очень разбавленных растворах между концентрацией и флуоресценцией имеется прямая пропорциональность и возможно применение закона Ламберта—Бера [7]. В более концентрированных растворах интенсивность свечения возрастает медленнее, чем концентрация, а начиная с некоторого значения концентрации при дальнейшем ее увеличении, флуоресценция не изменяется или даже уменьшается. Это объясняется тем, что с повышением концентрации флуоресцирующего вещества доля его молекул, высвечивающих поглощенную энергию, начинает снижаться, а доля молекул, между которыми происходит обмен поглощенной энергии, увеличивается [1]. Зависимость свечения комплекса бериллия с морином от концентрации бериллия показана на рис. 3. Прямая пропорциональность между концентрацией BeO и интенсивностью флуоресценции наблюдается в пределах от 0 до 0,012 мкг/мл окиси бериллия. При дальнейшем увеличении концентрации эта пропорциональность нарушается и кривая закругляется: вначале незначительно, затем более круто. Начиная с концентрации 0,24 мкг/мл BeO, интенсивность флуоресценции не зависит от концентрации бериллия. Наиболее удобной для аналитических целей является область концентрации от 0 до 0,12 мкг/мл. Однако это не исключает возможности определения бериллия и при более

высоких концентрациях; необходимо лишь иметь в виду, что при сравнительно высоких концентрациях бериллия точность анализа понижается.

Влияние неизбежных ионов пульпы. Жидкие фазы флотационных пульп характеризуются сложным ионным составом, обусловленным растворением флотируемого материала, качеством используемой для флотации воды и добавлением флотореагентов. Влияние состава среды необходимо учитывать при флуориметрическом определении бериллия. Мешающее анализу действие присутствующих в пульпе ионов может проявляться разнообразно: одни ионы образуют с морином флуоресцирующие соединения, другие, реагируя с морином с образованием бесцветных нефлуоресцирующих комплексов, уменьшают концентрацию свободного морины, третьи, как например медь, уменьшают устойчивость моринового комплекса бериллия. Изучалось влияние некоторых ионов, неизбежно присутствующих в пульпе при флотации берилловых пегматитов.

Алюминий. Ион Al^{3+} образует с морином флуоресцирующий комплекс, максимальная яркость окраски которого развивается в кислой среде. Алюминатный же ион с морином не реагирует. Поэтому, если щелочность среды достаточна для удержания алюминия в растворе в форме алюмината, последний определению бериллия не мешает. В выбранных условиях определения бериллия ($pH=13$) влияние алюминия полностью исключено.

Железо. Железо с морином флуоресцирующего комплекса не образует, но при концентрациях выше 2 мг/л уменьшает флуоресценцию бериллиевого комплекса. Последнее, вероятно, обусловлено тем, что железо образует с морином бесцветное, нефлуоресцирующее соединение. При использовании триэтанолamina железо не мешает при концентрациях до 36 мг/л . Большие количества железа необходимо удалять.

Кальций и магний. Кальций и магний в условиях определения бериллия образуют с морином флуоресцирующее соединения, интенсивность свечения которых приблизительно в 1000 раз слабее свечения бериллиевого комплекса. В отсутствие бериллия заметную флуоресценцию вызывают $8 \text{ мг/л } Ca^{2+}$, $4 \text{ мг/л } Mg^{2+}$. Однако если в растворе присутствует бериллий, кальций и магний

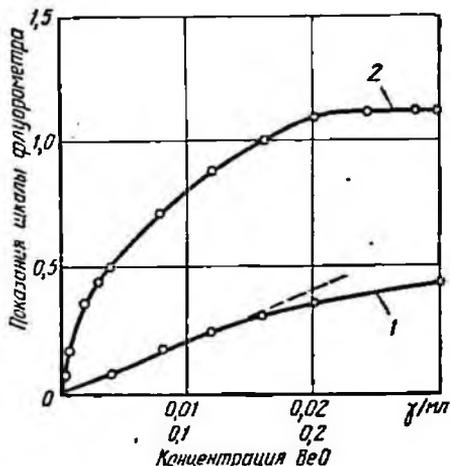


Рис. 3. Градуировочная кривая для определения бериллия:

1 — 0—0,03 мкг/мл BeO; 2 — 0—0,3 мкг/мл BeO

мешают его определению и при более низком их содержании. Мешающее действие этих ионов заключается в ослаблении флуоресценции вследствие связывания морины в слабофлуоресцирующие комплексы. Для устранения влияния кальция и магния на определение бериллия использовался трилон Б. В присутствии трилона Б определение бериллия возможно при отношении $\text{Be}:\text{Ca} = 1:1500$. Влияние малых количеств кальция можно также устранить добавлением пирофосфорнокислого натрия [8]. В этом случае кальций не мешает при отношении $\text{Be}:\text{Ca} = 1:750$.

Литий. Комплекс лития при облучении ультрафиолетовыми лучами обладает слабой флуоресценцией и определению бериллия не мешает. Влияние лития изучалось при содержаниях его до 20 мг/л , при отношении $\text{BeO}:\text{Li}_2\text{O} = 1:250$.

Медь. Одним из наиболее сильно мешающих анализу элементов является медь, которая каталитически влияет на реакцию окисления морины кислородом воздуха. Прямая реакция между кислородом и морином идет достаточно медленно, чтобы не влиять на анализ. Однако в присутствии следов меди, содержащихся даже в обычной дистиллированной воде и

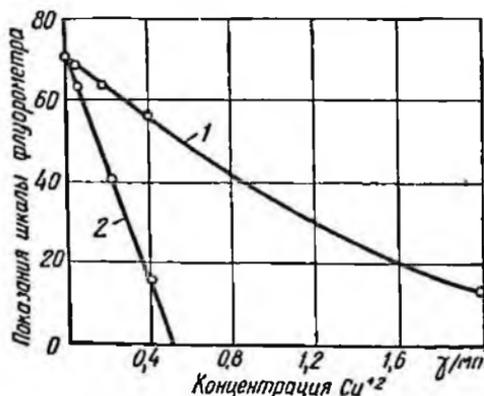


Рис. 4. Влияние меди на определение бериллия:

1 — измерение производилось через 20 мин;
2 — измерение производилось через 3 и 15 мин

реактивах, определение бериллия становится практически невозможным. Влияние меди на определение бериллия представлено на рис. 4. Измерение флуоресценции производилось через 20 мин (кривая 1) и через 3 и 15 мин (кривая 2) при концентрации бериллия $0,04 \text{ мкг/мл}$. В качестве раствора сравнения использовался раствор бериллия, приготовленный так же, как и испытуемые растворы, но не содержащий меди. Из рис. 4 видно, что присутствие даже небольших количеств меди при мориновом определении бериллия недопустимо. Для исключения влияния меди использовался трилон Б, связывающий медь в очень прочный комплекс ($K_{\text{нест}} = 1,38 \cdot 10^{-19}$) [9]. При добавлении 1 мл 5%-ного раствора трилона Б к 25 мл раствора медь в количестве до 4 мг не мешает.

Ионы F^{-} и S^{2-} определению не мешают.

Олеиновая кислота. Олеиновая кислота при облучении ультрафиолетовым светом обладает слабой синеватой флуоресценцией. Однако в щелочной среде в присутствии морины свечение ее настолько мало, что совершенно маскируется флуоресценцией морины и его бериллиевого комплекса. Средняя концентрация олеиновой кислоты в пульпе при флотации берилловых руд составляет

около 0,3 мг/мл. Проводились опыты с концентрациями олеиновой кислоты до 1 мг/мл. При этом не было обнаружено никакого влияния олеиновой кислоты на определение бериллия.

Шламы. Флотация берилловых руд сопровождается появлением в пульпе очень тонкого шламового материала. Шламы образуют в жидкой фазе пульпы устойчивую взвесь и не осаждаются даже посредством центрифугирования. При флуорометрических измерениях шламы оказывают небольшое экранирующее действие, что может повлечь за собой занижение результатов. При относительно больших концентрациях бериллия влияние шламов почти незаметно, но при очень малых концентрациях может привести к ошибкам. Удаление шламов посредством введения в раствор коагуляторов нежелательно, так как при этом усложняется ионный состав пульпы и, кроме того, вместе с коагуляторами могут быть введены и некоторые мешающие анализу ионы. Гораздо проще учитывать влияние шламов, измеряя степень зашламленности растворов при помощи нефелометрических измерений. Зависимость экранирующего действия шламов от их концентрации показана на рис. 5, где по оси абсцисс приведены показания нефелометра (использовался колориметр-нефелометр ФЭК-Н-54), а по оси ординат — уменьшение показаний флуорометра вследствие экранирующего действия шламов. Между концентрацией шламов и их экранирующим действием существует прямая зависимость. Прямая на рис. 5 может служить в качестве поправочной для учета влияния шламов. Во избежание занесения в раствор бериллия для построения этого графика использовались шламы, полученные со сподумена, аналогичные по своим оптическим свойствам берилловым шламам.

Нефелометрические и флуорометрические измерения производились в одних и тех же кюветах.

Методика анализа 30—40 мл жидкой фазы пульпы помещают в центрифужные пробирки и центрифугируют при 1500—2000 об/мин для осаждения крупных взвешенных частиц. Если пульпа кислая или щелочная, то перед центрифугированием ее необходимо нейтрализовать. В две мерные колбы емкостью 25 мл помещают по 10 мл центрифугата. Содержимое одной из колб разбавляют до метки водой, перемешивают и нефелометрируют. В другую колбу добавляют 1 мл 5%-ного раствора триэтанола-

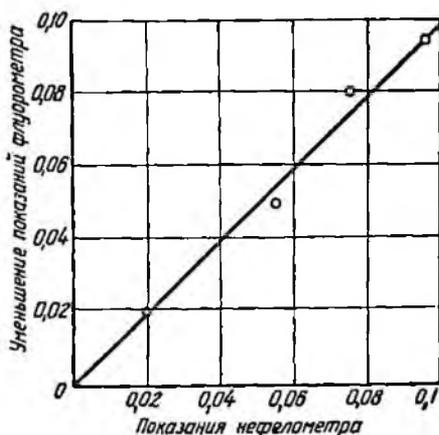


Рис. 5. Поправочная прямая для учета влияния шламов

мина, 1 мл 5%-ного раствора трилона Б, 1 мл боратного буферного раствора, 0,5 мл 0,02%-ного спиртового раствора морина и доводят до метки водой. Одновременно готовят раствор сравнения, в который вводят все перечисленные реактивы. Растворам дают постоять 10 мин и флуорометрируют.

Содержание бериллия рассчитывают по градуировочной кривой.

Результаты определения бериллия по этой методике в синтетических растворах представлены в таблице.

Кроме бериллия растворы содержали шламы, олеиновую кислоту и все ионы, влияние которых изучалось.

Таблица

Результаты определения бериллия в синтетических растворах, %

Взято	Найдено	Ошибка	
		абсолютная	относительная
0,0020	0,0014	+0,0006	30,0
0,0020	0,0021	-0,0001	5,0
0,0060	0,0058	+0,0002	3,3
0,0100	0,0104	-0,0004	4,0
0,0120	0,0122	-0,0002	1,6
0,0160	0,0158	+0,0002	1,2
0,0200	0,0206	-0,0006	3,0
0,0200	0,0200	0	0
0,0300	0,0280	+0,0020	6,6
0,0500	0,0480	+0,0020	4,0
0,1000	0,1020	-0,0020	2,0
0,1200	0,1200	0	0
0,1600	0,1620	-0,002	1,2
0,1800	0,1760	+0,004	2,2
0,2000	0,1940	+0,006	3,0

ЛИТЕРАТУРА

1. Константинова-Шлезингер М. А. Люминесцентный анализ. Изд. АН СССР, 1948.
2. Суворовская Н. А., Воскресенская М. М., Мельникова Т. А. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, т. 11, 13. Госгортехиздат, 1961.
3. Smythe L. E., and Whitten R. N., „The Analyst“, v. 86, N 1019, 83—94.
4. Laitinen H. A., Pekka Kivalo „Anal. Chem“, v. 24, № 9, 1467—1471 (1952).
5. Щербов Д. Т., Плотникова Р. Н. Флуорометрическое определение субмикrogramмовых количеств бериллия в минеральном сырье. «Заводская лаборатория», т. XXVII, 1053, 1961.
6. Sill. C. W., Willis S. P. „Anal. Chem“, v. 33, № 12, 1671—1684 (1961).
7. Анализ следов элементов. Под ред. Дж. Ио и Г. Коха. Изд. ин. лит-ры, 1961.
8. Сендэл Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, 1949.
9. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестойкости комплексных соединений. Изд. АН СССР, 1959.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТОНКИХ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ОБОГАЩЕНИЯ

Большинство работ советских исследователей по алмазам посвящено их кристаллографии, геологии, вещественному составу руд и технологии обогащения [1]. Вопросы методики минералогического анализа алмазосодержащего сырья по существу остаются неосвещенными. Институтом в течение ряда лет проводилось исследование тонких алмазосодержащих продуктов обогащения (класса $-0,5$ мм). Накопленный за это время опыт позволяет наметить вполне определенную методическую схему минералогического анализа таких продуктов.

Минералогический анализ алмазосодержащих продуктов необходим для контроля обогатительных процессов и имеет целью определение количественного минералогического состава продуктов (содержание алмазов и сопутствующих минералов) и выделение алмазов в мономинеральную фракцию (в частности, для точного определения их весового содержания).

На минералогический анализ поступают продукты различных технологических операций: магнитной и электромагнитной сепараций, флотаций, измельчения и др. В зависимости от минералогического состава, крупности минералов и поставленных целей количественный минералогический анализ производится двумя различными способами:

а) путем разделения проб по крупности, плотности и магнитным свойствам минералов, а иногда и другими физическими и химическими методами, с последующим изучением различных фракций под биноклем и микроскопом;

б) избирательным растворением минералов с последующим изучением под микроскопом или лупой.

В табл. 1 перечислены минералы, присутствующие в продуктах обогащения, приведены их плотность и величина удельной магнитной восприимчивости, показана интенсивность воздействия на них различных кислот. Таблица составлена по литературным данным [1, 2, 3, 4] и экспериментальным материалам автора.

На рисунке представлена схема обработки проб для минералогического анализа. Величина навески, поступающей на анализ, зависит в основном от крупности материала.

Из опыта большого числа проведенных анализов можно рекомендовать следующие навески проб:

Класс, мм . . .	$-0,5+0,25$	$-0,25+0,15$	$-0,15+0,1$	$-0,1+0,07$	$-0,07$
Вес, г . . .	2-10	1-5	1-2	До 1	До 1

Отквартованную навеску взвешивают и делят на следующие классы: $-0,5+0,25$ мм; $-0,25+0,15$ мм; $-0,15+0,1$ мм; $-0,1+0,007$ мм и $-0,07$ мм (если материал не расклассифициро-

ван). Полученные классы разделяют в тяжелой жидкости плотностью 2,9 г/см³.

Таблица 1

Некоторые свойства минералов, входящих в состав алмазосодержащих продуктов обогащения

Минералы	Плотность, г/см ³	Удельная магнитная восприимчивость, см ³ /г	Растворимость			
			HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	HF
Алмаз	3,5—3,6	Немагнитный	—	—	—	—
Барит	4,3—4,7	.	—	—	++	++
Галенит	7,4—7,6	.	++	++	++	++
Гранат (пироп)	3,58—3,73	(29—175,4) · 10 ⁻⁶	—	—	++	++
Графит	2,09—2,23	Немагнитный	—	—	—	+
Дистен	3,56—3,68	.	—	—	+	+
Ильменит	4,5—5,2	(355—769) · 10 ⁻⁶	++	+	++	++
Кварц	2,65	(-0,2) · 10 ⁻⁶	—	—	+	+++
Карбонаты	2,7—3,0	Немагнитный	+++	+	++	++
Магнетит	4,97—5,12	Выше 3000	++	++	+	++
Марказит	4,6—4,9	0,1 · 10 ⁻⁶	+	+++	—	+++
Муассонит	3,1	Немагнитный	—	—	—	—
Оливин	3,21—3,35	(40,3—217,6) · 10 ⁻⁶	++	++	++	++
Пироксены	3,1—3,6	(30—68) · 10 ⁻⁶	+	—	+	++
Пирит	4,9—5,1	0,1 · 10 ⁻⁶	—	+++	—	+++
Рутил	4,2—4,3	(5—39) · 10 ⁻⁶	—	—	—	—
Серпентин	2,67—3,03	(7,6—55) · 10 ⁻⁶	+	+	++	+++
Сфалерит	3,5—4,2	(3—5) · 10 ⁻⁶	++	++	—	++
Турмалин	2,9—3,2	(2—4) · 10 ⁻⁶	—	—	+	++
Флогопит	2,7—2,8	(7,6—85) · 10 ⁻⁶	+	+	+	++
Хлорит	2,8—2,9	(7,6—85) · 10 ⁻⁶	+	+	+	++
Хромпикотит	4,52—4,7	(58,7—500) · 10 ⁻⁶	—	—	+	—
Хромдиоксид	3,3—3,4	(25—60) · 10 ⁻⁶	—	—	+	++
Циркон	4,68—4,7	Немагнитный	—	—	—	—

Примечание. — нерастворим; + — частично растворим при нагревании; ++ — растворим при нагревании; +++ — растворим на холоде.

Легкие фракции подвергаются электромагнитной сепарации, а тяжелые — магнитной и электромагнитной. В легких электромагнитных фракциях концентрируются серпентин, слюда; в неэлектромагнитных — кварц, графит, карбонаты. Количество карбонатов

определяется по разности весов после растворения в 10%-ной уксусной кислоте в течение 1,5—2 ч. Кварц и графит подсчитываются в нерастворимом остатке под бинокуляром.

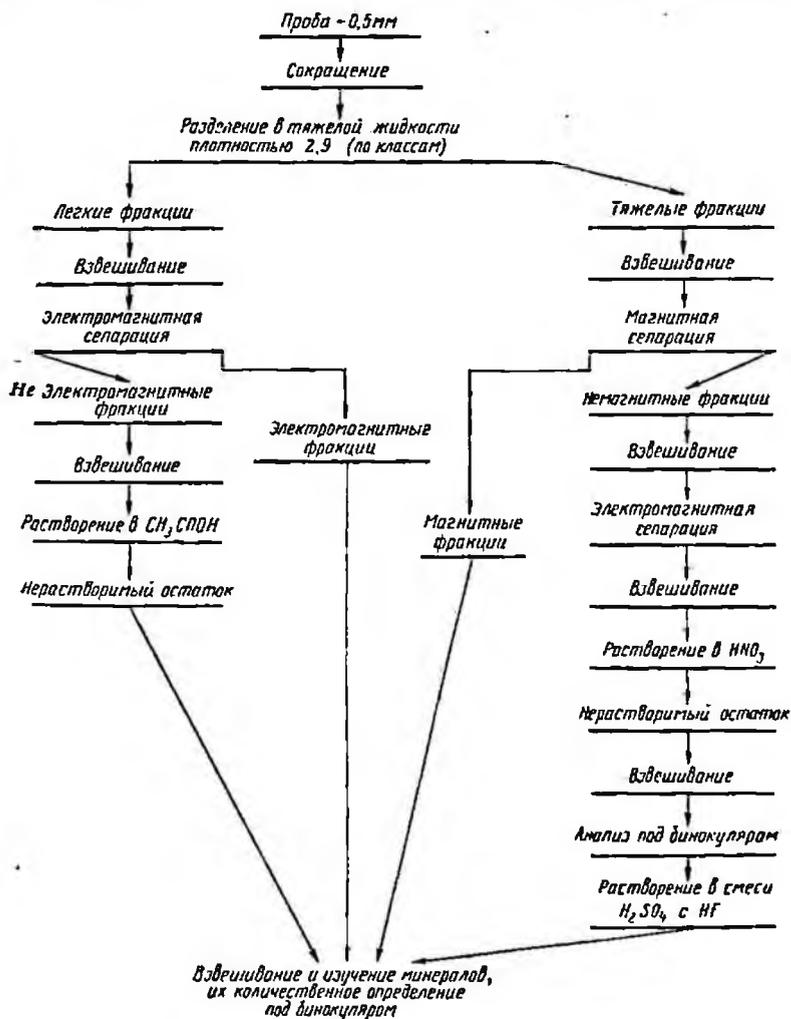


Схема обработки проб для минералогического анализа

В магнитных и электромагнитных тяжелых фракциях концентрируются магнетит, ильменит, хромпикотит, оливин, гранат, хромдиопсид, рутил. В табл. 2 приведен минеральный состав выделяемых электромагнитной сепарацией фракций в зависимости от напряженности магнитного поля.

В неэлектромагнитных тяжелых фракциях присутствуют барит, пирит, циркон, алмаз, муассонит и др. Эти фракции растворяются

в азотной кислоте для определения количества сульфидов (в основном пирита). Количество пирита можно определить также путем выделения его магнитной сепарацией после прокаливания неэлектромагнитных тяжелых фракций при температуре 400°С (по разности весов). Но поскольку при прокаливании происходит окисление и других железосодержащих минералов, то способ растворения в азотной кислоте неэлектромагнитных тяжелых фракций более приемлем. В нерастворимых остатках определяют содержание алмаза и других минералов под биноклем общезвестными методами борозды, полей и т. д. Для более точного определения содержания алмазов используется весовой метод (алмазы выбираются под биноклем в мономинеральную фракцию и взвешиваются с точностью до четвертого знака).

Таблица 2

Минеральный состав электромагнитных фракций в зависимости от напряженности магнитного поля

Напряженность магнитного поля, в	Минералы
3500	Ильменит
5670	Хромпикотит
	Гранат
6500	Оливин
	Пироксены
Выше 6500	Хромдиопсид
	Рутил

Кроме количественного минералогического анализа продуктов обогащения часто бывает необходимо количественное определение одних алмазов весовым методом. Выборка алмазов под биноклем очень трудоемка, поэтому их предварительно концентрируют в более или менее мономинеральные фракции. Для этой цели рекомендуется избирательное растворение продуктов обогащения, аналогичное описанному для дистеновых пород [5].

Растворение ведется в платиновой посуде в смеси серной и плавиковой кислот в соотношении 1 : 1. Обрабатываемую навеску помещают в платиновую посуду и заливают серной кислотой, а затем осторожно добавляют необходимое количество плавиковой. Отношение Ж : Т должно быть не менее 20 : 1.

Растворение производится при подогреве на песчаной бане в течение 1,5—2 ч. По окончании разложения пробу снимают и дают раствору остыть, а затем осторожно сливают на беззольный фильтр. Остаток заливают 20%-ной HCl и ставят на песчаную баню на 15—20 мин для растворения гелеобразных соединений. После этого раствор сливают на тот же беззольный фильтр, нерастворимый остаток промывают горячей водой и прокаливают при температуре 400°С. Если обрабатываемый материал характери-

зуется значительным содержанием граната, то для полного его разложения после первой декантации раствора добавляют свежую порцию смеси H_2SO_4 и HF и нагревают еще 1,5—2 ч, а затем уже производят дальнейшие операции.

Обработанный таким образом материал крупностью $-0,5 + 0,07$ мм представляет собой фракцию, состоящую из алмазов с примесью хромпикотита, циркона, рутила, муассонита и других минералов. Хромпикотит и рутил из нерастворимых остатков выделяют электромагнитной сепарацией, а остальные примеси — разделением в тяжелой жидкости плотностью 3,8—3,9 г/см³ (разбавленная жидкость Клеричи). Оставшиеся примеси других минералов могут быть выделены под бинокуляром.

Определение содержания алмазов в нерастворимых остатках класса $-0,07$ мм производят под микроскопом в иммерсионных препаратах. В качестве иммерсионной жидкости употребляется глицерин. Он наиболее удобен, безвреден, нелетуч, хорошо растворяется в воде [6]. В таких пробах алмазу обычно сопутствуют циркон и рутил, от которых он существенно отличается своими оптическими свойствами.

Описанная выше методика минералогического анализа тонких алмазосодержащих продуктов обогащения не является окончательной. Она может быть дополнена и изменена в зависимости от состава продуктов и целей исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобривич А. П., Бондаренко М. Н. и др. Алмазные месторождения Якутии. Госгеолтехиздат, 1959.
2. Бергер Г. С., Ефимов И. А. Методы выделения мономинеральных фракций. Тр. Казахского НИИ минерального сырья, вып. 4, Алма-Ата, 1961.
3. Доливо-Добровольский В. В., Клименко Ю. В. Рациональный анализ руд. Металлургиздат, 1947.
4. Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолтехиздат, 1949.
5. Брадинская Е. М. Количественный минералогический анализ дистеновых и андалузитовых пород и продуктов обогащения. Сборник научных трудов Иргиредмета, вып. 9. Госгортехиздат, 1961.
6. Дорофеев И. И. К методике определения алмазов и некоторых прозрачных минералов. «Геология и разведка», 1962, № 7.

В. А. Басина

МИКРОЛИТ ИЗ КВАРЦ-АЛЬБИТ-МУСКОВИТОВЫХ ПЕГМАТИТОВ

Микролит $(Na, Ca)_2(Ta, Nb, Ti, Fe)_2(O, OH, F)_7$ имеет распространение в пегматитах. Впервые он был найден в Честерфильде (США) в виде очень мелких октаэдров [1]. Минерал относится к числу редко встречающихся, но в последнее время в литературе стали появляться описания новых находок микролита [3, 4].

Микролит, как и другие минералы группы титано-тантало-ниобатов, нельзя считать достаточно изученным. Исследователи часто не имеют возможности детально выявить свойства этого минерала из-за отсутствия необходимого количества его для анализа. Поэтому каждая новая находка микролита представляет интерес в отношении детализации его химического состава, свойств и ассоциаций.

В настоящей статье приведены результаты исследования микролита, обнаруженного при изучении вещественного состава пробы пегматитов одного из месторождений северо-восточной части Союза.

Пегматитовая жила кварц-мусковит-альбитового состава, содержащая микролит, залегает в глинисто-слюдистых сланцах. Главными породообразующими минералами пегматитов являются серый кварц, сахаровидный и пластинчатый альбит. Довольно широкое распространение имеет мусковит (до 25% в составе породы). Характерным второстепенным минералом пегматитов является желтовато-розовый гранат.

Акцессорные минералы представлены микролитом, минералами группы колумбит-танталита, циртолитом, стрюверитом, касситеритом, бериллом, флюоритом, апатитом, сульфидами.

Выделения микролита приурочены главным образом к альбиту и мусковиту. Из других минералов он наиболее тесно ассоциирует с циртолитом.

Микролит встречается в виде хорошо образованных кристалликов октаэдрического облика или зерен неправильной формы. Размер зерен не превышает 0,70 мм. Влск минерала стеклянный. Твердость микролита 5 (по шкале Мооса). Цвет желтовато-бурый, зеленовато-бурый, коричневый. Плотность исследуемого минерала $5,8 \text{ г/см}^3$ (определена по методу Н. И. Руденко и М. М. Василевского). При изучении микролита в прозрачных шлифах установлено, что минерал изотропный. Показатель преломления (по определению в твердых сплавах) находится в пределах 2,06—2,11.

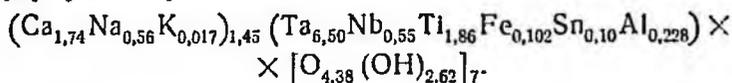
Микролит рентгеноаморфен. Лишь после прокаливания в течение 2 ч при температуре 900°C он дает рентгенограмму, отвечающую минералам группы пироклор-микролита. Межплоскостные расстояния микролита приведены в табл. 1*.

В табл. 2 приводятся данные по химическому составу микролита**.

* Рентгенометрические исследования и расчет элементарной ячейки микролита выполнены в физической лаборатории Иргиредмета Е. Б. Сельдешевой.

** Анализ проведен в химической лаборатории Иргиредмета аналитиком З. М. Семеновой.

Пересчет химического анализа по типовой формуле кубических титано-тантало-ниобатов $A_2B_2X_7$ при $B=2$ [2] приводит к следующей формуле микролита:



Кроме элементов, указанных в табл. 2, качественным спектральным анализом в микролите обнаружены десятые доли процента марганца и сотые доли процента тория, лантана, церия, иттрия, циркония.

Таблица 1

Межплоскостные расстояния микролита

<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>	<i>l</i>	<i>d/n</i>
5	6,06	5	1,713	1	1,133
2	3,69	2	1,647	1	1,118
3	3,13	1	1,590	2	1,097
10 ш.	2,99	8	1,554	1	1,080
1	2,86	1	1,514	6 ш.	1,054
1	2,73	3	1,485	3 ш.	1,035
6	2,57	2	1,448	1	1,016
1	2,353	3	1,379	1	1,012
1	2,216	3	1,343	4 о. ш.	0,999
3 ш.	1,921	2	1,290	6 о. ш.	0,993
8	1,824	6	1,186		
1	1,746	6 ш.	1,154		

Примечание: 1. ш. — линия широкая; о. ш. — очень широкая. 2. Условия съемки: излучение Fe — нефльтрованное; $V = 30$ кв; $I = 16$ ма. Размер элементарной ячейки $a = 10,32 \pm 0,01$ Å.

Таблица 2

Химический состав микролита

Компоненты	Содержание	Атомное количество катионов	Атомное количество анионов	Число атомов катионов
Ta ₂ O ₅	68,27	0,308	0,770	6,50
Nb ₂ O ₅	3,43	0,026	0,065	0,55
SnO ₂	1,80	0,012	0,024	0,10
CaO	11,47	0,206	0,206	1,74
TiO ₂	7,75	0,100	0,200	1,68
Na ₂ O	4,07	0,132	0,066	0,56
K ₂ O	0,22	0,004	0,002	0,017
Al ₂ O ₃	0,92	0,018	0,027	0,228
Fe ₂ O ₃	0,74	0,008	0,012	0,102
H ₂ O	0,66	0,072	0,036	
F	Не обнаружено			
Сумма	99,33			

По своему химическому составу микролит относится к разновидности с дефицитом катионов группы А. Такой дефицит часто наблюдается в кубических титано-тантало-ниобатах. По соотношению главных элементов минерала — тантала и ниобия — микролит имеет сходство с микролитом из пегматитов КНР [5]. В описываемом микролите отношение $Ta_2O_5 : Nb_2O_5 = 22$, а в микролите из пегматитов КНР оно составляет 25.



Включения танталита (белое) в микролите (серое).
Аншлиф $\times 180$. Николи II

В заключение характеристики микролита следует отметить наличие в нем включений танталита (см. рисунок). Наличие включений минералов группы колумбит-танталита вообще характерны для микролита [4]. В описываемом микролите включения танталита наблюдаются как в виде единичных выделений размером в сотые доли миллиметра, так и в виде скоплений. Иногда танталит образует каемки на гранях микролита, встречаются также октаэдры черного цвета, которые, по-видимому, представляют собой псевдоморфозы танталита по микролиту. Диагностика танталита подтверждается рентгеноструктурным анализом. Полученная рентгенограмма хорошо совпадает с рентгенограммой эталона танталита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дэна Д. Система минералогии, т. 1, полутом 11. ИЛ, 1951.
2. Бородин Л. С., Назаренко И. И. Химический состав пирохлора и изоморфные замещения в молекуле $A_2B_2X_7$. «Геохимия», 1957, № 4.
3. Соседко А. Ф. Материалы по минералогии и геохимии гранитных пегматитов. Госгеолтехиздат, 1961.
4. Ситник А. А., Быкова А. В. Первая находка микролита в гранитах. ДАН СССР, 1962, т. 146, № 1.
5. Салтыкова В. С. Анализы минералов, содержащих редкие элементы, выполненные химической лабораторией ИМГРЭ АН СССР за 1954—1957 г. Вопросы минералогии геохимии и генезиса месторождений редких элементов. Тр. ИМГРЭ, вып. 2, 1959.

С. И. Храмченко, В. В. Лодейщиков

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РУД КУРАНАХСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ И МЕТОДИКА ИХ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

В статье обобщаются результаты выполненных в Иргиредмете исследований по изучению вещественного состава золотосодержащих руд Куранахского рудного поля, представляющих собой совершенно новый и оригинальный тип, не имеющий аналогов ни в отечественной, ни в зарубежной практике. Особенности их заключаются в том, что они представляют собой сочетание неустойчивых в поверхностных условиях рыхлых образований, состоящих преимущественно из кварца, глини, гидроокислов железа и других соединений.

Руды характеризуются довольно низким содержанием золота, которое распределено в рудной массе более или менее равномерно; какой-либо приуроченности его к одному или нескольким минеральным компонентам не наблюдается.

За период с 1954 по 1962 г. в Иргиредмете было проведено исследование шести технологических проб, взятых с различных месторождений Куранахского рудного поля, обозначаемых буквами А, Б, В и т. д.

Исследуемые пробы руд со всех шести месторождений аналогичны как по внешнему виду, так и по своему химическому составу (табл. 1) Главными компонентами их являются окислы кремния, железа, алюминия и кальция.

Высокое содержание кремнезема в рудах объясняется наличием в них кварца и других соединений кремниевой кислоты (халцедона, опала, нерастворимых солей кремния). Часть двуокиси кремния связана с глинистыми минералами. Железо в основном присутствует в виде разнообразных гидроокислов, имеющих довольно широкое распространение в рудах. За счет гидрослюдов и каолинита в рудах содержится алюминий, а за счет кальцита и доломита — кальций и магний.

Таблица 1

Химический состав руд Куранахского рудного поля

Место- рожде- ние	Содержание, %											Сумма
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O+ K ₂ O	TiO ₂	MnO	V ₂ O ₅	п. п. п.	
А	77,4	8,71	—	7,32	1,41	0,54	1,6	0,37	—	—	2,2	99,55
Б	56,66	5,52	1,88	8,8	9,08	1,5	3,45	0,4	0,07	0,02	8,4	95,78
В	66,12	10,0	0,95	11,49	0,85	0,65	4,22	0,58	0,25	0,05	—	95,16
Г	83,94	7,67	—	3,41	0,77	0,18	0,13	0,19	0,06	—	—	95,85
Д	83,1	6,91	1,54	4,99	0,63	0,55	1,38	—	0,14	—	1,36	100,6
Е	77,8	9,10	—	3,0	1,91	0,5	1,76	0,22	—	—	2,78	97,07

В рудах месторождения А найдены мышьяк (0,01%), медь (0,02%), в рудах месторождения Д — цинк (0,02%), свинец (0,008%). Кроме того, в рудах всех месторождений полуколичественным спектральным анализом обнаружены следы молибдена, вольфрама, висмута, галлия, кобальта, никеля.

По внешнему виду руды представляют собой совершенно неотсортированную горную массу, состоящую из песчано-глинистого, в значительной степени ожелезненного материала, смешанного с обломками коренных пород и руд.

В виде обломков первичных руд встречаются интенсивно окварцованные метасоматические породы, песчаники и известняки. Обломочный материал слабо окатан, заилен и макроскопически трудно поддается диагностированию. Количество его в разных пробах колеблется от 10 до 30% по объему. Величина обломков варьирует от 5—10 мм (мелкая щебенка) до 20 см (глыбы и валуны).

Преобладающими являются метасоматиты, кремненные породы изменчивого состава, фельзит-порфиры и кварц-адуляровые породы. Обломки песчаников и карбонатных пород составляют в отдельных пробах (месторождение Б) примерно половину всего обломочного материала. Обычно эти породы интенсивно изменены, раздроблены, трещины забиты песчано-глинистым веществом с примесью гидроокислов железа. В свежем, неизменном, виде они почти не встречаются.

Глинистый материал, составляющий по количеству в пробах различных месторождений до 30% и более представляет собой почти нераз дифференцированные смеси продуктов механического разрушения, окисления и нерастворимых остатков карбонатных пород карста. Макроскопически это вязкие тонкодисперсные глины, ил с примесью песка, мелкая щебенка и дресва, различные по окраске, изменяющиеся в зависимости от минералогического состава основной массы и от присутствия тех или иных красящих компонентов. Главными красителями являются тонкодисперсные окислы и гидроокислы железа и марганца, а также органическое

вещество. Гидроокислы и окислы железа окрашивают глины в различные оттенки желтого, красного и фиолетового цвета. Глины месторождения В имеют смешанные окраски.

Минеральный состав руд всех изученных месторождений не отличается большим разнообразием, но труден для изучения ввиду того, что все составляющие минералы интенсивно изменены, раздроблены и перемешаны между собой. Преобладает кварц (от 50 до 75%), в меньшем количестве присутствуют глинистые минералы (от 12 до 32%), гидроокислы железа и карбонаты.

Кварц наблюдается в рудах в виде нескольких разновидностей. Он является породообразующим в песчаниках и фельзит-порфирах и новообразованием в кварц-гематитовых прожилках. Встречаются удлиненные прозрачные кристаллы и друзы горного хрусталя. Халцедоновидный кварц сопровождается карбонатами и тесно ассоциирует с ними. Тонкоперетертый кварц и измененные полурасстворившиеся кремниевые скелеты являются обязательной и довольно значительной примесью в гидроокислах железа и в тонких глинистых фракциях.

Глинистые минералы, составляющие тонкие ($<0,005$ мм) фракции илов, по данным рентгеноструктурного и термического анализов, представлены в основном гидрослюдами с небольшой примесью каолинита.

Гидроокислы железа (гетит, гидрогетит, гематит и другие соединения) в смеси с глинисто-карбонатно-кварцевыми образованиями являются широко распространенными минералами. Форма проявления их очень разнообразна: корки и пленки на стенках пустот и трещин, тонкие прожилки в кварце и карбонатах, налеты на кристаллах кварца, псевдоморфозы по пириту и т. д. Различаются гидроокислы замещения и переотложения. Первые развиваются по пириту, вторые (количественно преобладающие) в виде плотных натечных образований заполняют пустоты и трещины, рассеиваются в общей массе глинисто-песчаного материала. В прозрачных шлифах под микроскопом они представляют непроецируемую массу красного или темно-бурого цвета. Иногда породы настолько обогащены гематитом и гидроокислами железа (месторождение А), что основная масса их представляется совершенно темной с мелкими просвечивающимися включениями кварцевого и глинисто-слюдистого вещества.

Карбонаты слагают обогащенные углистым веществом известняки (частично доломитизированные), а также развиваются по прожилкам. В значительных количествах в рудах присутствуют известковые полурасстворившиеся образования в виде своеобразных скелетных форм в смеси с глинистыми минералами, кремневыми остатками и гидроокислами железа.

Наличие в рудах сложных механических смесей, различных по составу тонкодисперсных полиминеральных агрегатов, включающих тонкоперетертый кварц, недорасстворившиеся карбонаты, глины и др., значительное содержание гидроокислов железа,

интенсивное развитие различных форм одних и тех же минералов, обилие разнообразных псевдоморфоз и структур (пористых и губчатых, рыхлых и землистых, коллоидных, корковых и полосчатых), рассеяние и переотложение — все перечисленные особенности отличают эти руды от обычных золото-кварцевых и золото-сульфидных типов руд и создают известные трудности в производстве количественных минералогических анализов для технологических целей.

Особые затруднения возникают при выделении тонкодисперсных минералов. Как показала практика работы, при изучении руд подобного типа обычные способы минералогического анализа — разделение в тяжелых жидкостях и магнитная сепарация — оказываются недостаточными. Необходимо применение различных методов исследования, начиная с чисто механических и минералогических и кончая химическими и физико-химическими.

Ниже приведена схема минералогического исследования, принятая при изучении вещественного состава руд куранахского типа (рис. 1).

Одним из первых этапов количественного определения минералов в рудах является гранулометрический анализ, который применяется с целью выделения тонких иловых фракций и их диагностики. Анализ проводится методом отмучивания, рекомендованным Н. И. Горбуновым для разделения почв и глин [1]. При этом получается четыре фракции: через 24 ч отстаивания из стаканов сифоном сливается верхний слой (7 см) с частицами $< 0,005$ мм. Из остатка, снова взмученного в воде, через 1 ч 20 мин и затем через 17 мин сливаются отдельно слои по 10 см. В первом находятся частицы крупностью от 0,005 до 0,01 мм, во втором от 0,01 до 0,05 мм. Остаток ($> 0,05$ мм) подвергается гравитационному анализу. Гидрослюды и каолинит концентрируются в первых двух фракциях.

Гравитационный анализ осуществляется путем отмывки водой с последующим разделением песков в бромформе при помощи центрифугирования. Выход тяжелых фракций составляет лишь сотые доли процента. В состав их входят флюорит, циркон, дистелл, гранат, сфен и рутил.

Вследствие того что основные минералы, составляющие руды (кварц, глинистые минералы, карбонаты), по плотности различаются между собой несущественно и к тому же образуют очень тонкие сростания друг с другом, при гранулометрическом и гравитационном анализе не достигается их полное разделение. Это в значительной степени затрудняет дальнейшее изучение их по фракциям методами рентгеноструктурного, микроскопического и пробирного анализов.

Для количественной минералогической характеристики руд нами применяется метод избирательного растворения отдельных минералов. Для этого навеска исходной руды в 100 г последовательно обрабатывается различными кислотами.

Так, количество карбонатов определяется по разности весов после растворения в 10%-ной уксусной кислоте при Ж:Т, равном 50:1. Время растворения 20 мин. Этот метод в свое время был предложен Л. И. Никоновой для изучения вещественного состава фосфатно-карбонатных руд и в настоящее время широко используется в практике минералогической лаборатории Ирриредмета для количественного определения карбонатов в различных рудах и продуктах обогащения.

Остаток после растворения карбонатов подвергается обработке 30%-ной соляной кислотой; все, что растворяется в этой стадии, принимается за сумму гидроокислов железа и марганца. Обычно количество последних, судя по содержанию марганца в рудах (см. табл. 1), незначительно.

Количество глинистых минералов подсчитывается при гранулометрическом анализе, но, как показали рентгеноструктурный и термический анализы, даже самые тонкие (<0,005 мм) фракции, состоящие преимущественно из гидрослюд и каолинита, еще в значительной степени загрязнены тонкоперетертым кварцем. Чтобы определить количество этой примеси, глинистую фракцию после взвешивания подвергают легкой (4 ч) обработке соляной кислотой с добавлением сухой соли фтористого натрия. После этого осторожно отмывают нерастворимый остаток, просушивают и взвешивают. В нерастворимом остатке остается почти чистый кварц. Соответственно вносится поправка в содержание глинистых минералов.

Общее количество кварца и других соединений кремнекислоты в рудах определяется из остатка пробы после растворения в ней гидроокислов железа согласно методике, предложенной М. Н. Федоровой и Ю. В. Клименко [2].

При работе с куранахскими рудами в данную методику были внесены некоторые изменения. Так, в частности, продолжительность нагрева была снижена с 8 до 4—6 ч, а количество фтористого натрия уменьшено с 1,5 до 1,0 г — на 0,5 г пробы.

Результаты минералогического анализа проб приведены в табл. 2.

Таблица 2

Минералогический состав исходных проб (вес. %)

Группа минералов	Месторождения					
	А	Б	В	Г	Д	Е
Карбонаты	2,9	1,5	17,0	0,5	1,5	2,7
Гидроокислы железа и марганца	11,0	13,4	14,0	10,0	10,0	17,2
Глинистые минералы	18,0	35,0	27,5	17,5	14,5	17,0
Кварц и другие соединения SiO ₂	65,0	47,5	38,3	71,5	73,2	63,0
Аксессуарии	0,08	0,02	Р. з.	Р. з.	0,01	0,05
Итого	96,9	97,4	95,8	99,5	99,2	99,9

Полученные данные находятся в полном соответствии с результатами химического анализа проб (см. табл. 1), что свидетельствует о достаточной надежности принятой методики минералогического исследования.

Одним из наиболее важных вопросов при изучении вещественного состава золотосодержащих руд является определение характеристики золота в рудах. В применении к рудам куранахского типа минераграфический метод исследования не дает положительных результатов вследствие неблагоприятного физико-химического и механического состояния руды (обилие рыхлого материала), относительно низких содержаний золота в пробах и его дисперсности.

В таких случаях, по мнению некоторых исследователей [3, 4], следует использовать данные технологического изучения руд, которые характеризуют поведение золота в различных технологических процессах и указывают способ получения более или менее богатых по содержанию золота продуктов.

Из существующих технологических методов извлечения — амальгамации, гравитации, флотации и цианирования — наиболее приемлемыми в вопросе изучения формы золота являются способы механического обогащения (гравитация и флотация), так как при этом полностью сохраняется первоначальная форма золоти и их крупность.

Результаты проведенных технологических исследований свидетельствуют о том, что единственным способом концентрации золота в рудах куранахского типа является флотация. Данный метод, не представляя интереса с технологической точки зрения (ввиду низких показателей по извлечению золота), может быть использован для получения достаточно концентрированных по золоту продуктов. Лучшие результаты достигаются при использовании следующего реагентного режима флотации:

CuSO_4 — 0,15 кг/т, перемешивание 10 мин;

ксантогенат — 0,15 кг/т, перемешивание 5 мин;

аэрофлот + сосновое масло (0,015 + 0,030 кг/т), перемешивание 1 мин;

продолжительность флотации 10 мин.

При обработке руд куранахского типа в этих условиях получают концентраты с содержанием золота 20—25 г/т. Концентраты подвергаются соответствующей химической обработке, сущность которой сводится к следующему.

Навеска концентрата в 1—2 кг обрабатывается концентрированной соляной кислотой 1:1 и нагревается на песчаной бане до температуры 70—80°С. Нерастворимый остаток тщательно промывается горячей водой, высушивается, переносится в платиновую посуду и заливается плавиковой кислотой. Растворение проводится также на песчаной бане с постоянной добавкой кислоты. Отношение Ж:Т при обработке составляет 25:1. После растворения в плавиковой кислоте нерастворимый остаток промывается

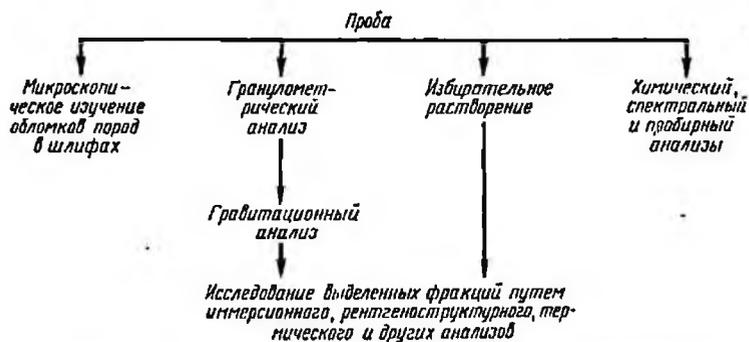


Рис. 1. Схема проведения минералогического исследования

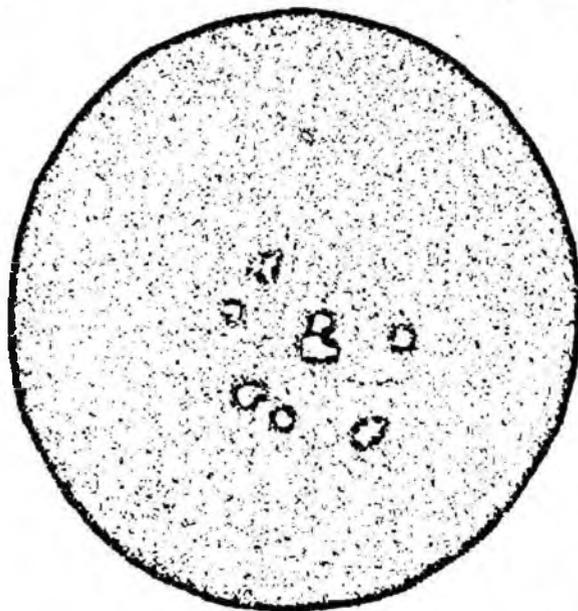


Рис. 2. Форма золота, выделенного из куранахских руд.
×200

горячей водой, обрабатывается 10%-ным раствором соды, вновь промывается и просушивается.

Для окончательной очистки золота и удаления нерастворившихся кремневых скелетов и фтористых солей нерастворимый остаток подвергается разделению в бромформе. Золото при этом переходит в тяжелую фракцию, которая затем подвергается исследованию под бинокулярной лупой.

Сочетание метода флотационного обогащения руд с последующим химическим и минералогическим исследованием концентратов позволяет определить характер золота в рудах куранахского типа и дать приближенную количественную характеристику крупности золота в этих рудах [3, 4].

Так, в частности, было установлено, что золото в исследуемых продуктах характеризуется преимущественно тонкопластинчатой, иногда комковатой, каплевидной, дендритовидной и крючковатой формой (рис. 2).

Чистые золотины обладают характерным металлическим блеском и золотисто-желтым цветом. Золотины с пленками имеют красноватый цвет, иногда с побежалостями. Поверхность тонкогубчатая, слабощероховатая, ямчатая. Ямки часто забиты тонкими глинистыми и кварцевыми частицами. В руде месторождения А содержится порошокатое, землистое золото, напоминающее по виду сухую горчицу.

По результатам изучения выделенных и рассмотренных под микроскопом золотин с учетом извлечения золота в концентрат было сделано заключение, что в рудах куранахского типа только около 0,5% золота имеет крупность зерна 0,05—0,1 мм. Основная же масса золота в этих рудах представлена микроскопическими (0,1—0,0001 мм) и субмикроскопическими, пылевидными (менее 0,1 мк) частицами.

Выводы

1. Все руды Куранахского поля аналогичны по своему химическому и минералогическому составу. Основу их составляют кварц и другие соединения кремнекислоты, а также карбонаты, гидрокислы железа и марганца и глинистые минералы. Все указанные компоненты образуют между собой тонкие механические смеси.

2. Ценным элементом в рудах является лишь золото, присутствующее в микроскопическом и субмикроскопическом состоянии.

Золото представлено зернами преимущественно пластинчатой, иногда каплевидной и дендритовидной формы. Обнаруженные в рудах золотины характеризуются, как правило, чистой поверхностью, золотисто-желтым цветом и характерным металлическим блеском.

3. Специфический характер руд куранахского типа: обилие в них рыхлого материала, тесная взаимная ассоциация рудных компонентов и относительно низкое содержание золота в сочета-

нии с его микроскопическими размерами делают неприемлемым применение к этим рудам стандартного метода минераграфического анализа.

Наиболее эффективным способом количественного минералогического анализа руд куранахского типа является химическая обработка проб, основанная на избирательном растворении отдельных минералов в органических и неорганических кислотах.

При изучении характера золота в рудах данного состава химическая обработка должна сочетаться с методом флотационного обогащения руды, обеспечивающим получение достаточно концентрированных по содержанию золота продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горбунов Н. И. Методика разделения почв и глин на фракции для рентгенографического и термографического изучения. «Почвоведение», 1950, № 7.
2. Федорова М. И., Клименко Ю. В. Фазовый анализ железных руд. «Заводская лаборатория», 1953, № 1.
3. Ли А. Ф. Руды золота. В кн. «Минералогическое исследование руд цветных и редких металлов». Госгортехиздат, 1960.
4. Храмченко С. И., Чечулина Л. И. Изучение крупности и состава золота в рудах одного из месторождений Казахстана. Научные труды Ирригатора, вып. 11. Госгортехиздат, 1963.

Ю. С. Шафринский, А. Ф. Ли, М. И. Чепцова

О ВЕЩЕСТВЕННОМ СОСТАВЕ ОКИСЛЕННЫХ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУД АКАТУЯ

Восточное Забайкалье располагает значительными запасами полиметаллических руд и является перспективным районом для развития свинцово-цинковой промышленности. Наряду с чисто сульфидными рудами во многих месторождениях имеются окисленные и смешанные руды, содержащие значительные количества свинца, цинка, серебра и представляющие большую промышленную ценность. Содержание свинца, цинка и других ценных элементов в окисленных рудах, как правило, колеблется в широких пределах.

Окисленные руды не всегда приурочены к поверхностной части сульфидных месторождений и нередко сменяют их на глубине, что связано с литологическим составом пород и главным образом пострудной тектоникой. Мощность зоны окисления свинцово-цинковых руд Акатуевского месторождения колеблется в широких пределах. Во многих районах окислительные процессы зашли настолько глубоко, что первичные сульфиды в рудах почти отсутствуют или находятся в небольших количествах [1].

Современная практика обогащения полезных ископаемых не располагает методами удовлетворительного извлечения свинца из руд миметезитово-плюмбоярозитового типа при получении кондиционных свинцовых концентратов [2]. Окисленные минералы цинка тесно ассоциируются с гидроокислами железа и тоже плохо поддаются обогащению. Технология непосредственной металлургической переработки окисленных руд также недостаточно разработана [3—4].

Исследование вещественного состава окисленных свинцово-цинковых руд представляет научный и практический интерес, так как, с одной стороны, позволяет глубже осмыслить физико-химическую сущность сложных процессов рудообразования и, с другой стороны, дает научную основу для разработки наиболее рациональных и эффективных методов переработки сырья.

Ниже приводятся результаты изучения вещественного состава двух проб окисленной свинцово-цинковой руды одного из участков Акатуевского месторождения.

Технологические пробы для исследования отбирались по бортам и почве карьеров в пяти сечениях.

От исходных проб весом 250 кг посредством перемешивания и последующего сокращения получены пробы для исследования вещественного состава, которые в дальнейшем будут называться пробой А и пробой В. Обе исследованные пробы имеют аналогичный состав и ассоциации минералов, меняются лишь их количественные соотношения, поэтому количественный минералогический состав дается отдельно для проб А и В, а описание минералов — для обеих проб вместе.

Данные фазового химического анализа приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1
Распределение свинца по минералам (вес. %)

Пробы	Англезит	Церуссит	Миметезит	Пироморфит	Галенит	Плюмбоярозит	Общее содержание свинца
А	0,54	2,08	0,24	0,04	1,0	1,46	5,37
В	0,15	1,59	8,3	1,7	0,42	—	12,16

Таблица 2
Распределение цинка в пробах (вес. %)

Пробы	Сульфатный	Окисленный	Сульфидный	Общее содержание цинка
А	0,02	1,63	0,85	2,5
В	Следы	0,29	0,86	1,15

В табл. 3 приведен количественно-минералогический состав проб, определенный методами рационального химического и минералогического анализа.

Кроме указанных в табл. 3, не исключена возможность нахождения в пробах еще других вторичных свинцовых и цинковых минералов, находящихся в незначительных количествах и весьма трудно диагностируемых минералогически в таком окисленном материале.

Таблица

Количественно-минералогический состав проб, %

Минералы	Содержание минералов	
	в пробе А	в пробе В
Кварц и полевые шпаты	12—16	20
Лимонит	65	58
Кальцит	—	1—3
Галенит	1,1	0,5
Церуссит	2,6	1,8
Англезит	0,7	0,22
Миметезит + пироморфит	0,36	15,0
Сфалерит	1,2	1,28
Смитсонит	2,5	0,45
Плюмбозит	8,0	—

Как видно из табл. 3, руда пробы А принадлежит к церусситово-плюмбозитовому, а пробы В — к миметезитово-пироморфитово-церусситовому типу окисленных руд.

Проба А представлена сильноокисленной и обохренной породой трещиновато-пористого сложения и весьма разнообразной окраски от светло-кремовых до охряно-желтых и буровато-черных оттенков.

В состав пробы входят лимонит, кварц, полевые шпаты и вторичные минералы свинца и цинка.

Проба В состоит из оруденелого окварцованного фельзитового порфира, который в значительной мере обогащен вторичными свинцово-цинковыми минералами и гидрооксидами железа.

Лимонит присутствует в пробах в виде плотных и сыпучих образований, загрязняя и пропитывая все другие минералы.

Галенит преобразуется по схеме галенит—англезит—церуссит—миметезит (пироморфит) — плюмбозит. В пробах галенит наблюдается в небольшом количестве в виде реликтовых зерен и жиллок, которые окаймляются корочками вторичных свинцовых минералов и имеют различную форму с неровными краями замещения окисленными минералами. Галенит тесно ассоциирует с церусситом и англезитом (рис. 1).

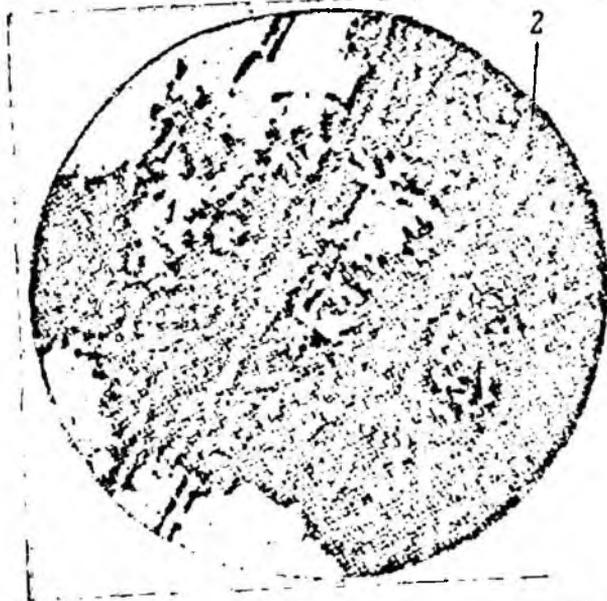


Рис. 1. Замещение галенита церусситом и англезитом. Полированный шлиф. $\times 60$:
 1 — галенит; 2 — церуссит; черное — трещины в шлифе

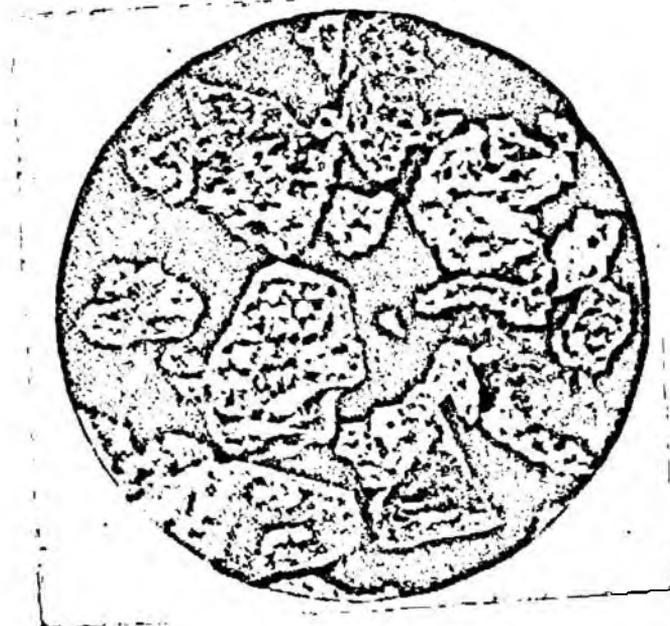


Рис. 2. Образование церуссита на галените. Сыпучий материал. $\times 40$: светлые участки — церуссит; темно-серые — галенит

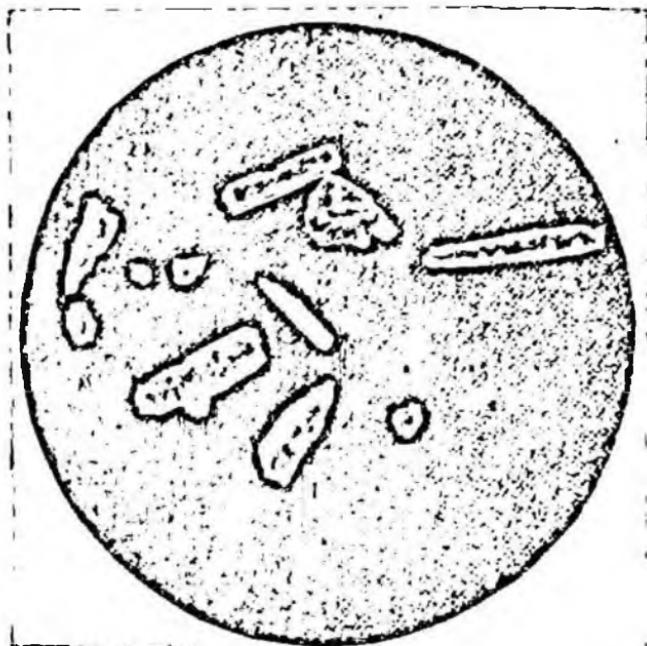


Рис. 3. Кристаллы англезита. $\times 40$

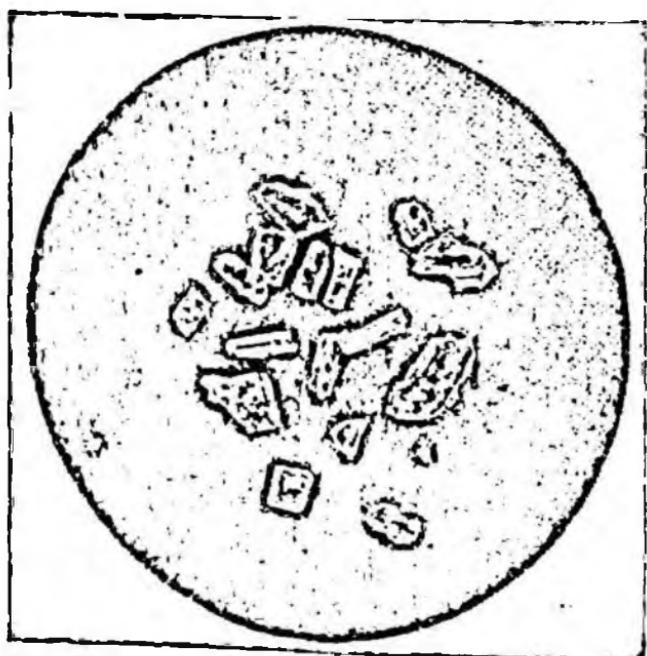


Рис. 4. Кристаллы миметезита. $\times 40$

Церуссит является распространенным минералом в пробах и чаще всего встречается в виде сплошных масс зернистого строения, а также в натечных скрытокристаллических образованиях. Цвет церуссита самый различный: черный, темно-серый, буровато-желтый, водяно-прозрачный. Темно-серая окраска церуссита обусловлена загрязнением его тонкой вкрапленностью галенита. Церуссит тесно ассоциирует с галенитом и интенсивно замещает его, образуя корочки и прожилки как по спайности, так и с поверхностями зерен (рис. 2).

Плюмбоярозит наибольшим распространением пользуется в пробе А. Он развивается в виде сплошных рыхлых скоплений, очень мелких зерен и их агрегатов, а также образует каемки и корочки по зернам церуссита. Плюмбоярозит микрочешуйчатый с жирным или шелковистым блеском, серо-желтого, грязно-желтого или темно-бурого цвета, мягкий, часто рыхлый или слабоуплотненный, реже плотный. Плюмбоярозит тесно ассоциирует с гидроокислами железа, которые то пронизывают его густой сетью ветвящихся жилок и каемок, то густо пигментируют, как бы проитывают, в виде коллоидных сгустков, иногда настолько интенсивно, что в шлифе зерна плюмбоярозита становятся почти непросвечивающимися. Часто плюмбоярозит заполняет мелкие ячейки в лимонитах, где он нередко почти совершенно завуалирован гидроокислами железа.

Англезит в обеих пробах развит по трещинкам спайности и по периферии окисляющихся зерен галенита в виде мелких бесцветных, прозрачных зерен таблитчатой и столбчатой формы (рис. 3).

Миметезит и **пироморфит** в исследуемых пробах весьма трудно диагностируются среди массы церуссита и железисто-свинцовых охр. Правильные и ясно выраженные кристаллические формы миметезита медово-желтых оттенков наблюдаются очень редко (рис. 4). Пироморфит в форме столбчатых кристаллов с жирным алмазным блеском также встречается редко. Для количественного определения в пробах миметезита и пироморфита необходим химический анализ, а для качественной характеристики достаточен спектральный анализ на присутствие свинца, мышьяка и фосфора.

Смитсонит чаще всего сильнолимонитизированный, встречается в виде мелких почковидных корочек.

Выводы

Исследованием вещественного состава двух проб А и В Ака-туевского месторождения установлено, что пробы представляют интенсивно окисленные свинцово-цинковые руды, в которых свинец и цинк присутствуют преимущественно в форме вторичных минералов: миметезита, пироморфита, плюмбоярозита, церуссита, англезита, смитсонита и др. Первичные сульфиды, главным образом галенит, наблюдаются в пробах в небольших количествах.

Все вторичные минералы свинца и цинка находятся в тесной ассоциации, интенсивно замещая друг друга, и в тесной механической смеси.

Обе исследованные пробы принадлежат к типу окисленных свинцово-цинковых руд, трудно обогащаемых обычными методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Князев Г. И. Поисково-оценочные признаки выходов полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья. Чита, 1958.

2. Митрофанов С. И., Кушникова В. Г., Фрумкина Р. А. К вопросу о флотации окисленных свинцовых минералов. Сборник научных трудов Гинцветмета, № 10. Metallurgizdat, 1955.

3. Гарабаев С. И. Извлечение свинца из окисленных руд с помощью сернистого газа. «Изв. АН Каз. ССР, серия металлургии, обогащения и огнеупоров», вып. 1, 1958.

4. Бенуни А. А., Селивохин П. И. Извлечение свинца из труднообогатимых руд методом обжига их в кипящем слое. «Цветные металлы», 1961, № 12.

РАЗДЕЛ II
ГЕОЛОГИЯ И ГОРНОЕ ДЕЛО

Ю. А. Казаченко

**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ФОРМИРОВАНИЯ ЗОНЫ
ОКИСЛЕНИЯ ЗАБАЙКАЛЬСКИХ МОЛИБДЕНОВЫХ
МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ОЦЕНКИ ПЕРВИЧНОГО
ОРУДЕНЕНИЯ ПО ПОВЕРХНОСТНЫМ ВЫХОДАМ**

Поведению молибдена в зоне гипергенеза посвящено немало работ [1—12, 15]. Это обусловлено тем, что изучение зоны окисления молибденовых месторождений представляет не только теоретический интерес, но и имеет большое практическое значение. Интенсивность процессов окисления молибденита, наличие подзоны выщелачивания в значительной мере предопределяют оценку сульфидно-молибденового оруденения на глубине на том или ином месторождении по его поверхностному выходу. Необходимо отметить, что долгое время среди исследователей, особенно американских, существовало мнение о весьма высокой устойчивости молибденита в зоне окисления. А по данным В. Д. Мишелла [15], даже окисленные минералы молибдена, в частности ферримолибдит, крайне слабо растворимы в условиях приповерхностной части месторождений, и поэтому миграция молибдена в зоне гипергенеза практически отсутствует.

Работы советских геологов и геохимиков опровергли подобное мнение и показали, что в благоприятных условиях миграция молибдена может вызывать значительное обеднение окисленных руд. Вынос молибдена из зоны окисления установлен в молибденовых месторождениях Средней Азии, Кавказа, северо-западного Алтая и Казахстана [2—5, 8]. При этом количество вынесенного молибдена нередко достигает значительных величин (по данным В. И. Виноградова [8], на Тырны-Аузском месторождении 4,5 кг/сутки).

Эксперименты Н. И. Хитарова и Л. А. Иванова [3] показали, что наименее устойчивыми в зоне окисления являются вторичные молибденовые минералы: ферримолибдит и повеллит. Следовательно, выщелачивание молибдена интенсивнее пойдет на тех участках, где наиболее сильно проявились процессы окисления молибденита.

Известно, что на интенсивность процесса окисления руд влияет целый ряд факторов, которые подразделяются на две группы: региональные, или общие, и локальные, или местные. К первой группе относятся «климатические и морфолого-тектонические факторы и общие особенности металлогении и химизма вод данной области» [1].

В климатическом отношении Забайкалье сильно отличается от других молибденовых районов Советского Союза (Казахстана, Кавказа, Средней Азии и др.), что обусловило специфичность в формировании зоны окисления забайкальских молибденовых месторождений. На всех изученных месторождениях устанавливается многолетняя мерзлота. Глубина распространения ее достигает 80—85 м, составляя в среднем 40—60 м. Глубинное промерзание препятствует проникновению окислительных агентов и практически приостанавливает процесс окисления. Несмотря на это, на месторождениях с широко развитой мерзлотой во всех случаях наблюдается четко выраженная зона окисления. Это свидетельствует о том, что зона окисления молибденовых, как, по-видимому, и других рудных месторождений Забайкалья, сформировалась до появления многолетней мерзлоты, и мерзлота «законсервировала» уже готовую зону окисления.

Какое же влияние оказывает многолетняя мерзлота на формирование современной зоны окисления и существует ли подзона выщелачивания в забайкальских молибденовых месторождениях? Ответ на эти вопросы может дать анализ результатов опробования. Рассмотрим несколько примеров.

При разведке месторождения Жильное I* было установлено, что содержание молибдена в окисленных рудах (по канавам) значительно ниже, чем в сульфидных (по скважинам) (табл. 1).

Таблица 1
Содержание молибдена в окисленных и сульфидных рудах основных рудных тел месторождения Жильное I

Руды	Рудные жилы					
	А		Б		В	
	Количество проб	Содержание Мо, общ. %	Количество проб	Содержание Мо, общ. %	Количество проб	Содержание Мо, общ. %
Окисленные	118	0,11	163	0,08	206	0,10
Сульфидные	86	0,29	78	0,42	47	0,37

Такое обеднение окисленных руд (в 2,5—5 раз по сравнению с сульфидными), по-видимому, может быть объяснено только ин-

* В статье приводятся условные названия месторождений.

тенсивным поверхностным выщелачиванием молибдена в зоне окисления, так как первичная вертикальная зональность в распределении оруденения на месторождении отсутствует.

По результатам опробования канав на месторождении Штокверковое I кварц-молибденит-серицитовая формация среднее содержание общего молибдена составляет 0,02—0,03%; по шурфам оно поднимается до 0,04—0,05%, а среднее содержание молибдена в сульфидных рудах равно 0,07—0,08%. Изменение содержания молибдена в зоне окисления видно по результатам опробования скважин (табл. 2).

Таблица 2

Изменение содержания молибдена по глубине в зоне окисления месторождения Штокверковое I

Интервал опробования, м	Количество проб	Содержание Мо, %		Степень окисления*, %
		общего	сульфидного	
0—6	270	0,026	0,010	62
6—12	325	0,037	0,021	44
12—18	321	0,039	0,026	34
18—24	330	0,041	0,030	26

Примечание. Среднее содержание молибдена в сульфидных рудах равно 0,075%.

* Степень окисления молибденита выражает отношение окисленного к общему молибдену в руде.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что: 1) наиболее интенсивно процессы окисления молибденита и поверхностного выщелачивания молибдена проявились на самом верхнем интервале опробования; 2) содержание общего и сульфидного молибдена в рудах поверхностного шестиметрового интервала значительно отличается от следующих интервалов опробования, в которых изменение содержания молибдена происходит постепенно; 3) окисленные руды верхнего интервала по содержанию молибдена втрое беднее сульфидных.

Принимая во внимание, что тенденции к увеличению содержания молибдена в сульфидных рудах с глубиной на месторождении не наблюдается, приходим к выводу, что обеднение молибденом руд приповерхностных частей месторождения полностью обусловлено проявлением процессов гипергенеза.

Значительная разница в содержаниях молибдена между самым верхним и последующими интервалами опробования вызвана, по всей вероятности, сезонным оттаиванием многолетней мерзлоты, создающим наиболее благоприятные условия для окисления и выщелачивания молибдена.

Изучение поведения молибдена в зоне окисления месторождения Штокверковое II и, в частности, выяснение особенностей

поверхностного выщелачивания в контуре промышленности руд дало следующие результаты (табл. 3).

Таблица

Изменение содержания молибдена по глубине в зоне окисления месторождения Штокверковое II

Интервал опробования, м	Количество проб	Содержание Мо, %		Степень окисления, %
		общего	сульфидного	
0—2	8	0,045	0,026	86
2—4	18	0,105	0,028	73
4—6	19	0,109	0,027	75
6—8	15	0,096	0,027	72

Примечание. Среднее содержание молибдена в сульфидных рудах равно 0,120%.

Таблица составлена по данным работ сотрудника геологической лаборатории Иргиредмета А. П. Мордвина.

Из приведенных данных видно, что: 1) верхний двухметровый слой характеризуется резко пониженным (по сравнению с нижележащими слоями) содержанием как общего, так и сульфидного молибдена и более высокой степенью окисления молибденита; 2) следующие двухметровые слои практически идентичны между собой по содержанию сульфидного и общего молибдена и по степени окисления молибденита; 3) содержание молибдена в поверхностном слое почти вдвое ниже, чем в сульфидных рудах.

Приведенный материал позволяет сделать заключение, что зона окисления месторождения Штокверковое II сформировалась до появления многолетней мерзлоты. В настоящее время эрозионный срез подошел, по-видимому, к тем горизонтам «законсервированной» зоны окисления, где в домерзлотное время процессы выщелачивания молибдена проявились слабо. Самый верхний двухметровый слой подвержен сезонному оттаиванию и обладает благоприятными условиями для окисления молибденита, начавшегося до появления многолетней мерзлоты и поверхностного выщелачивания молибдена. Таким образом, приповерхностный надмерзлотный слой является по существу современной зоной окисления карбонатов Штокверковое II, так и других забайкальских молибденовых месторождений.

Количество примеров можно было бы увеличить, но и приведенные данные позволяют сделать следующие выводы:

1) в забайкальских молибденовых месторождениях современной зоной окисления является лишь приповерхностный слой, подвергающийся сезонному оттаиванию (1—4 м);

2) наиболее интенсивное выщелачивание молибдена происходит в пределах современной зоны окисления; содержание молибдена здесь в 2—5 раз ниже, чем в сульфидных рудах;

3) интенсивность выноса молибдена из руд находится в прямой зависимости от степени окисления молибденита.

Как уже отмечалось ранее, на степень окисления молибденовых руд кроме региональных действует целый ряд локальных факторов, важнейшими из которых являются их минералогический состав, содержание молибденита, структурно-текстурные особенности руд, послерудная тектоника.

Минералогический состав руд. Влияние этого фактора на степень окисления молибденита фиксировалось на всех исследованных месторождениях, но наиболее отчетливо оно наблюдалось на месторождении Жильное II. На нем устанавливается четкая выраженная горизонтальная зональность в распределении различных стадий минерализации: на восточном фланге месторождения развиты кварц-молибденитовые руды, связанные с проявлением ранних стадий минералообразования, на западном — молибденит-полиметаллические со значительным содержанием пирита, обусловленные развитием поздних стадий (кварц-пиритовой и карбонатно-полиметаллической). В итоге при прочих равных условиях степень окисления молибденита в рудах западного фланга выше, чем в рудах восточного (табл. 4).

Таблица 4

Степень окисления молибденита в рудах различных флангов месторождения Жильное II

Фланг месторождения	Характер руд	Расстояние от поверхности, м	Место взятия проб	Количество проб	Степень окисления, %
Восточный	Кварц-молибденитовые руды с примесью пирита	1—3 15,0	Канавы Шурфы	98	33
				308	10
Западный	Молибденит-полиметаллические руды с большим количеством пирита	1—3 18,0	Канавы Штольня	289	43
				115	19

Поскольку галенит, сфалерит, халькопирит при окислении образуют только сульфаты без выделения свободной серной кислоты, то основным источником ее образования являются дисульфиды [13]. Свободная серная кислота, как известно, препятствует образованию $Fe(OH)_3$, адсорбирующего шестивалентный молибден, и способствует его миграции.

Таким образом, степень окисления молибденита зависит от количества дисульфидов в руде и в первую очередь от содержания пирита. Это согласуется с экспериментальными данными Н. И. Хитарова и Л. Я. Иванова [3], которые, изучая кислотность растворов, получившихся после 6-суточного окисления сульфидов, установили следующее значение pH: пирит — 2,01; молибденит — 2,19; галенит — 4,82; халькопирит — 5,76; арсенопирит — 7,32.

Содержание молибденита в руде. Влияние этого фактора на степень окисления следует, по-видимому, рассматривать как частный случай влияния минералогического состава руд на интенсивность их окисления. Действительно, молибденит как дисульфид является источником образования свободной серной кислоты и его продукты окисления характеризуются повышенной кислотностью. Следовательно, увеличение содержания молибденита должно создавать благоприятные условия для более интенсивного его окисления. Этот вывод полностью подтверждается фактическим материалом, полученным при обработке результатов

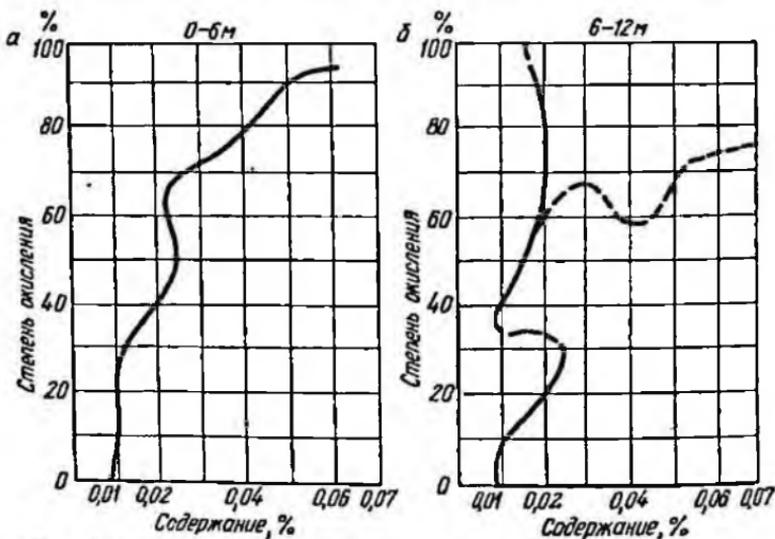


Рис. 1. Характер зависимости степени окисления молибденита от содержания его в рудах месторождения Штокверковое I (график построен по 595 пробам)

опробования ряда забайкальских месторождений. Характер зависимости степени окисления молибденита от содержания его в руде виден на графике рис. 1.

Приведенные данные показывают, что непосредственно вблизи поверхности (интервал 0—6 м) процессы окисления интенсивнее проявились в наиболее богатых рудах. Иными словами, в современной зоне окисления между степенью окисления руд и содержанием в них молибдена существует прямая зависимость. При этом теснота связи между ними возрастает по мере увеличения содержания молибдена.

С глубиной характер зависимости существенно меняется. Здесь на интенсивность процесса окисления влияют уже другие факторы, из которых главным, по-видимому, является послерудная тектоника.

Структурно-текстурные особенности руд создают более или менее благоприятные условия для проникания окислительных агентов к молибдениту. Наблюдения на ряде

месторождений показали, что при прочих равных условиях наиболее сильно подвержены окислению молибденитовые прожилки, несколько менее — гнезда молибденита и крупная вкрапленность в измененных вмещающих породах и менее всего — мелкая вкрапленность молибденита в кварце. При этом наиболее стойкими к окислению являются бедные мелко- и тонковкрапленные руды в кварце (табл. 5).

Таблица 5

Изменение степени окисления молибденита в зависимости от структурно-текстурных особенностей на месторождении Штокверковое III

Структурно-текстурные особенности руд	Количество проб	Степень окисления, %
„Сухие“ прожилки молибденита в измененном граните	6	86
Густая вкрапленность среднечешуйчатого молибденита в измененном граните	13	79
Редкая мелкая вкрапленность молибденита в кварце	5	58

Примечание. Все пробы отобраны по канавам.

Послерудная тектоника. Влияние этого фактора на степень окисления отмечалось многими исследователями на разных месторождениях [1—5, 7, 8, 12, 14]. В результате проявления послерудной тектоники создаются благоприятные условия для проникания растворов, заключающих свободный кислород, к первичным сульфидным рудам. Общеизвестно, что наиболее интенсивно и на большую глубину процессы окисления развиваются именно в зонах трещиноватости и дробления. Послерудная тектоника значительно осложняет морфологию зоны окисления, особенно ее нижнюю границу. За счет ее проявления глубина зоны окисления даже на одном месторождении изменяется в широких пределах: от 2—3 до 85—90 м (месторождение Штокверковое I) и даже от 3 до 150 м (месторождение Штокверковое III).

Проявлением послерудной тектоники обусловлено чередование по глубине сульфидных и окисленных руд. В этом отношении весьма характерен пример с изменением степени окисления по скважине № 57 на месторождении Штокверковое III (рис. 2). С поверхности скважина пройдена по интенсивно окисленным рудам. С глубиной степень окисления постепенно убывает и на 47—60 м были вскрыты сульфидные руды. На интервале 60—72 м опробованием вновь установлена высокая степень окисления руд (до 35%). Просмотр керна показал, что этот интервал представлен дробленными гранитами.

Таковы в общих чертах наиболее характерные для забайкальских месторождений факторы, влияющие на степень окисления молибденита. Последним, как уже отмечалось, в значительной мере предопределяется интенсивность выноса молибдена из руд. Кроме степени окисления, существенное влияние на интенсивность

выщелачивания оказывает и состав окисленных руд, так как различные вторичные молибденовые минералы имеют неодинаковую устойчивость в зоне окисления. Поэтому знание степени окисления молибденита и минералогического состава окисленных руд позволяет правильное подойти к оценке сульфидного молибденового оруденения по его поверхностному выходу.

В зоне окисления забайкальских молибденовых месторождений наиболее распространенными вторичными минералами молибдена являются ферримолибдит и повеллит. Количественные отношения между ними можно характеризовать распределением окисленного молибдена по данным рационального анализа (табл. 6).

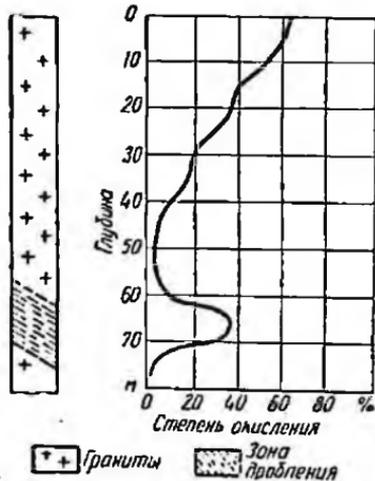


Рис. 2. Схематическая геологическая колонка и график зависимости степени окисления от проявления послерудной тектоники (скважина 57, месторождение Штокверковое III)

Результаты исследований показывают, что ферримолибдит и повеллит в зоне окисления забайкальских молибденовых месторождений присутствуют примерно в одинаковых количествах, иногда один из минералов (чаще ферримолибдит) несколько преобладает. Вульфенит в зоне окисления встречается крайне редко и в незначительных количествах. Кроме того, присутствие молибдена, как правило, фиксируется в окислах и гидроокислах железа и в ярозитах. Содержание в них молибдена колеблется от сотых долей процента до 2%. Форма нахождения молибдена в этих минералах недостаточно ясна, но наиболее вероятным является предположение о наличии «очень тонкодисперсной механической смеси молибдена, по-видимому, в форме MoO_3 или гидрата окисла с гидроокислами железа и ярозитами» [10, 11].

Ферримолибдит. Наиболее благоприятны для его образования растворы с $pH=3$. В условиях зоны окисления ферримолибдит, взаимодействуя с растворами, обладающими более высоким значением pH , легко разлагается. При этом на месте минерала остаются молибденсодержащие гидроокислы железа, а основная часть молибдена мигрирует.

Таким образом, преимущественное развитие в окисленных рудах поверхностного выхода ферримолибдита и молибденсодержащих гидроокислов железа и ярозитов (даже если они присутствуют в небольших количествах) может свидетельствовать о наличии на глубине промышленных руд.

Повеллит. Образуется в нейтральных или слабощелочных растворах, т. е. в присутствии сильного нейтрализатора, ограничи-

вающего существование кислых растворов, а следовательно, препятствующего миграции молибдена. Таким нейтрализатором являются карбонатные породы.

Таблица 6

Распределение окисленного молибдена по минералам в зоне окисления забайкальских молибденовых месторождений

Месторождение	Характер пробы	Среднее содержание окисленного Мо, %			Отношение Мо повеллита Мо ферри-молибдита
		Общее	За счет ферри-молибдита	За счет повеллита	
Штокверковое I	Технологическая	0,096	0,048	0,047	1:1,0
Штокверковое II	Групповая по скважинам	0,046	0,032	0,014	1:2,3
Штокверковое III	Технологическая	0,12	0,05	0,07	1:0,7
Жильное II	Групповая по канавам	0,087	0,044	0,043	1:1,0
восточный фланг	Групповая по скважинам	0,008	0,004	0,004	1:1,0
западный фланг	Групповая по канавам	0,108	0,066	0,037	1:1,8
	Групповая по штольне	0,048	0,035	0,012	1:2,9
Жильное I	Технологическая	0,035	0,016	0,019	1:0,7

Отсюда следует, что в окисленных рудах существенно повеллитового состава явления выщелачивания молибдена проявились крайне слабо. Поэтому содержания молибдена в окисленных и сульфидных рудах в этом случае будут близки между собой.

Вульфенит значительно чаще встречается в зоне окисления свинцовых и свинцово-цинковых, чем молибденовых месторождений. Его устойчивость в условиях гипергенеза, по данным Н. И. Хитарова [3], в десятки раз выше, чем повеллита. Поэтому миграция молибдена, выпавшего в форме вульфенита, практически исключается.

За счет высокой устойчивости происходит его накопление в зоне окисления. Следовательно, нахождение вульфенита даже в значительных количествах не может явиться надежным критерием для обнаружения на глубине не только промышленных, но и бедных молибденовых руд.

Выводы

1. Зона окисления забайкальских молибденовых месторождений сформировалась до появления многолетней мерзлоты.

Интенсивное окисление и выщелачивание в настоящее время характерно лишь для деятельного слоя, подверженного сезонному оттаиванию. Его мощность колеблется от 1 до 4 м. Этот припо-

верхностный слой по существу является современной зоной окисления. Руды деятельного слоя резко обеднены молибденом (в 2—5 раз) по сравнению с сульфидными рудами.

2. Интенсивность выщелачивания молибдена зависит от минералогического состава окисленных руд и степени окисления молибденита. Между интенсивностью выноса молибдена и степенью окисления молибденита устанавливается прямая зависимость.

3. Степень окисления молибденита находится в прямой зависимости от количества сульфидов и в первую очередь пирита и молибденита в руде. Степень окисления молибденита тем выше, чем больше сульфидов в первичных рудах.

4. Наибольшую степень окисления при прочих равных условиях имеют богатые прожилковые, наименьшую — тонковкрапленные руды.

5. Интенсивность процессов окисления молибденита выше в местах проявления послерудной тектоники.

6. Наиболее распространенными вторичными молибденовыми минералами в зоне окисления забайкальских месторождений являются ферримолибдит и повеллит. Редко и в незначительных количествах встречается вульфенит. Постоянно присутствие молибдена фиксируется в окислах и гидроокислах железа и в ярозитах, где его содержание колеблется от сотых долей процента до 2%.

7. Ферримолибдит и повеллит в зоне окисления забайкальских молибденовых месторождений присутствуют примерно в одинаковых количествах. Иногда один из минералов (чаще ферримолибдит) является преобладающим.

8. Преимущественное развитие в описанных рудах ферримолибденита и молибденосодержащих гидроокислов железа и ярозитов, встречающихся даже в небольших количествах, может свидетельствовать о наличии на глубине промышленного молибденового оруденения.

9. Для того чтобы судить о промышленных концентрациях молибдена на глубине по поверхностным выходам с преобладающим развитием повеллита, необходимо, чтобы содержание молибденита в окисленных рудах было близко к промышленному.

10. Присутствие в зоне окисления, даже значительного количества вульфенита не является критерием для обнаружения первичных молибденовых руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд. АН СССР, 1951.
2. Янишевский Е. М. Поведение молибдена в окисленной зоне. Труды МГРИ, т. 1, 1936.
3. Хитаров Н. И., Иванов Л. Я. К геохимии молибдена в условиях окисленной зоны. Материалы ЦНИГРИ. «Геохимия», сб. 1, 1937.
4. Бакланов М. С. Зона окисления молибденовых месторождений северо-западного Алтая. «Редкие металлы», 1937, № 4.

5. Чухров Ф. В. Значение выщелачивания молибдена для оценки молибденовых месторождений в Центральном Казахстане. «Советская геология», сб. 14—15. Госгортехиздат, 1947.

6. Усатая Е. С. Об окислении молибденита в водных растворах. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 1952, № 4.

7. Дружинин А. В. Особенности формирования и строения зоны окисления молибденового месторождения Давенда. «Советская геология», сб. 53. Госгортехиздат, 1956.

8. Виноградов В. И. О миграции молибдена в зоне гипергенеза. «Геохимия», 1957, № 2.

9. Виноградов В. И. О растворении вторичных молибденовых минералов в слабых растворах. «Геохимия», 1957, № 3.

10. Никонова Л. И. К вопросу о формах нахождения молибдена в окисленных рудах. Зап. Всесоюз. минер. об-ва, 1956, № 3.

11. Громова Е. И. К минералогии окисленных руд Сорского молибденового месторождения. Иргиредмет. Сборник научных трудов, вып. 7. Госгортехиздат, 1958.

12. Александров К. И. Зона окисления Первомайского молибденового месторождения. «Изв. высш. учебн. завед., серия геология и разведка», 1960, № 3.

13. Щербина В. В. К геохимии зоны окисления рудных месторождений. «Советская геология», сб. 43. Госгортехиздат, 1955.

14. Князев Г. И. Поисково-оценочные признаки выходов полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья. Чита, Научно-техн. горн. об-во, 1958.

15. Mitchell W. D., Oxidation in a molybdenite deposit New County, Nevada, Economic geology, 1945, № 2.

А. С. Калинин, Г. Г. Калущкий

ПРОДУКТЫ КИСЛОТНОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НА ОДНОМ МОЛИБДЕНОВОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

При изучении на редкометальных месторождениях послемагматического метасоматоза, связанного с кислыми интрузиями, в последнее время все чаще и чаще обращают внимание на случаи изменения характера преобразования исходных пород в пространстве. Иногда эти изменения столь значительны, что в одно и то же время, но в различных участках могут появляться породы, для образования которых необходимы взаимоисключающие условия. Сюда относятся наблюдаемые на некоторых месторождениях примеры смены в пространстве щелочного метасоматоза кислотным выщелачиванием и наоборот. Особенности этого процесса до сего времени известны только в самых общих чертах и составляют одну из важнейших проблем современной теории рудогенезиса. Поэтому каждое наблюдение, свидетельствующее о подобной смене в различных метасоматических зонах изменений боковых пород прямо противоположного характера, представляет значительный интерес и требует внимательного исследования.

В настоящей статье рассматриваются некоторые вопросы формирования серицит-кварцевых пород, встреченных на одном молибденовом месторождении Сибири. Сами по себе эти породы,

образующиеся в условиях кислотного выщелачивания, большого интереса не представляют, однако характерно, что они закономерно сменяют в пространстве калишпатизированные гранитоиды, появившиеся в результате типичного щелочного метасоматоза. Именно последнее обстоятельство весьма важно для выяснения характера эволюции послемагматического процесса, а следовательно, и рудообразования.

Рассматриваемое молибденовое месторождение залегает в гранитоидах умеренно кислого состава мезозойского возраста и приурочено к региональному разлому северо-западного простирания. Рудные тела, имеющие неправильную форму, в целом вытянуты согласно направлению разлома и представлены метасоматически измененными породами с молибденовой и медной минерализацией. Не останавливаясь более подробно на общих вопросах геологического строения месторождения, поскольку они в данном случае не являются существенно необходимыми, можно отметить, что процесс рудоотложения в основном связан с интенсивной калишпатизацией замещаемых пород. Поэтому рудные тела месторождения сложены преимущественно сильно измененными гранитоидами с повышенным содержанием калиевого полевого шпата, а местами калишпатовыми метасоматитами.

Кварц-серицитовые породы по своему распространению значительно уступают калишпатизированным породам. На поверхности они устанавливаются в виде отдельных полос, которые иногда достаточно хорошо увязываются между собой по соседним канавам и протягиваются на довольно значительные расстояния, измеряемые сотнями метров. Мощность зон серицит-кварцевых пород различна, но обычно не превышает 1—2 м, только изредка достигая 20—30 м. Весьма характерным является факт наиболее широкого развития данных образований среди мелкозернистых гранитов, тогда как в более крупнозернистых разновидностях их значительно меньше.

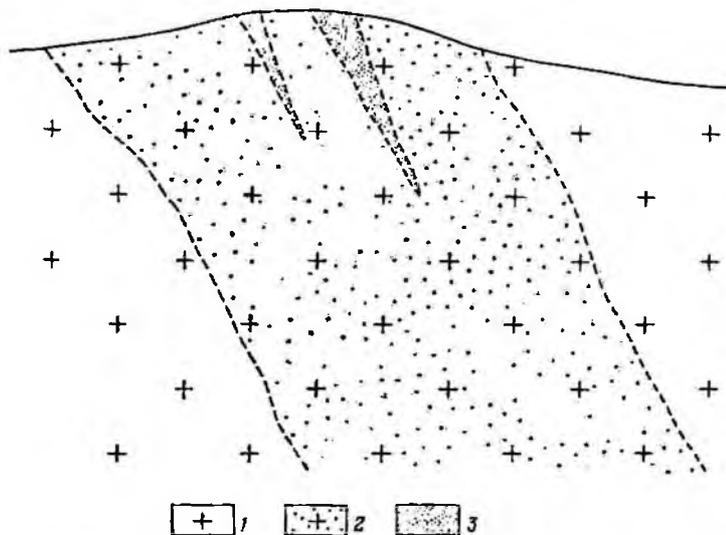
Судя по имеющимся в настоящее время данным, серицит-кварцевые породы развиты преимущественно в верхней части месторождения и с глубиной сравнительно быстро выклиниваются (рис. 1). Как правило, они залегают среди калишпатизированных гранитов и лишь в отдельных случаях маломощные тела серицит-кварцевых пород (0,1—0,3 м) выходят за границы области калишпатизации.

По степени изменения среди описываемых пород можно выделить, по крайней мере, три разновидности: серицитизированные граниты, серицит-кварцевые и мусковит-серицит-кварцевые породы с пиритовыми прожилками.

Для первого типа пород характерно сохранение гранитовой структуры и появление относительно небольших количеств серицита, который часто можно обнаружить только под микроскопом.

Серицит-кварцевые породы представляют собой продукт дальнейших, более глубоких изменений, приводящих к существенному преобразованию замещаемого гранита: первоначальная структура совершенно утрачивается, и порода оказывается сложной из кварца и серицита с некоторым количеством реликтового полевого шпата. Вместе с указанными изменениями в породе появляются рудные минералы: молибденит, пирит, халькопирит, галенит и сфалерит.

Породы третьего типа характеризуются значительно большей степенью изменения. От описанных они отличаются большим со-



Схематический геологический разрез верхней части тела измененных пород:

1 — неизменный гранит; 2 — калишпатизированный гранит; 3 — серицит-кварцевые породы

держанием мусковита и, что весьма характерно, признаками явного разложения рудных минералов, особенно пирита.

В маломощных зонах серицит-кварцевых изменений иногда удается проследить переходы всех трех типов пород. Обычно центральная часть таких зон сложена кварцем или целой серией близко расположенных кварцевых прожилков, по обе стороны которых располагаются породы в порядке убывания степени их изменения. Следует также отметить, что в участках более широкого развития процесса серицитизации указанная зональность четко не проявляется.

Распределение пирита в интенсивно серицитизированных породах весьма характерное. Прежде всего выделяются пиритовые прожилки, обычно располагающиеся по системе близко расположенных параллельных трещин. Эти прожилки чаще не выдержаны по

мощности и нередко вырождаются в линзы. Вместе с пиритом в них присутствует кварц, но встречаются и мономинеральные пиритовые прожилки. В других метасоматических породах месторождения подобные мономинеральные пиритовые прожилки сравнительно редки, следовательно, их образование находится, по-видимому, в связи с условиями кислотного выщелачивания.

Помимо прожилковых выделений пирит находится в массе серицитизированной породы в виде отдельных зерен. Он носит явные следы разрушения и вполне определенно замещается серицит-кварцевым агрегатом. Иногда в распределении пиритовых зерен проявляется некоторая закономерность, в частности, наблюдается цепочечное расположение их. В этом случае не исключено частичное замещение более древнего пиритового прожилка серицит-кварцевыми породами.

Серицит-кварцевые породы обычно содержат молибденит, но его значительно меньше, чем в калишпатизированных гранитоидах. Видимые в шлифах соотношения этого минерала с пиритом и серицитом (мусковитом) не совсем ясны, в некоторых случаях наблюдаются нечеткие пересечения молибденита серицитом, что дает основание предполагать более поздний возраст последнего. Встречаются характерные срастания молибденита и мусковита с взаимным расположением чешуй обоих минералов по спайностям. О возрастной последовательности здесь говорить очень трудно.

Соотношения молибденита с пиритом указывают на более вероятный поздний возраст первого.

Особенно интересно появление в породе турмалина, встречающегося на месторождении очень редко. В одном из шлифов этот минерал приурочен к прожилку с пиритом, кварцем, кальцитом и мусковитом. Наиболее тесно турмалин оказывается связанным с пиритом. Как правило, зерна турмалина непосредственно соприкасаются с пиритовыми, причем характер их взаимоотношений двоякий: в одних случаях пирит цементирует зерна турмалина, в других — удлиненные кристаллы турмалина пересекают пирит. Подобная пространственная связь минералов, по-видимому, свидетельствует об одновременности их образования. Пирит и турмалин можно рассматривать как те минеральные формы, в которые входит железо в зависимости от изменения физико-химических условий минералообразования.

Кальцит в данных метасоматических породах встречается в виде реликтов и исключительно там, где сохранились полевые шпаты.

Как уже отмечалось выше, серицит-кварцевые породы развиты преимущественно на верхних горизонтах месторождения, тогда как на глубине они практически не встречаются и главным изменением там является калишпатизация. Это обстоятельство очень важно для понимания механизма формирования серицит-кварцевых пород и может быть объяснено исходя из двух точек зрения.

В первом случае решающим фактором является разновозрастность процессов, во втором — различие физико-химических условий метасоматоза на различных горизонтах месторождения. Очевидно, становиться на первую точку зрения было бы не совсем правильно. Во всех случаях источники растворов могут находиться только в глубине, следовательно, каждое поступление растворов в область изменения имеет направление снизу вверх, т. е. восходящее. Поэтому, допуская в период, следующий за периодом максимальной калишпатизации, поступление «новых» порций кислых растворов, необходимо ожидать наиболее интенсивную серицитизацию именно на глубоких горизонтах, где растворы не потеряли своей активности в результате взаимодействия с боковыми породами. Поскольку этого не наблюдается, предположение о привносе из глубины кислых растворов теряет смысл. Кроме того, при таком допущении должна была бы появляться четкая метасоматическая зональность, особенно хорошо фиксируемая в наиболее мощных телах серицит-кварцевых пород. Но, как подчеркивалось, такая зональность наблюдается редко и только у небольших зон серицитизации.

Исходя из описанного, главным фактором, обуславливающим образование в различных участках неодинаковых пород, следует, по-видимому, признать различие самих условий породообразования.

Очевидно, эти различия не вызваны неоднородностью минерального состава замещаемых пород на верхних и нижних горизонтах, так как и там, и здесь распространены практически одинаковые породы. Не отмечено также изменений тектонических условий на различных уровнях месторождения. Наконец, градиент температуры и давления в пределах 100—150 м по вертикали едва ли был значительным. В этом отношении большое значение должно иметь общее понижение температуры процесса формирования метасоматических пород.

В частности, Д. С. Коржинский [1] понижением температуры охлаждающегося интрузива объясняет «опускание зоны максимальной кислотности», в результате чего кислотное выщелачивание в определенных участках сменяется появлением мусковита и микроклина в прожилках.

По мнению авторов, дифференциация условий образования метасоматических пород в пространстве вызвана прежде всего изменением состава растворов по пути их движения снизу вверх под влиянием насыщения компонентами вмещающих пород. Это могло иметь место только в более поздний период послемагматического метасоматоза при снижении активности растворов.

Сходные явления обнаружены Е. П. Малиновским [2] на Первомайском молибденовом месторождении. Там «снижение интенсивности микроклинизации на верхних горизонтах штокверка, очевидно, вызывается несколькими причинами: понижением температуры процесса, снижением концентрации калия и, наконец,

извлечением кислотных компонентов из вмещающих пород. К моменту отложения молибденита мог начинаться даже обратный процесс кислотного выщелачивания — замещение микроклина микроскопическим. В данном случае имеет широкое развитие тот процесс, который на Первомайском месторождении только начинался и выразился главным образом в уменьшении интенсивности щелочного метасоматоза на верхних горизонтах.

Рассматривая формирование серицит-кварцевых пород как процесс, закономерно сменяющий щелочной метасоматоз, можно предположить, что по мере затухания последнего кислотное выщелачивание должно проявляться во все больших масштабах. При этом область благоприятных условий для его проявления будет расширяться вместе с падением активности растворов и одновременно понижением температуры, в результате чего серицит-кварцевые изменения накладываются на калишпатизацию. Последнее явление отчетливо устанавливается как в забоях горных выработок, так и в отдельных штучках.

Выводы

1. Появление серицит-кварцевых пород на верхних горизонтах одного молибденового месторождения, по всей вероятности связано с вертикальной дифференциацией кислотно-щелочных свойств растворов, которая происходит в результате насыщения их компонентами боковых пород.

2. Этому процессу благоприятствовало общее понижение температуры интрузивного тела, вследствие чего серицит-кварцевые породы развиваются в целом несколько позднее, чем калишпатизированные граниты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коржинский Д. С. Очерк метасоматических процессов. В кн. «Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях». Изд. АН СССР, 1953.
2. Малиновский Е. П. Растворение и переотложение молибденита в процессе микроклинизации на Первомайском месторождении. «Геология рудных месторождений», 1960, № 3.

В. Г. Гладков, В. А. Намолов, Б. П. Самойлов

О МОРФОЛОГИИ РУДНЫХ ТЕЛ И ИХ ЛОКАЛИЗАЦИИ НА ПОЧЕКУЕВСКОМ МЕСТОРОЖДЕНИИ

Почкуевское полиметаллическое месторождение находится в западной части Кличкинского рудного поля Кличка. Несмотря на то что месторождение известно с 1782 г., изучено оно еще недостаточно. Промышленная ценность его трактуется

различно. В частности, А. П. Дрозжилов, В. П. Беседин и И. С. Рудник рассматривали месторождение как промышленное, со значительными запасами свинца, цинка и мышьяка. С. С. Смирнов [4] также характеризует его «как одно из крупнейших в Восточном Забайкалье». Однако В. П. Дзядок и Е. Г. Ануфриева в окончательном геологическом отчете высказали противоположное мнение. Они относят месторождение к числу непромышленных, с незначительными запасами металлов.

Такие противоречивые данные о промышленной ценности месторождения объясняются тем, что в геологических отчетах высказываются совершенно различные взгляды на морфологические типы оруденения и их количественное распространение. Основные разногласия сводятся к следующему: одни принимали рудные образования за пластовые, выдержанные по простиранию и падению жильные тела значительной протяженности (С. С. Смирнов), другие (В. П. Беседин, И. С. Рудник) — за серии секущих, реже пластовых жил и, наконец, В. П. Дзядок — за жильные, линзо- и гнездообразные тела, но с преобладанием мелких гнездовых.

В 1961 г. группой сотрудников Иргиредмета были проведены геологосъемочно-ревизионные работы по перспективной оценке Почкуевского месторождения. В результате исследований получены дополнительные данные, позволившие выделить пучковую структуру месторождения [1], по-новому трактовать морфологические типы оруденения, их распространение, вещественный состав, условия локализации и в результате всего дать перспективную оценку месторождению.

Почкуевское месторождение приурочено к подщите перемежающихся известняков и сланцев, которая по литологическому составу делится на две части — верхнюю карбонатно-сланцевую, характеризующуюся переслаиванием известняков с глинистыми, углисто-глинистыми и кремнистыми сланцами, и нижнюю, преимущественно сланцевую. Первая прослеживается в центральной, а вторая — в северной части месторождения. Вдоль южной границы месторождения распространены кварцево-серицитовые и графитисто-слюдистые филлитизированные сланцы (рис. 1).

Магматические породы представлены дайками диабазов и микрогранитов, распространенных в основном в западной части месторождения.

В структурном отношении месторождение приурочено к южному крылу горст-антиклинальной складки западно-северо-западного простирания, осложненному складчатыми структурами более высоких порядков. О широком развитии складок свидетельствуют наличие их в горных выработках и разветвление одного горизонта известняков по простиранию на несколько. Формы складок весьма разнообразны: флексуры, остроугольные, сундучные и др.

Для месторождения характерно широкое проявление разрывной и трещинной тектоники. Выделяются три системы разрывных

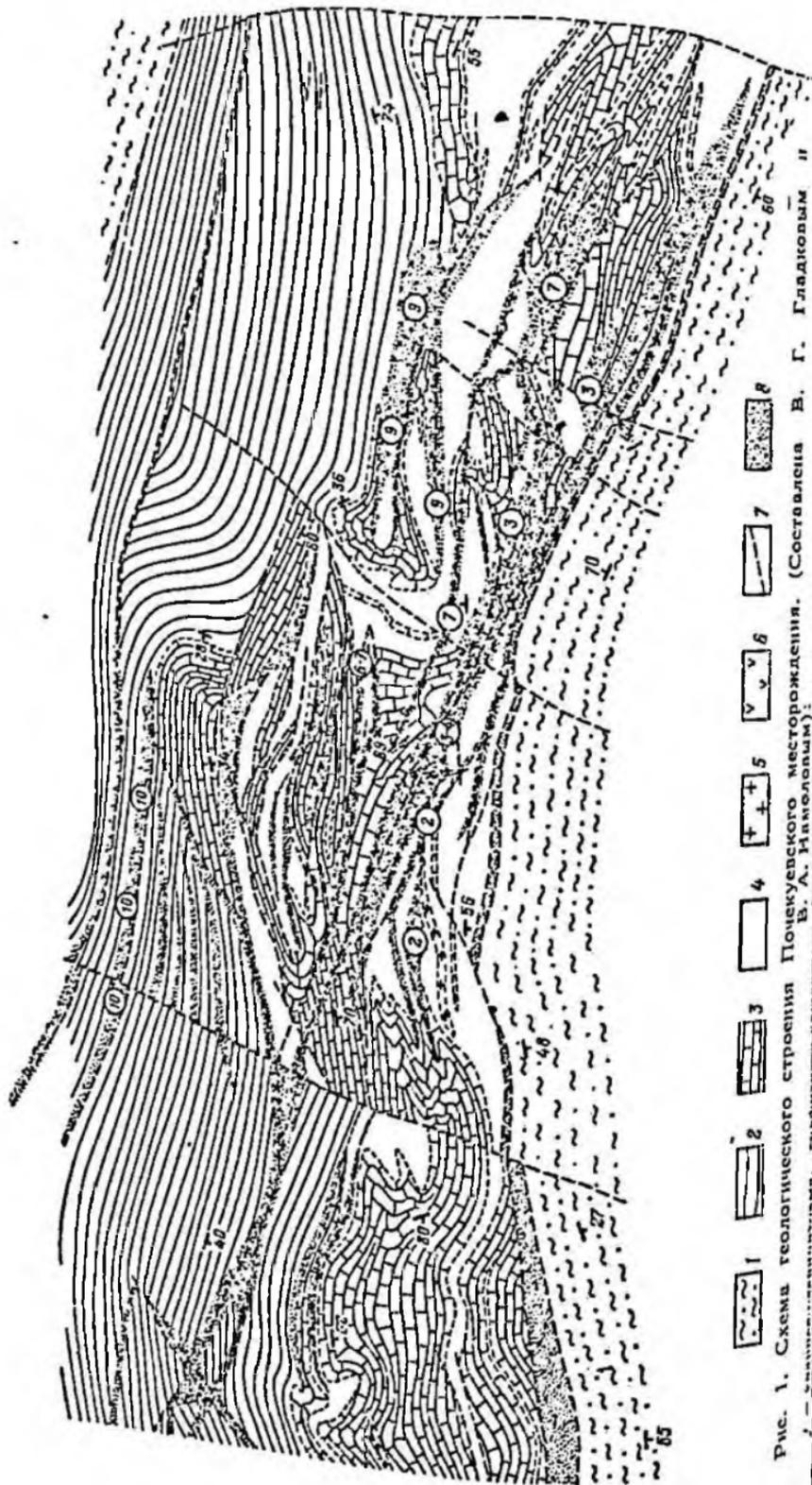


Рис. 1. Схема геологического строения Почкуевского месторождения. (Составлена В. Г. Гладышым и В. А. Намоловым)

нарушений: субширотные, северо-северо-восточные, или субмеридиональные, и северо-восточные. Наибольшее распространение имеет первая система, которой принадлежит более 50% всех выявленных нарушений. Они в большинстве случаев согласны с простираем пород, имеют падение в северных румбах под углом 60—80°. Сюда относятся и наиболее крупные разломы — Южный, Центральный и Северный.

Вторая система имеет ограниченное распространение. Падение этих нарушений восток-юго-восточное под углом 70—80°.

Нарушения третьей системы, которыми, по-видимому, контролируется положение даечного комплекса, отмечены только в западной части месторождения. Падение их северо-западное, крутое (60—80°).

Швы разрывных нарушений выполнены в основном охристым материалом бурого цвета и глиной трения с обломками боковых пород. Довольно часто отмечаются зеркала скольжения.

Трещиноватость, проявившаяся на месторождении, объединена в две генетические группы: 1) трещины, возникшие при складкообразовательных движениях; 2) трещины, связанные с разрывными нарушениями. Первые — более ранние и представлены трещинами отслоения и скола. Вторые параллельны нарушениям и в большинстве случаев представляют трещины скола.

На месторождении выделяются следующие морфологические типы орудения в порядке их распространности: 1) жильное, 2) гнездовое, 3) линзообразное, 4) трубообразное.

Выделенные рудные тела представлены вкрапленными, реже сплошными типами руд и не отличаются большим разнообразием минералов. Они сложены пиритом, сфалеритом, арсенопиритом и в меньших количествах буланжеритом и галенитом.

Наибольшим развитием пользуются жильные тела, залегающие в основном согласно со слоистостью вмещающих пород, но местами являющиеся и секущими. Они обладают значительной протяженностью по падению. Длина их по простирацию колеблется от 15 до 50 м. Мощность жил варьирует в пределах 0,1—1,5 м. Отдельные жилы по простирацию и падению быстро переходят в прожилковые тела. Границы жил и прожилков резкие, четкие. Вблизи них наблюдается незначительное окварцевание вмещающих пород.

Гнездообразные рудные тела имеют неправильную, реже изометричную форму с размерами от 0,5×1 до 3×2 м. Распространение их неравномерное: наряду с участками, насыщенными этими телами, имеются значительные интервалы, в которых они отсутствуют.

Рудные тела линзовидной формы развиты значительно меньше. Длина их составляет 2—15 м, мощность 0,2—1,5 м. Форма линз разнообразная: чаще неправильная, реже чечевицеобразная.

Ограниченное распространение имеют уплощенные трубообразные тела. Одно из них, приуроченное к пересечению двух

тектонических нарушений, встречено в пределах зоны № 10. Длина его по простиранию составляет около 100 м, а мощность до 5 м. Окисленная часть тела отработана, причем из общего количества металлов, добытых на Почекуевском месторождении в дореволуционное время, из него получено более 60% свинца и серебра.

Выделенные морфологические типы рудных тел в пределах месторождения образуют определенные группировки линейной формы — рудные зоны¹, залегающие в перемежаемости известняков и сланцев, где они приурочены к разрывным нарушениям субширотного направления. Длина их различна и колеблется от 500 до 1000 м. Мощность изменяется от 2 до 30 м в зоне окисления и от 1 до 20 м в сульфидных рудах. Границы зон являются условными и установлены по результатам опробования. Элементы залегания довольно выдержаны, простирание северо-западное, близкое к широтному (280—310°), с падением на северо-северо-восток под углом 60—80°. Часто в разрезах они располагаются одна под другой, образуя целые группы сближенных рудных зон. Большинство зон имеет юго-восточное склонение под углом 20—30° (рис. 2). При этом наиболее крупными и протяженными по склонению, отличающимися большей насыщенностью рудных тел с повышенным содержанием полезных компонентов, являются зоны, имеющие небольшие углы склонения (№ 2, 3, 6, 9, 10). Этот факт хорошо согласуется с данными по рудному Алтаю, где «именно полого наклоненные в пространстве гидротермальные струи (пучки — прим. авторов), при прочих благоприятных условиях, дают максимальные накопления руд» [2].

Рудоконтролирующие факторы локализации полиметаллического оруденения на Почекуевском месторождении можно разделить на два вида: 1) структурные, 2) литологические.

Структурные факторы имеют основное значение для распределения рудных тел, которые в одних случаях приурочены к сериям параллельных или к одиночным субширотным разрывным нарушениям, в других — к местам сочленения и пересечения нарушений и в третьих — к участкам повышенной трещиноватости и широкого развития складчатых структур.

Характерным структурным элементом месторождения является серия параллельных субширотных нарушений, вмещающих почти все рудные обособления. Висячем и лежащем боках этих нарушений локализуются главным образом жильные и гнездообразные, реже линзовидные рудные тела. Жилы имеют значительную протяженность и непостоянную мощность. Примером этого является зона № 3, расположенная в висячем боку центрального нарушения. Здесь преобладают жильные и гнездовые тела, ха

¹ Под рудной зоной понимается линейно-вытянутая микерализованная масса пород, в пределах которой располагаются рудные тела — скопления руды любой формы с промышленным или близким к нему содержанием свинца, цинка и мышьяка.

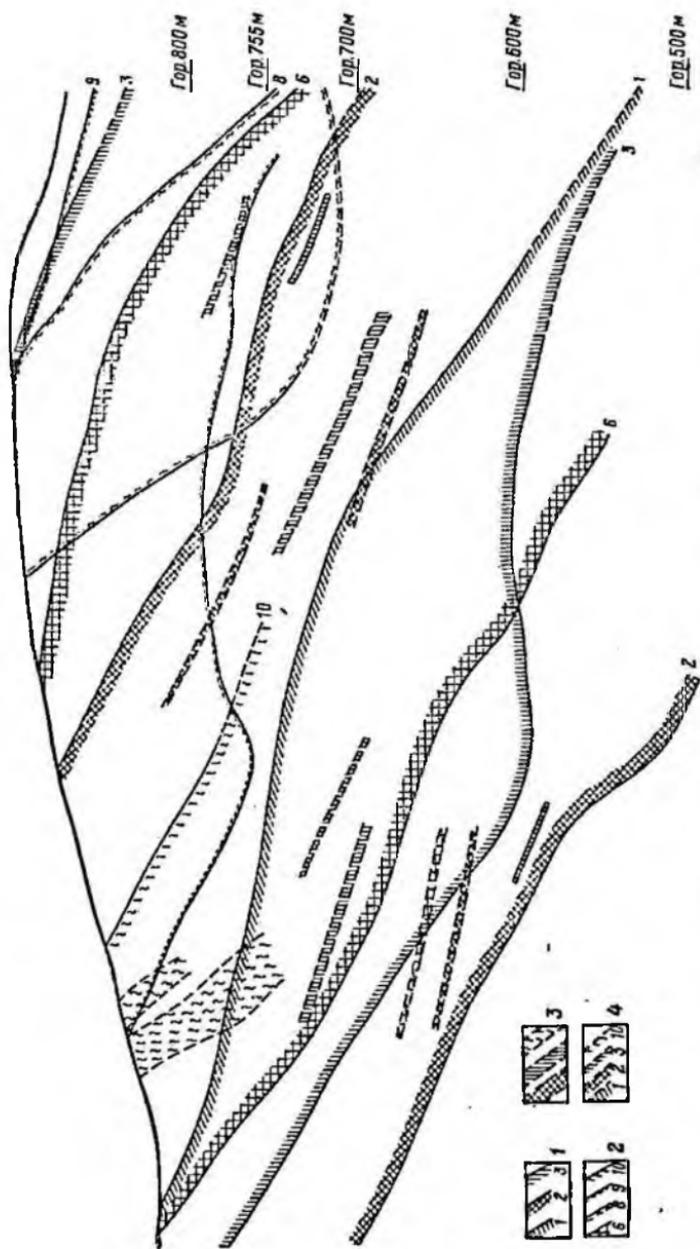


Рис. 2. Схема продольной вертикальной проекции рудных зон и отдельных рудных тел:
 1, 2 — установленные бурением контуры рудных зон и их номера (штриховка направлена внутрь зон); 3 — кон-
 туры рудных тел (штриховка соответствует определенной рудной зоне); 4 — предполагаемые контуры рудных зон

характеризующиеся значительными размерами и густотой распределения.

Крупные нарушения, отмечающиеся по северной и южной границам месторождения, являются слабооруденелыми. Они обычно выполнены пиритом, карбонатами, кварцем.

Субширотные нарушения часто сопрягаются между собой, а также с южным разрывным нарушением как по простиранию, так и по падению. К участкам сопряжений приурочены гнездовые и трубчатые рудные тела сложной формы (рис. 3). Например:

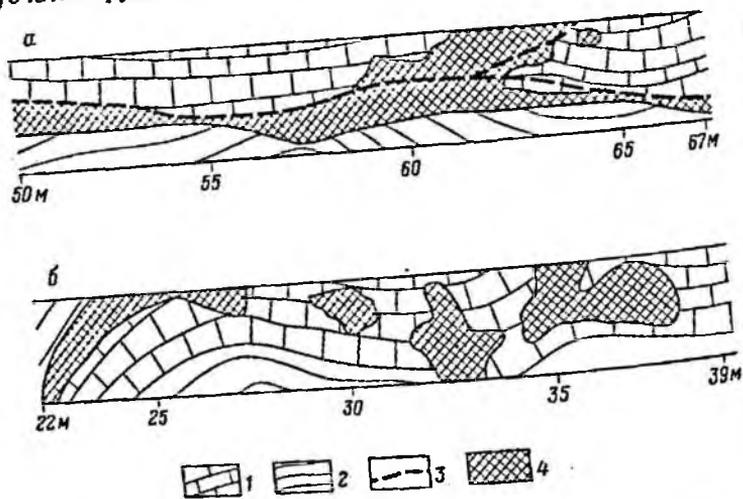


Рис. 3. Характер локализации оруденения в участках развития разрывных и складчатых структур:

а — схематическая зарисовка кровли штрека № 3 в интервале 50—65 м; б — зарисовка северной стенки штрека № 3 в интервале 22—38 м; 1 — углистые известняки; 2 — известково-глинистые и углисто-глинистые сланцы; 3 — разрывные нарушения; 4 — рудные тела

в местах сопряжения рудных зон № 2, 3, 4 между собой и с южным разрывным нарушением развита мощная зона обогрешенных пород (см. рис. 1).

Важное значение в локализации оруденения имеют участки пересечения субширотных и субмеридиональных разрывных нарушений. Так, на пересечении центрального нарушения с субмеридиональным в восточной части месторождения отмечается значительное увеличение мощности рудной зоны № 3, в то время как по соседним разрезам мощность ее почти не изменяется. К таким участкам приурочены и крупные трубообразные рудные тела, отличающиеся повышенным содержанием свинца. Примером этому является зона № 10.

На локализацию оруденения определенное влияние оказали складчатые структуры высоких порядков, являющиеся своеобразными рудными ловушками. Примером могут служить рудные тела

вскрытые штреком № 3 в интервале 22—35 м, где они залегают в придерных частях небольших складок (см. рис. 3).

Литологические факторы. Рудные зоны месторождения приурочены только к подсвите перемежаемости известняков и сланцев.

Оруденение практически встречается почти во всех породах подсвиты перемежаемости. Однако с точки зрения развития в них промышленного оруденения породы подсвиты неравноценны. Анализ документации горных выработок и буровых скважин показывает, что большинство рудных тел локализуется в известняках, причем чаще они тяготеют к их углистым разностям. Из выделенных морфологических типов рудных тел в известняках локализуются главным образом жильные и гнездовые тела.

Значительное количество рудных тел приурочено к контакту известняков и сланцев. Здесь в основном отмечаются жильные тела, имеющие значительную протяженность и довольно выдержанную мощность.

В сланцах локализуются преимущественно гнездо- и линзообразные рудные тела неправильной формы и небольших размеров. Однако они располагаются не во всех разностях сланцев; чаще встречаются в известковистых, реже — в углистых и глинистых и почти совсем отсутствуют в кремнистых сланцах.

Следует отметить и некоторую зависимость типов руд и содержания полезных компонентов от литологического состава вмещающих пород. Рудные тела, залегающие в известняках и известковистых сланцах, характеризуются богатыми массивными и прожилково-вкрапленными рудами, а тела в углисто-глинистых сланцах в большинстве случаев представлены вкрапленными и прожилково-вкрапленными бедными рудами.

О пучковой структуре месторождения. Впервые идея о пучковом строении колонн малых интрузий и гидротермальных струй, имеющих между собой парагенетическую связь, была высказана П. Ф. Иванкиным [1] при изучении полиметаллических месторождений Рудного Алтая. По его мнению, в пределах рудных полей и месторождений гидротермальные зоны и группировки даек, значительно отстоящие друг от друга на современном эрозионном срезе, по мере погружения на глубину сближаются так, что в какой-то области стремятся сойтись в узкий жгут, который называется корнем всего пучка гидротермальных зон и даек. Строение и форма пучка определяются геологической структурой месторождения.

В 1961 г. П. Ф. Иванкин, знакомясь с полиметаллическими месторождениями Приаргунья, отметил, что здесь также наблюдаются явления пучковой структуры. В частности, в пределах Кличкинского рудного поля на основе представленных авторами материалов П. Ф. Иванкин выделил три пучка: северный — субширотный, объединяющий Почекуевское и Адамовское месторождения; центральный — меридиональный, включающий месторождение Савинское № 5, и южный — субширотный, охватывающий

Кличкинское, Савинские № 2, 4 месторождения и др. По его мнению, северный пучок сложен многочисленными рудными телами, короткими по падению, но уходящими по склонению на значительную глубину, и примыкает при этом вплотную к северному контакту штока кварцевых диоритов [2].

В процессе ревизионных работ авторами был проанализирован значительный материал относительно пучкового строения Почкуевского месторождения. Детальными исследованиями установлено, что пучок месторождения сложен рудными зонами. Кроме того, впервые сделана попытка систематизировать пучковые рудносные структуры месторождения по их масштабам. В зависимости от размеров пучков, по мнению авторов, можно выделить пучковые структуры первого порядка, куда относится все месторождение, и второго порядка — наиболее крупные и протяженные по склонению рудные зоны.

Месторождение в плане представляет линейно-вытянутую минерализованную полосу длиной около 1,5 км, в пределах которой рудные зоны отстоят друг от друга на расстоянии до 100 м. По простиранию в юго-восточном направлении они сближаются и сочленяются между собой. Аналогичное сочленение и сближение происходит и по падению зон, в результате чего количество их с глубиной уменьшается. Так, если на поверхности месторождения прослеживается до десяти рудных зон, то ниже гор. 755 м в результате сочленения зон № 4, 5, 7, 8 между собой и с более крупными — № 1, 2, 3, 6, 9 прослеживается только шесть. При этом вся система рудных зон с глубиной сближается и приобретает выдержанное юго-восточное склонение под углом 15—20°. Если же эту структуру экстраполировать на большую глубину (до 1000 м), то окажется, что рудные зоны еще более сближаются между собой и расположатся в сравнительно узком вытянутом в юго-восточном направлении контуре, который будет приближаться к штоку кварцевых диоритов, находящемуся в 500 м восточнее месторождения. Увязка взаимоотношений всей системы рудных зон, построенных в плане, поперечных разрезах и продольной вертикальной проекции дает фигуру древовидного пучка (состоящего из ряда более мелких пучков — рудных зон), приуроченного к плоскости крупной тектонической зоны субширотного простирания на контакте известняков и сланцев. Форма пучка плоская, так как при сечении рудных зон эрозионным срезом образуется крупная линейная зона. Корневая часть пучка находится, вероятно, в 1—1,5 км юго-восточнее выходов рудных зон на поверхность, на глубине около 600—900 м от современного эрозионного среза, вблизи восточного контакта диоритового штока. Эти данные пока предварительны, так как восточнее месторождения корневая область пучка недостаточно изучена из-за слабой разведанности зон на глубину и по простиранию.

Следует отметить, что поведение рудных тел в зонах является в некоторой степени миниатюрным отображением поведения руд-

ных зон на месторождении. Многочисленные рудные тела также сочленяются, сближаются между собой по простиранию и падению. В нижних горизонтах месторождения, по-видимому, имеет место переход рудных тел с одних рудовмещающих нарушений на другие. Построение зон в трех измерениях показывает, что склонение свойственно не только рудным зонам и пучку в целом, но и отдельным рудным телам (рис. 2), которые с глубиной также сближаются и приобретают довольно выдержанное юго-восточное склонение, близкое к склонению зон. Поэтому, вероятно, следует рудные зоны рассматривать как элементарные пучки меньших размеров (второго порядка), полого погружающихся на юго-восток, в сторону общей для них корневой области.

Пучковое строение месторождения и рудных зон позволяет объяснить в некоторой степени и характер зонального распределения оруденения. Установлено, что в направлении с востока на запад (в плане) наблюдается следующая пространственная смена оруденения: сфалерит-галенитовое, арсенипирит-сфалерит-галенитовое, пиритовое, пирротинное. Подобная зональность наблюдается и в вертикальном направлении. В связи с этим возможно, что оруденение в краевых частях рудных зон в конце пучка представлено сернисто-колчеданными рудами, а в средней части и корневой — сульфидами мышьяка, цинка и свинца.

Выводы

На основании геологосъемочно-ревизионных работ, проведенных на Почекуевском месторождении, установлено следующее:

1. Основными промышленными объектами месторождения являются полого погружающиеся, протяженные по склонению рудные зоны, включающие многочисленные рудные тела с промышленным или близким к нему содержанием металлов.

Выявленное на месторождении значительное количество промышленных рудных зон позволяет считать Почекуевское месторождение перспективным на свинец, цинк, мышьяк.

2. Почекуевское месторождение представляет собой плоский древовидный пучок первого порядка, состоящий из ряда более мелких элементарных пучков второго порядка (рудных зон), корневая часть которого располагается вблизи штока кварцевых диоритов.

Представление о пучковой структуре и выделение в зависимости от размеров пучков двух порядков позволяет по-иному подойти к оценке и разведке более глубоких горизонтов месторождения. Авторы считают, что Почекуевское месторождение недоразведано на глубину и при проведении дальнейших буровых работ основное внимание следует обратить на прослеживание по склонению отдельных рудных зон и крупных рудных тел.

3. Оруденение морфологически представлено жильными, гнездовыми, линзо- и трубообразными рудными телами. Наибольшее

распространение имеют первые два типа тел, однако самыми крупными по размерам и богатыми по содержанию являются трубообразные рудные тела.

4. Локализация полиметаллического оруденения обусловлена структурно-литологическими факторами.

Основными структурными факторами являются: а) широкое развитие субширотных разрывных нарушений; б) сочленение субширотных нарушений между собой и пересечение их с крупными субмеридиональными разрывными нарушениями; в) наличие участков интенсивной складчатости и трещиноватости.

Литологический контроль состоит в предпочтительной приуроченности оруденения к подщите перемежаемости известняков и сланцев. Большинство рудных тел локализуется в известняках, где они имеют жильную и гнездовую форму. В сланцах развиты гнездовые и линзообразные рудные тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванкин П. Ф., Иншин П. В., Кузубный В. С. Рудные формы Рунного Алтая. Алма-Ата, Изд. АН Каз. ССР, 1961.
2. Иванкин П. Ф. О полиметаллических месторождениях Приаргунского Тр. Забайкальского НИИ АН СССР, Сиб. отд., вып. 1, 1962.
3. Санин Б. П. Основные закономерности локализации рудных тел на месторождении «Савинское № 5» (Восточное Забайкалье). «Изв. высш. учебн. завед., сер. геология», 1961, № 11.
4. Смирнов С. С. Полиметаллические месторождения Восточного Забайкалья. Госгеолнефтиздат, 1933.

В. Г. Гладков, В. А. Намолов, Б. П. Санин

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ГЕОЛОГИИ И ПЕРСПЕКТИВАМ КЛИЧКИНСКОГО РУДНОГО ПОЛЯ

За свою более чем двухсотлетнюю историю Кличкинское рудное поле изучалось многими исследователями, особенно в последние десятилетия. Тем не менее многие вопросы его геологии и общие перспективы остаются неясными. Например, существуют различные взгляды на структуру рудного поля, в зависимости от которых находится и заключение о его перспективах.

Авторы, занимаясь с 1960 г. выяснением перспектив флангов и обобщением имеющегося геологического материала по рудному полю, пришли к несколько иным представлениям о его геологическом строении по сравнению с предшествующими исследователями. Относительно геологического строения Кличкинского рудного поля существует в основном две точки зрения (рис. 1 и 2).

Большинство исследователей поддерживают представление С. С. Смирнова (Д. И. Горжевский, В. П. Дзядок и Е. Г. Апуфринева, В. В. Архангельская и др.). По его данным [1], рудное

поле складается «немыми» условно нижнепалеозойскими осадочно-метаморфизованными породами, представленными доломитами и филлитами (рис. 2, а). Оно приурочено к северо-восточному крылу крупного антиклинала, погружающегося в восток-северо-восточном направлении. Ядро его сложено доломитами, а северо-восточное

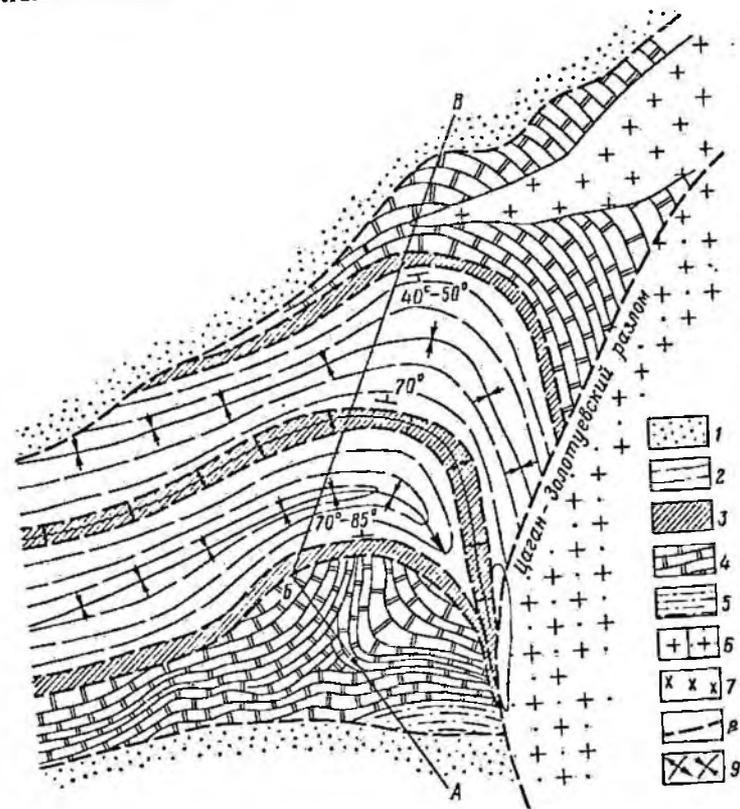


Рис. 1. Геологическая схема Кличкинского рудного поля (по В. Г. Гладкову, В. А. Намолову):

1 — юрские отложения; 2 — сланцы (верхняя подсита алтачтинской свиты); 3 — перемежаемость известняков и сланцев (нижняя подсита алтачтинской свиты); 4 — карбонатные породы (быстринской свиты); 5 — кварциты, кристаллические сланцы (урулонгуевской свиты); 6 — мicasаниты; 7 — кварцевые диориты; 8 — разрывные нарушения; 9 — оси антиклиналей и синклиналей

крыло — филлитами. Основные месторождения рудного поля — Савинское № 5 и Почекуевское — приурочены к «известняковому горизонту», который резко изгибается в плане в связи с погружением шарнира антиклинала.

Главной рудоконтролирующей структурой является разлом, проходящий по «известняковому горизонту».

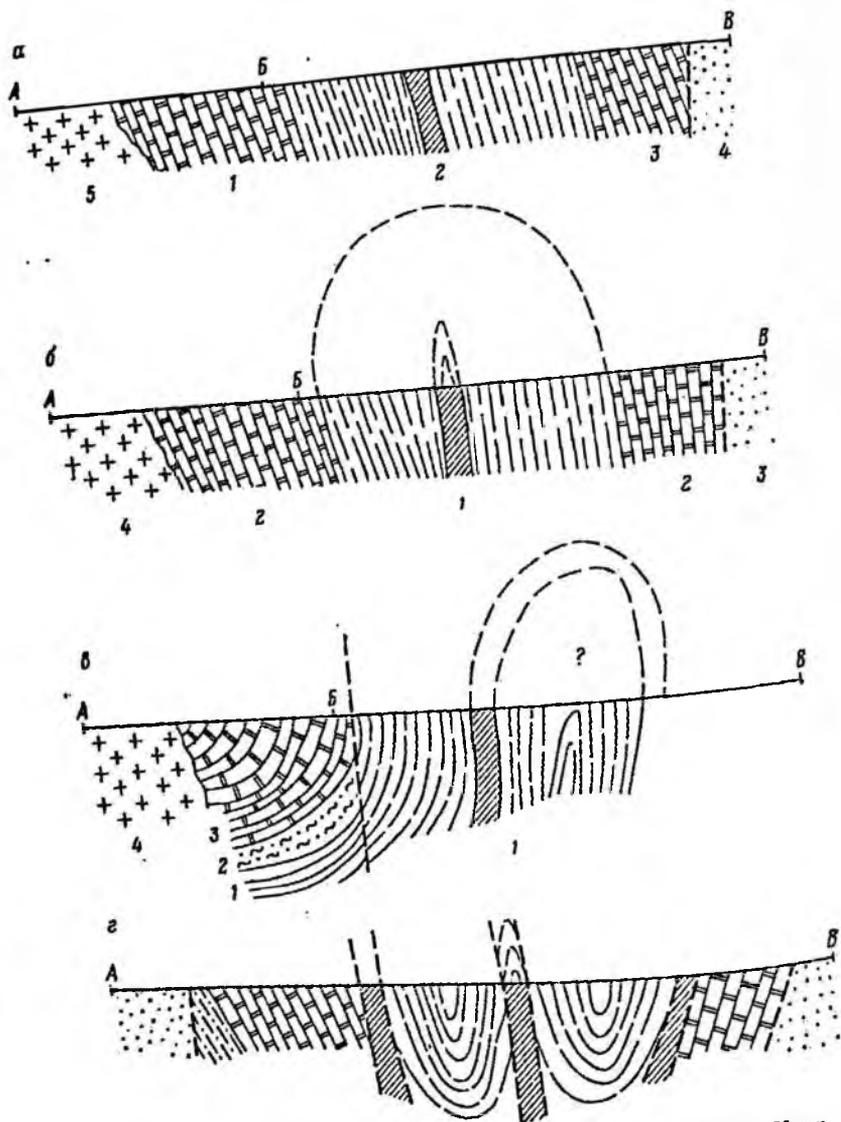


Рис. 2. Развитие взглядов на геологическую структуру Ключинского рудного поля:

а — по С. С. Смирнову [1] (Горжеский, 1949 г.; Дзядок и Ануфриева, 1955 г.; Архангельская и др.);
 1 — нижняя карбонатная свита (быстринская); 2 — средняя сланцевая (алтачинская); 3 — верхняя карбонатно-сланцевая (нерчинско-заводская);
 4 — юрские отложения; 5 — граниты;

б — по И. С. Руднику (1937 г.):
 1 — нижняя сланцевая свита; 2 — верхняя карбонатная свита; 3 — юрские отложения; 4 — граниты;

в — по Г. И. Князеву [2]:
 1 — сланцы быркинской свиты; 2 — дресвянники урулюнгуевской свиты;
 3 — карбонатные породы каданнской свиты; 4 — граниты;

г — по В. Г. Гладкову, В. А. Намолову (условные обозначения на рис. 1)

В 1949 г. Д. И. Горжевский выделил в пределах рудного поля три свиты: нижнюю, преимущественно доломитовую (быстринскую); среднюю, преимущественно сланцевую (алтачинскую) и верхнюю, доломито-сланцево-известняковую (нерчинско-заводскую). Особое внимание им было уделено крупному разлому, проходящему по долине пади Цаган-Золотуй.

В. В. Архангельская во многом детализировала и уточнила ряд вопросов геологии рудного поля. Она считает, что антиклиналь представляет собой среднее между обычной складкой и флексурообразным изгибом с широко развитыми явлениями пластичного течения пород.

Иная точка зрения на структуру рудного поля была высказана И. С. Рудником, а затем Г. И. Князевым [2] (рис. 2, б и в).

Они считают, что сланцевая толща залегает в низу, а доломитовая — в верху разреза. По И. С. Руднику, карбонатные породы на юге и севере рудного поля аналогичны по возрасту и слагают крылья крупной антиклинали, в ядре которой залегают сланцы. Г. И. Князев, напротив, выделяет крупную синклинальную складку, в ядре которой находятся доломиты, а в северном крыле — сланцы. Южное крыло, по его мнению, уничтожено интрузией.

Касаясь перспектив, предыдущие исследователи обращали основное внимание на отдельные месторождения, не рассматривая рудное поле в целом. В более региональном масштабе В. В. Архангельская придавала большое значение оруденению в Кличкинско-Урулюнгуевской тектонической зоне и по существу осветила перспективы всего Кличкинского рудного узла.

В результате проведенных исследований (на основе детального картирования масштаба 1:2000 и 1:5000) в пределах рудного поля выявлены сложные складчатые и разрывные структуры (рис. 1 и 2, г), имеющие различное отношение к локализации рудных тел.

Слагающие рудное поле осадочные породы интенсивно метаморфизованы и дислоцированы и их изучение вызывает значительное затруднение. Поэтому для расшифровки его структуры применялся комплекс методов [3].

Кличкинское рудное поле по своему геологическому строению и структуре распадается на две части — западную и восточную. Граница между ними проходит по пади Цаган-Золотуй, с которой совпадает крупный разлом. Западная часть слогается осадочно-метаморфическими карбонатными и сланцевыми породами, а восточная — преимущественно магматическими породами с большим количеством ксенолитов метаморфических сланцев в провесах кровли. С юга и севера рудное поле граничит с верхнемезозойскими депрессиями посредством мощных разрывных нарушений. Возможно, что в районе рудного поля развиты два крупных тектонических блока, соприкасающихся по Цаган-Золотуевскому разлому (рис. 3).

Подавляющая часть месторождений и рудопроявлений рудного поля располагается в западном тектоническом блоке, который в основном изучался всеми исследователями. Его стратиграфический разрез представляется в следующем виде (снизу):

1. Урулюнгуевская свита — кристаллические очковые сланцы, гнейсы, кварциты мощностью более 1500 м.

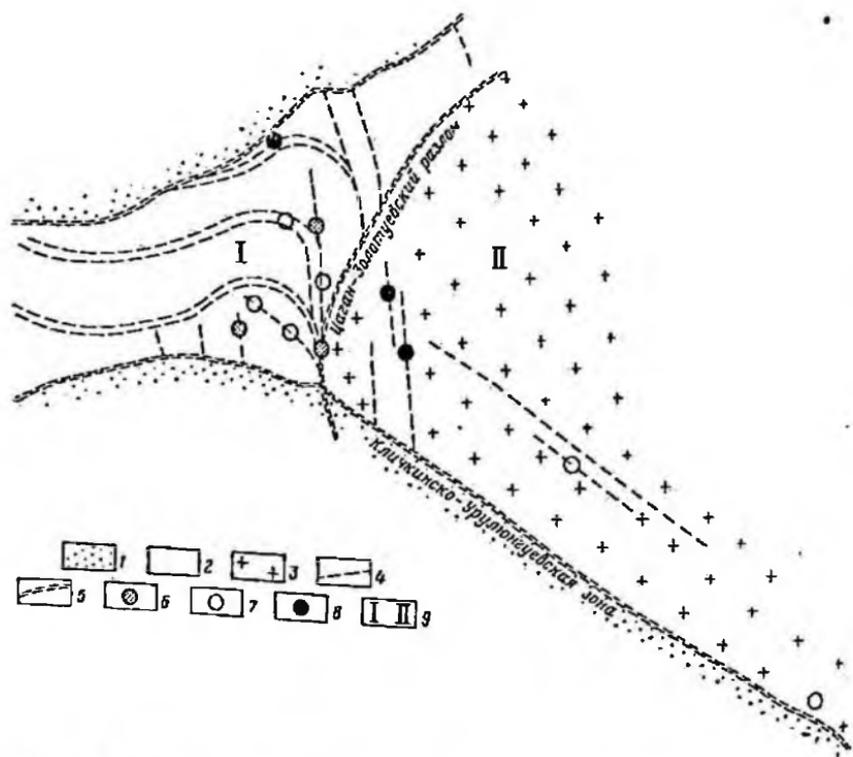


Рис. 3. Структурно-металлогеническая схема района Кличинского рудного поля:

1 — депрессии, выполненные юрскими отложениями; 2 — осадочно-метаморфические породы; 3 — гранитоиды с ксенолитами метаморфических сланцев; 4 — разрывные нарушения; 5 — крупные разрывные нарушения (разломы), ограничивающие тектонические блоки; 6, 7, 8 — месторождения флюорита, полиметаллов, магнетита; 9 — тектонические блоки (I — западный, II — восточный)

2. Быстринская свита карбонатная мощностью около 1000 м:

а) пачка белых массивных доломитов с подчиненными прослоями серых слоистых доломитовых известняков и слюдяных кварцитов (160—280 м);

б) пачка серых слоистых доломитовых известняков (300—350 м);

в) пачка белых и известковых доломитов с подчиненными прослоями серых слоистых известняков (300—400 м).

3. Алтачинская свита сланцевая мощностью 700—800 м.

Нижняя подсвита карбонатно-сланцевая мощностью 300 м:

а) пачка сланцев (80—95 м);

б) пачка известняков (90—110 м);

в) пачка сланцев и известняков (не менее 120 м).

Верхняя подсвита сланцевая мощностью 400—500 м:

а) пачка песчаников и кварцитов (100 м);

б) пачка сланцев глинистых, хлорит-серицит-кварцевых, серицит-биотит-кварцевых и др. (150—200 м);

в) пачка сланцев графитистых, графитисто-сланцевых (150—200 м).

Магматические породы представлены гранито-гнейсами предположительно каледонского возраста, варисскими урулюнгуевскими гранитами и преднижнемеловыми кварцевыми диоритами, дайковыми пегматоидными гранитами и лампрофирами.

Отложения урулюнгуевской свиты распространены на самом юге рудного поля и выделены И. К. Абрамовым. Им установлено, что они подстилают карбонатные породы быстринской свиты, расположенные в районе г. Клички.

К северу от г. Клички распространены преимущественно сланцы алтачинской свиты, сменяющиеся в самой северной части рудного поля карбонатными породами.

Алтачинская свита имеет неоднородное строение. В ее средней и крайних частях (см. рис. 1) распространена перемежаемость известняков и сланцев мощностью около 250—300 м. В средней части рудного поля она была известна раньше («известняковый горизонт»), а в южной и северной выделена впервые. По своему составу и последовательности в напластовании известняки и сланцы во всех трех выходах близки между собой (рис. 4). Некоторые различия в составе пород обусловлены, по мнению авторов, разной степенью метаморфизма.

Структурное положение перемежаемости известняков и сланцев следующее. В южной части рудного поля, севернее г. Клички, известняки и сланцы падают в северных румбах (азимут падения 10, 360, 350°, угол падения 70—85°) и перекрываются кварцитовидными песчаниками (в масштабе схемы на рис. 1 не показаны). Кварциты залегают с небольшим угловым несогласием, что отмечалось и предыдущими исследователями [4 и др.]. Следовательно, известняки и сланцы залегают ниже кварцитов. Об этом же свидетельствуют и многочисленные складки волочения в сланцах (севернее кварцитов), в которых осевые поверхности падают к югу. Эти данные, наряду с другими, опровергают, по мнению авторов, представление Г. И. Князева и И. С. Рудника о том, что сланцы лежат ниже карбонатных пород.

В северной части рудного поля четко устанавливается по элементам залегания следующая последовательность в напластовании: карбонатные породы, перемежаемость известняков и сланцев.

сланцы. Породы здесь падают к югу: азимут падения 170—200°
 угол 40—50°. Породы залегают спокойно и какие-либо данные об
 их опрокидывании отсут-
 ствуют.

И, наконец, известня-
 ки и сланцы, располе-
 женные в средней части
 площади распростране-
 ния алтачинской свиты,
 залегают, по данным ав-
 торов, в ядре антикли-
 нальной складки, ослож-
 ненной разрывными нару-
 шениями (горст-антикли-
 наль). Доказательством

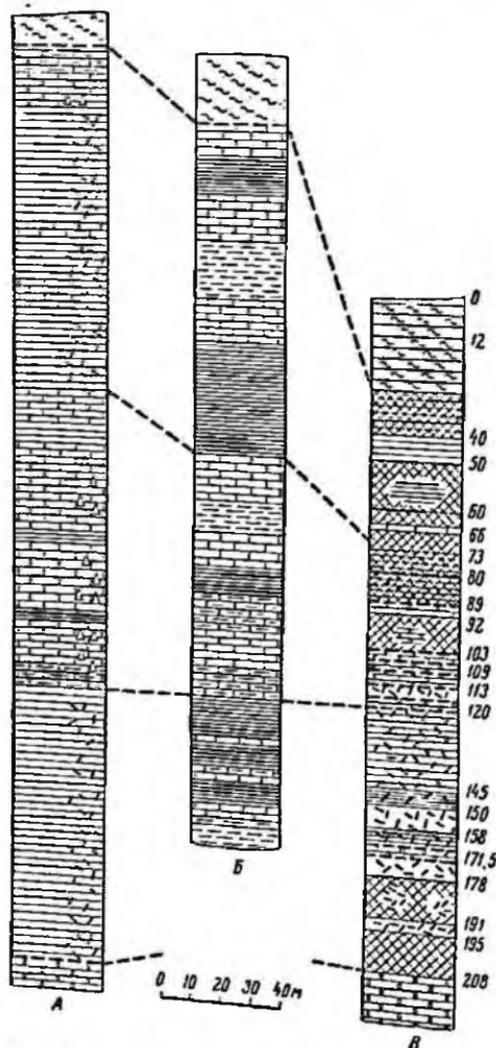


Рис. 4. Сопоставление разре-
 зов перемежаемости известня-
 ков и сланцев (нижняя часть
 свиты алтачинской свиты) на
 разных участках рудного
 поля:

а — южная часть рудного поля
 (севернее г. Клички). По
 С. Н. Кудрину и В. Д. Паровому
 (1961 г.). Обобщенный разрез; б —
 средняя часть рудного поля (за-
 падный фланг Почкуевского ме-
 сторождения). По В. Г. Гладкову
 и С. Н. Кудрину (1960 г.). Обоб-
 щенный разрез; в — северная часть
 рудного поля. Частный разрез по
 каналу 48. Цифры справа обозна-
 чают расстояние от южного конца
 канавы.

1 — кварциты и кварцитоидные
 песчаники с кварц-пирит-серпичто-
 выми сланцами; 2 — кварц-пирит-
 серпичитовые сланцы; 3 — сланцы
 глинистые, глинисто-кремнистые,
 филлитизированные, хлорит-серпидит-
 кварцевые; 4 — сланцы глини-
 стые, углисто-глинистые, известко-
 во-глинистые и кремнисто-глини-
 стые; 5 — сланцы кремнисто-гли-
 нистые и кремнистые; 6 — пере-
 славивание известняков и слан-
 цев; 7 — известняки; 8 — доломиты;
 9 — роговики (слева); орогович-
 кованные сланцы (справа); 10 —
 доломитизация известняков; 11 —
 тектоническая зона; 12 — нитева-
 сино измененные сланцы или до-
 ломиты (слева), реликты сланцев
 или роговики в тектонической
 зоне; 13 — тектонический контакт.

этого являются следующие факты. В отдельных местах, несмотря
 на интенсивную дислоцированную пород, удается наблюдать об-
 щую антиклинальную складчатую структуру в перемежаемости
 известняков и сланцев. В других случаях устанавливается, что

сланцы, расположенные к югу и северу от этой перемежаемости, лежат стратиграфически выше нее.

Таким образом, приведенный выше материал свидетельствует о том, что перемежаемость известняков и сланцев, вскрытая в трех местах рудного поля, относится к одному стратиграфическому подразделению и является маркирующей. Она отнесена к нижней подсвите алтачинской свиты. В связи с этим представляется неправильным предположение Г. И. Князева (1962 г.) о наличии в разрезе урулюнгуевской свиты на границе карбонатных и сланцевых отложений, в южной части рудного поля (севернее г. Клички). По данным авторов, смена отложений здесь является ненарушенной, последовательной: карбонатные породы (быстринская свита), перемежаемость карбонатных и сланцевых пород, затем сланцы (соответственно нижняя и верхняя подсвиты алтачинской свиты).

Следует отметить некоторые факты, свидетельствующие об угловом стратиграфическом несогласии между подсвитами алтачинской свиты. В. Г. Гладков и С. Н. Кудрин в 1960 г. установили, что на Почекуевском месторождении литологически разные породы (нижняя подсвита алтачинской свиты) соприкасаются с одним и тем же прослоем кварцево-серицитовых сланцев. Аналогичная картина отмечается и в южной части рудного поля, где кварцитовидные песчаники перекрывают различные горизонты нижней подсвиты. Ряд предварительных данных указывает на наличие углового стратиграфического несогласия и между быстринской и алтачинской свитами. Но в общем этот вопрос, по мнению авторов, требует более обстоятельного фактического обоснования, так как по границам свит и подсвит на рудном поле заложены мощные разрывные нарушения.

В связи с приведенной выше схемой стратиграфии общая структура Кличкинского рудного поля представляет собой крупную синклинали широтного простирания, ядро которой сложено породами алтачинской свиты, а крылья — карбонатными отложениями быстринской свиты. Складка имеет асимметричную форму: южное крыло крутое до вертикального, северное относительно более пологое — углы падения 40—60°. В юго-восточном направлении складка замыкается. Ядро синклинали осложнено антиклинальным перегибом второго порядка — сжатой изоклинали горст-антиклиналью, обусловившей выход на дневную поверхность перемежаемости известняков и сланцев нижней подсвиты. По ее границам развиты разрывные нарушения, по которым происходили сложные и многократные движения. В известняках и сланцах зафиксированы широко проявленные пластичные перемещения.

Вблизи пади Цаган-Золотуй осадочно-метаморфические породы флексурно изгибаются в плане к югу и приобретают меридиональное простирание. Этот изгиб в северной части рудного поля относительно плавный, а в южной — резкий. Он осложнен меридиональным Цаган-Золотуевским разломом и более мелкими разрыв-

ными нарушениями, параллельными, иногда сопряженными с ними. Породы в месте изгиба подверглись рассланцеванию, тектоническому разлинзованию и т. д.

В настоящее время установлено, что Цаган-Золотуевский разлом имеет значительное протяжение (более 7 км) и представляет собой мощную тектоническую зону, в которой отмечаются пластовые и линзовидные тела рассланцованных кварцевых доломитов, дислоцированных сланцев, известняков, брекчий и др. К нему прилегают крупные разрывные нарушения широтного и северо-западного простирания, проходящие по границам подсветы быркинской свиты и в пределах перемежаемости известняков и сланцев нижней подсветы.

Изложенные выше новые данные о геологии Кличкинского рудного поля позволяют по-иному подойти к оценке его перспектив.

Остановимся вначале на основных известных структурных и литологических факторах локализации оруденения. На рудном поле установлены следующие типы оруденения: полиметаллический кварц-флюоритовый и скарново-магнетитовый (см. рис. 3). За его пределами (в 7 км к югу) известна сурьмяная минерализация. Большинство месторождений и рудопроявлений полиметаллов контролируется Цаган-Золотуевским разломом. Наиболее благоприятными рудовмещающими структурами являются этот разлом и сопряженные с ним разрывные нарушения, отходящие от него в основном в западном направлении. Последние приурочены к контактам литологически различных пород — известняков, сланцев, доломитов. Полиметаллическое оруденение приурочено в основном к перемежаемости известняков и сланцев (нижняя подсвета алтачинской свиты) — Савинское № 5 и Почекуевское месторождения к доломитам — месторождения Кличкинской группы, значительно реже к другим породам.

В связи с этим для полиметаллического оруденения перспективными являются северный и южный фланги рудного поля. На северном фланге наибольший интерес представляют северный отрезок Цаган-Золотуевского разлома и сопряженные с ним разрывные нарушения, проходящие в пределах перемежаемости известняков и сланцев нижней подсветы алтачинской свиты.

К северо-востоку от рудного поля также возможны подобные условия, благоприятные для оруденения: участки переходной между быркинской и алтачинской свитами, где отмечается перемежаемость известняков и сланцев. Предварительные данные указывают, что карбонатные и сланцевые толщи, распространенные между селами Кличкой и Чупино, представлены упомянутыми двумя свитами, по контактам которых развиты разрывные нарушения.

На южном фланге рудного поля наиболее благоприятными для оруденения являются южное продолжение Цаган-Золотуевского разлома и оперяющие его разрывные нарушения, проходящие также по перемежаемости известняков и сланцев и по карбонат-

ным породам быркинской свиты. Следует отметить, что на продолжении разлома, уже за пределами рудного поля (в 7 км к югу), находится сурьмяное месторождение. Оно залегает в эффузивных и экструзивных образованиях верхнекеммерийского возраста. Не исключено, что и эти образования, и сурьмяное оруденение относятся к тому же преднижнемеловому магматическому комплексу, проявившемуся в пределах рудного поля. В связи с этим заслуживает внимания предположение, что на рассматриваемом интервале возможно проявление оруденения различного температурного диапазона.

Приуроченность полиметаллического оруденения к перемежаемости известняков и сланцев обусловлена их механическими и, по-видимому, физико-химическими особенностями. Частое переслаивание известняков и сланцев привело к развитию многочисленных разрывных нарушений, в результате чего эти породы явились наиболее проницаемыми для рудных растворов.

Таким образом, новые представления о структуре рудного поля расширяют перспективные площади для поисков полиметаллического оруденения. При этом в некоторой мере объясняется, по мнению авторов, отсутствие оруденения в сланцах верхней подсветы быркинской свиты. Это обусловлено, видимо, тем, что сланцы залегают в ядрах синклиналиных складок, менее благоприятных для локализации рудных тел.

Флюоритовое оруденение отмечается в пределах Цаган-Золотуевского разлома, особенно его южной половины, и в меридиональных разрывных нарушениях. Последние ориентированы поперечно к южному краю западного тектонического блока и, по-видимому, сопрягаются с ним. Вмещающими для флюоритовых жил являются в основном доломитовые породы. В связи с этим более широкая постановка поисковых и разведочных работ на флюорит должна быть поставлена в юго-западной и южной частях рудного поля, вдоль разрывных нарушений, окаймляющих тектонические блоки с юга.

Скарново-магнетитовое оруденение располагается на контакте аляскитовых гранитов, диоритов и других интрузивных пород с известняками и доломитами. Рудовмещающие разрывные нарушения имеют субширотное и меридиональное направление. В связи с этим наиболее благоприятными для магнетитового оруденения являются северный фланг рудного поля и участок, расположенный к востоку от него (восточный тектонический блок), где имеют место соответствующие структурные и литологические условия.

Восточный тектонический блок менее изучен, и в настоящее время можно высказать только некоторые предварительные соображения о его перспективах. В его пределах рудовмещающими являются разрывные нарушения северо-западного и меридионального простирания. Первые расположены в южной части блока и параллельны его тектоническому контакту (Кличкинско-Урулюн-гуевская тектоническая зона, по В. В. Архангельской). К ним при-

урочен ряд месторождений и рудопроявлений полиметаллического типа иногда с флюоритовой минерализацией. Меридиональные разрывные нарушения широко распространены в пределах восточного тектонического блока и совпадают по простиранию со складчатостью. Некоторые из них вмещают скарново-магнетитовое оруденение (заявка Лапердина и др.). Так как восточный блок слагается интрузивными породами с ксенолитами осадочных пород, то при поисках новых рудных тел основное внимание должно быть обращено на разрывные структуры и на выявление глубоких разрывов кровли интрузива, где в ксенолитах могли сохраниться карбонатные породы, более благоприятные для оруденения.

Таким образом, новые данные по геологии Кличкинского рудного поля — о его блоковом строении, о сложных складчатых структурах, выводящих на поверхность благоприятную для оруденения перемежаемость известняков и сланцев, о крупных разрывах, ограничивающих тектонические блоки, — все это позволяет положительно оценить фланги рудного поля для поисков полиметаллического и флюоритового оруденения.

Последующие геологические работы необходимо завершить составлением крупномасштабной прогнозной металлогенической карты района рудного поля, которая должна быть положена в основу поисков и разведки «слепых» (скрытых) и погребенных месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов С. С. Полиметаллические месторождения Восточного Забайкалья. Тр. ВГРО, вып. 327. Горно-геолого-нефтяное изд., 1933.
2. Князев Г. И. Стратиграфия нижнего палеозоя и докембрия Приаргуны. Чита, 1962.
3. Гладков В. Г., Кудрин С. Н. Опыт крупномасштабного картирования в осадочных толщах. Ирригредмет, Научные труды, вып. 10. Госгортехиздат, 1961.
4. Козеренко В. Н. Геологическое строение юго-восточной части Восточного Забайкалья. Изд. Львовского университета, 1956.

М. К. Абрамов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОПУСТИМЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВСКРЫШИ И РУДОНОСНОСТИ КАК КОНДИЦИОННЫХ ТРЕБОВАНИЙ ПРИ ПОДСЧЕТЕ ЗАПАСОВ

Основными положениями по обоснованию кондиций на минеральное сырье месторождений твердых полезных ископаемых наряду с главными кондиционными требованиями при подсчете запасов предусматривается устанавливать в необходимых случаях допустимые значения коэффициентов вскрыши и рудоносности. Установление этих требований преследует цель — не допустить включения в промышленный контур запасов участков или отдельных

ных блоков, обработка которых из-за необходимости проведения большого объема вскрышных работ или выборочной отбойки пропластков некондиционных руд с транспортировкой их в отвал экономически нецелесообразна.

В горнотехнической литературе отсутствуют описания методических приемов определения указанных требований, поэтому в практике обоснования кондиций значения этих лимитов нередко устанавливаются необоснованно, зачастую произвольно, что приводит к необъективности и ошибкам в подсчетах запасов.

В настоящей статье рекомендуются приемы определения допустимых значений коэффициентов вскрыши и рудоносности.

Как известно, с изменением коэффициента вскрыши изменяется приходящаяся на единицу добываемого полезного ископаемого сумма погашения затрат на вскрышные работы и полная себестоимость 1 т руды может быть выражена следующим образом:

$$C_d = C_p + C_v K,$$

где C_d — полная себестоимость добычи 1 т руды, руб.;

C_p — себестоимость добычи 1 т руды без учета расходов по вскрыше, руб.;

C_v — себестоимость 1 м³ вскрыши, руб.;

K — коэффициент вскрыши, который может быть представлен отношением объема к весу или отношением объемов в зависимости от размерности C_p и C_v .

В основе определения допустимого коэффициента вскрыши лежит условие, по которому при данном соотношении объемов пустой породы и руды себестоимость добычи 1 т руды при открытых работах не превышает величины предельно допустимой себестоимости C'_d .

$$C_d = C_p + C_v K \leq C'_d,$$

поэтому

$$K \leq \frac{C'_d - C_p}{C_v}. \quad (1)$$

Величина предельно допустимой себестоимости находится из условия безубыточной работы предприятия, при которой суммарные производственные расходы P на 1 т руды не должны превышать величину извлекаемой ценности C . Производственные расходы слагаются из затрат на добычу C_d и переработку руды C_n , затрат на транспортировку руды до обогатительной фабрики T_p и концентрата до железнодорожной станции отправления T_k .

$$P = C_d + C_n + T_p + T_k.$$

Считая себестоимость переработки руды и расходы на транспортировку руды и концентратов не зависящими от

коэффициента вскрыши, т. е. в данном случае условно постоянными, определим допустимую величину себестоимости добычи руды при соблюдении условия $P = C$:

$$C'_x = C - C_n - T_p - T_k$$

Подставляя значение C'_x в формулу (1), получим величину допустимого коэффициента вскрыши

$$K = \frac{C - C_n - T_p - T_k - C_p}{C_b} \quad (2)$$

Для месторождений, где руда и порода вскрыши с горнотехнической точки зрения идентичны (примерно одинаковые физико-механические свойства, отработка вскрышных и добычных блоков производится на одних и тех же уступах с применением однотипного горного оборудования) и расчет затрат по добыче руды сводится к определению себестоимости горной массы с последующим пересчетом на 1 т руды, формула для определения допустимого коэффициента вскрыши приобретает вид:

$$K = \frac{C'_x - C_{г.м}}{C_{г.м}} \quad (3)$$

или

$$K = \frac{C - C_n - T_p - T_k - C_{г.м}}{C_{г.м}} \quad (4)$$

где $C_{г.м}$ — себестоимость добычи 1 т горной массы, руб.

Значения величин, входящих в формулы, должны быть известны из предшествующих расчетов по обоснованию минимального промышленного и бортового содержания.

Коэффициентом рудоносности пользуются при подсчете запасов месторождений с крайне неравномерным распределением полезного ископаемого, когда затруднено непосредственное оконтуривание безрудных участков, но принятая технология горных работ допускает их селективную отработку.

Допустимой величиной коэффициента рудоносности ограничивается включение в контур подсчета запасов участков с большим объемом безрудных включений, так как оставление или отделение их при очистных работах значительно влияет на себестоимость добычи, величина которой, в свою очередь, не должна превышать допустимого предела.

Таким образом, допустимый коэффициент рудоносности должен определяться на основе экономических расчетов применительно к конкретному месторождению.

Эксплуатационные затраты на отработку безрудных включений, учитываемых коэффициентом рудоносности, списываются на добычу руды, и величина их, приходящаяся на единицу добываемого полезного ископаемого, зависит от соотношения объемов безрудных участков и кондиционных руд. Объемы пустых пород

подлежащие выборочной отбойке и транспортировке в отвал, являются, таким образом, дополнительными объемами вскрыши, влияющими на величину коэффициента вскрыши, а следовательно, и на экономику добычи.

Исходя из этих соображений, допустимый коэффициент рудоносности может быть определен через допустимый коэффициент вскрыши. Величина допустимого коэффициента вскрыши, определенная экономическим расчетом, может быть выражена через отношение объемов:

$$K = \frac{V_b + V_6}{V_0 - V_6} \quad (5)$$

где V_0 — общий объем подсчетных блоков, м³;
 V_b — объем собственно пород вскрыши без учета безрудных участков, м³;

V_6 — объем безрудных участков в общем объеме блоков, м³.

Приняв V_0 и V_b за постоянные величины и решая уравнение (5) относительно V_6 , определим максимально допустимый объем безрудных участков при допустимом соотношении пустых пород и кондиционных руд K .

$$V_6 = \frac{KV_0 - V_b}{1 + K}$$

В свою очередь, коэффициент рудоносности K_p , представляющий собой отношение объемов продуктивной части месторождения, участка или блока к объему всего месторождения, участка или блока, может быть представлен в виде:

$$K_p = \frac{V_0 - V_6}{V_0} \quad (6)$$

Подставляя в эту формулу значение V_6 и произведя соответствующие преобразования, получим формулу для нахождения допустимого коэффициента рудоносности

$$K_p = \frac{V_0 + V_b}{V_0(1 + K)} \quad (7)$$

Заменив допустимый коэффициент вскрыши его значением или (4), получим окончательную формулу

$$K_p = \frac{V_0 + V_b}{V_0 \left(1 + \frac{C - C_n - T_p - T_k - C_p}{C_b} \right)} \quad (8)$$

или

$$K_p = \frac{C_{г.м}(V_0 + V_b)}{V_0(C - C_n - T_p - T_k)}$$

Рекомендуемый достаточно простой метод расчета, позволяющий экономически обосновывать величину допустимых значений коэффициентов вскрыши и рудоносности, может быть использован в практике определения кондиций для подсчета запасов.

ПРИМЕНЕНИЕ СИСТЕМЫ МАГАЗИНИРОВАНИЯ В СЛАБОУСТОЯЧИВЫХ ПОРОДАХ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ЖИЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Удельный вес жильных месторождений в подземной добыче цветных и редких металлов составляет примерно 50%.

Горногеологические условия разработки жил сложны и многообразны. Этим объясняется как многочисленность применяемых систем разработки, так и разнообразие их конструктивных элементов и параметров.

В Советском Союзе при разработке жильных месторождений наибольшее распространение получила система с магазинированием руды (табл. 1).

Таблица

Удельный вес систем разработки жильных месторождений в СССР

Система разработки	Удельный вес в общей добыче, %
С магазинированием руды	40
С закладкой	20
С распорной крепью	15
Камерно-столбовые и с поэтажной отбойкой	10
Со сплошной выемкой	5
С обрушением вмещающих пород	5
Прочие системы и попутная добыча	5

В последние годы наблюдается неуклонный рост добычи руды этой высокопроизводительной и эффективной системой разработки, что безусловно следует считать явлением закономерным и прогрессивным. В то же время необходимо отметить, что система разработки с закладкой и с распорной крепью все еще имеют значительное распространение. Характерным является то, что они применяются в горногеологических условиях, близких для системы с магазинированием, т. е. преимущественно для разработки крутопадающих жил. По технико-экономическим показателям системы с распорной крепью и с закладкой значительно уступают системе магазинирования; за последние 15—20 лет они почти не подвергались усовершенствованию.

Новые варианты систем с магазинированием руды широко применяют в сложных горногеологических условиях, в том числе при недостаточной устойчивости руд и пород.

На Дарасунском месторождении (Забайкалье) на контактах с золоторудными жилами залегают измененные кварцевые дилориты, образующие зону вкрапленников. Вкрапленники разбиты сетью трещин и склонны к вывалам большими глыбами. Контакты

жил с вкрапленниками выполнены глиной мощностью до 3 см. Отслаивание боковых пород приводило к значительному разубоживанию, зависанию руды, а иногда и к невозможности выпуска ее из магазинов. На руднике такие жилы впервые начали успешно обрабатывать системой коротких магазинов, при которой блок длиной 50 м разделяется ходками на 2—3 коротких блока, отработываемых самостоятельно (рис. 1).

Высокая концентрация работ на небольших участках повысила интенсивность очистной выемки, за счет чего уменьшилось обра-

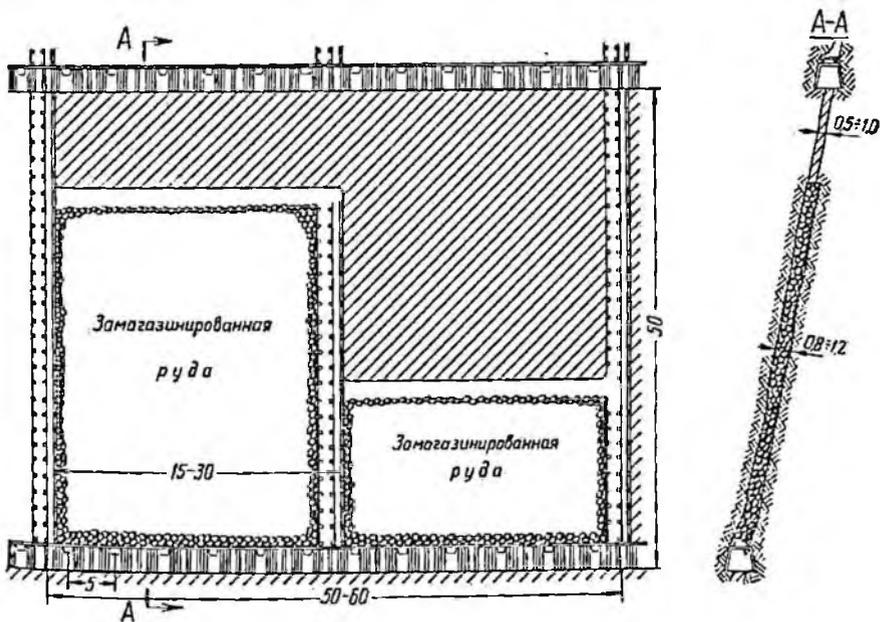


Рис. 1. Система с магазинированием руды короткими блоками

зование заколов и отслоений при отбойке и выпуске и снизились потери и разубоживание руды.

На шахтах рудоуправления также впервые в СССР были применены варианты системы с магазинированием и отбойкой руды из восстающих глубокими шпурами длиной до 4 м и скважинами длиной до 7—12 м (рис. 2, 3), так как при особо неустойчивых рудах и породах бурение шпуров телескопными перфораторами из магазинов было опасным.

Технико-экономические показатели вариантов системы разработки с магазинированием руды на Дарасунском руднике, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о том, что лучшие результаты получены при отбойке глубокими шпурами и скважинами. Кроме того, высокая эффективность отбойки руды глубокими шпурами и скважинами при разработке жил небольшой мощности

с выдержанными элементами залегания подтверждается опытом отечественных и зарубежных рудников. На рудниках «Оурей» и «Моуат» (США) обрабатываются таким способом крутопадающие жилы мощностью до 2,7 м; на рудниках «Ниттис-Кумужье» (Кольский п-ов) и «Бес-Тюбе» (Казахстан) рудные тела залегают в породах средней устойчивости, имеющих тектонические наруше-

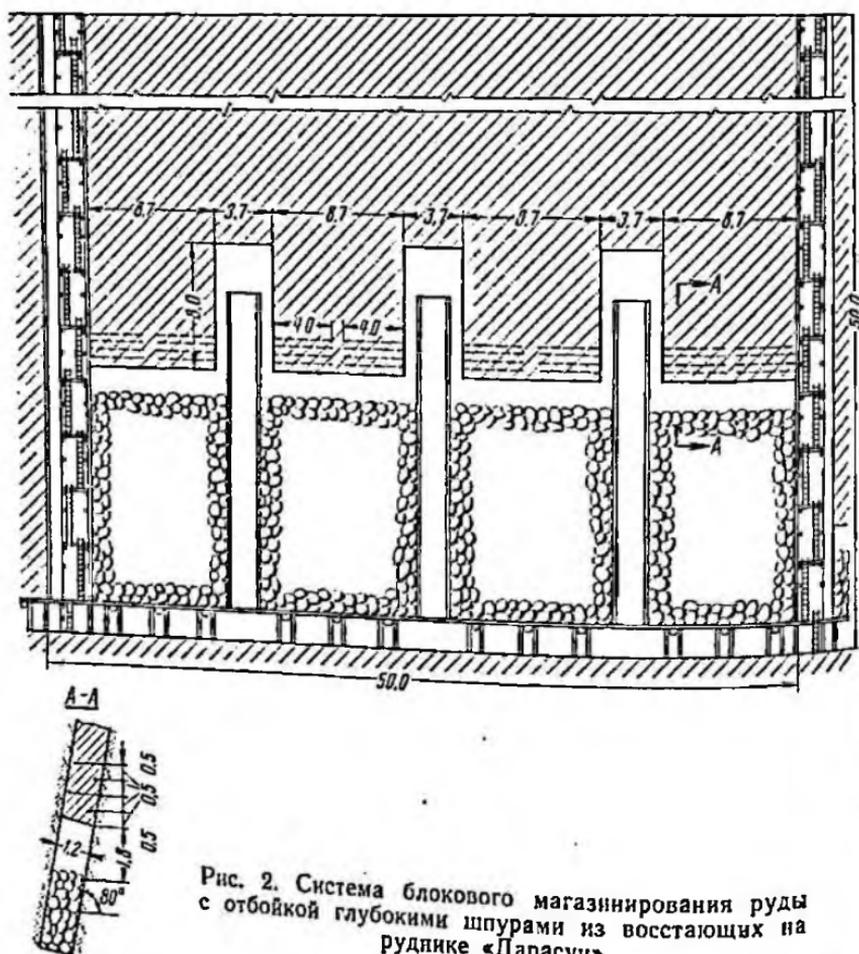


Рис. 2. Система блокового magazинирования руды с отбойкой глубокими шпурами из восстающих на руднике «Дарасун»

ния на отдельных участках. Некоторые жилы расположены в зонах смятия, где вмещающие породы неустойчивы, склонны к отслоениям плитами, доходящими иногда до 2—3 м². На обоих рудниках ранее применялась система с распорной крепью, но, несмотря на повышенный расход крепежного леса, разубоживание руды из-за отслоения боковых пород достигало 15—20%. Применение системы с magazинированием руды и металлической штанговой крепи с клинощелевым замком (рис. 4) позволило

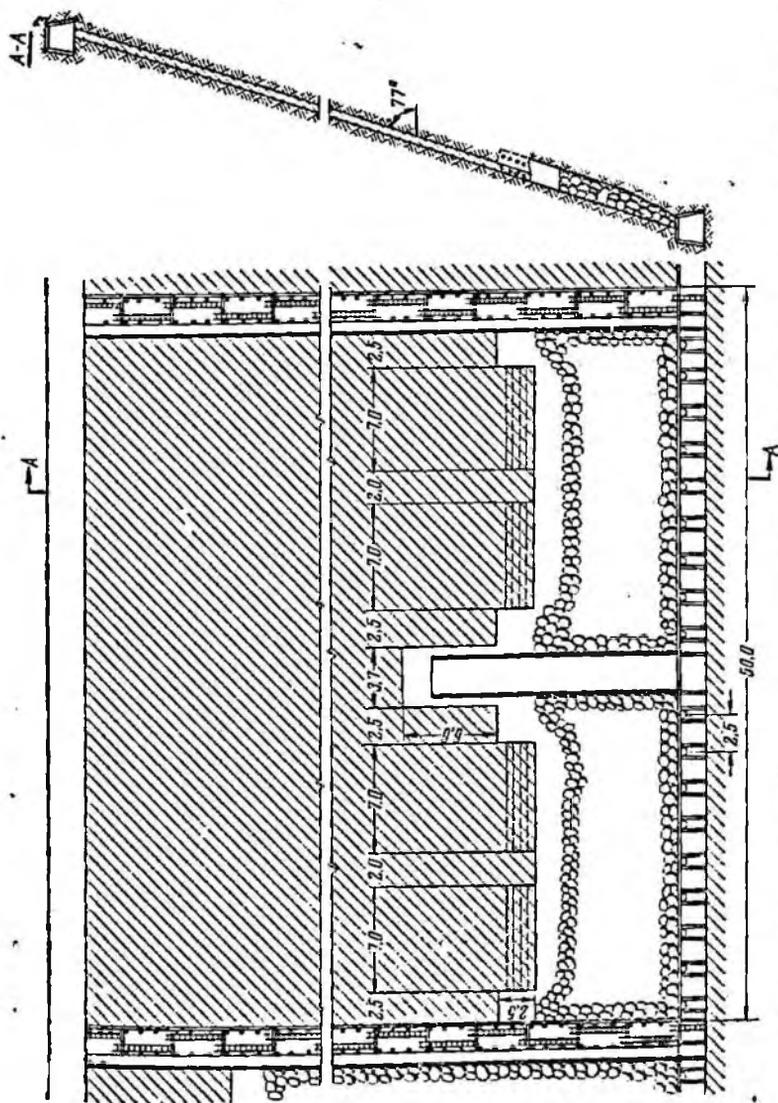


Рис. 3. Система блокового магазинирования руды с отбойкой глубокими скважинами из буровых камер на руднике «Дарасун»

повысить производительность труда горнорабочего очистного забоя на руднике «Бес-Тюбе» на 32%, на рудниках «Ниттис-Кумуже» — более чем в 1,5 раза [3].

Это объясняется улучшением условий работы в очистном блоке и сокращением трудоемких работ по креплению. Штанги диаметром 25 мм и длиной 1,6—1,8 м устанавливали по сетке 1,5×1,5 до 2×2 м. В большинстве случаев они изготовлялись составными, так как ширина очистного пространства редко превышала 1,0—1,2 м. При трудных условиях работы и высокой себестоимости изготов-

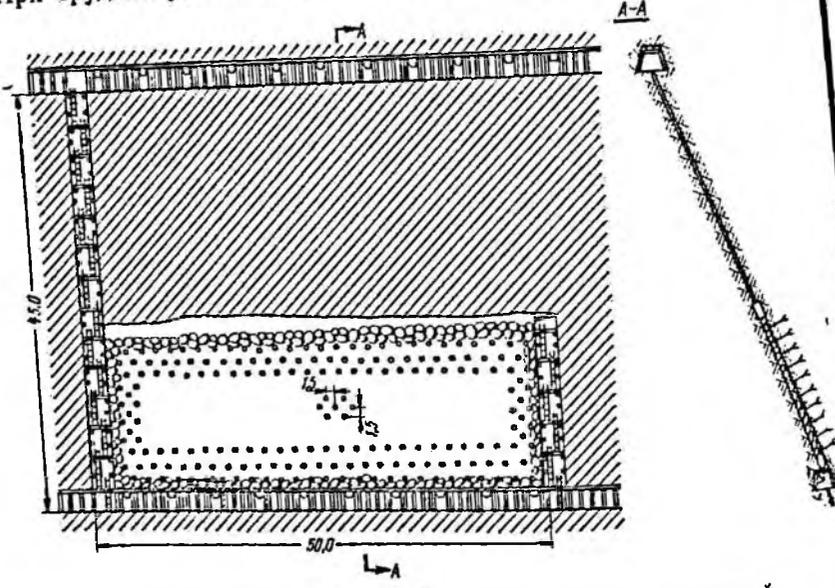


Рис. 4. Система с магазинированием руды и штанговой крепью

ления металлических штанг в механической мастерской рудника (2,9 руб./шт.), себестоимость крепления при системе с магазинированием и штанговой крепью по сравнению с распорной крепью удешевлена на руднике «Бес-Тюбе» в 1,5 раза, а на руднике «Ниттис-Кумуже» — в 2 раза.

Снижение себестоимости добычи на руднике «Бес-Тюбе» достигло 1,13 руб./т, или 27,2%. Целесообразность использования металлической штанговой крепи для поддержания неустойчивых боковых пород при системе с магазинированием руды подтверждается также опытными работами на рудниках «Эге-Хая» (Дальстрой), «Дарасун» и др.

В отдельных случаях систему с магазинированием и штанговой крепью применяют даже там, где ранее считалась неизбежной разработка горизонтальными слоями с закладкой. Примером этому может служить опыт рудников «Садон» (Кавказ) и «Макасса»

Таблица 2

Сравнительные данные применения различных вариантов системы с магазинированием руды на отечественных рудниках

Рудник	Система разработки	Мощность жилы, м	Ширина очистного пространства, м	Разубоживание, %	Производительность труда, м³/смену		Интенсивность отработки блока, м/месяц	Расход на 1 м³ горной массы	
					буровая	горнорабочего очистного забоя		крепящего леса, м²	ВВ, кг
Дарасун	С распорной крепью С магазинированием руды короткими блоками	—	—	19—27	6,0	1,2	—	0,04	2,1
.	С магазинированием и отбойкой руды шпурами из восстающих рам	0,4	1,20	13,7	12,0	2,0	До 7	0,07	0,63
.	С магазинированием и отбойкой руды глыбами скважинами	0,6 0,4	1,3 1,2	54,0 50—60	15,0 3,47	3,1—3,7 1,23	7—9 4—5	0,035 0,10	1—1,2 1,6
Давенда	С распорной крепью С магазинированием и распорной крепью	0,4	1—1,1	35—40	6,6	1,72	6—7	0,042	—
.	С усиленной распорной крепью	0,2—0,4	1,0	50—75 50	4,82 3,5—4,0	1,18 0,6—0,8	2—3	0,1—0,12 0,12	2—2,5
Шахта	С распорной крепью С магазинированием и кустовой крепью	0,3—0,6 0,4	1,1	60,0	14,5 5,7—6,3	4,72 2,1	4—5	0,045 0,085	1,22 1,8—2,0
Бес-Тюбе	С распорной крепью Словное магазинирование	0,4	1,1	52,9	6,4	2,4	6—7 до 15	0,053	2,3
.	С магазинированием руды и штанговой крепью	0,6	1,2	—	6,1—6,5	2,76	—	0,015—0,27 болтов/м²	2,05

Рудник	Система разработки	Мощность жилы, м	Ширина очистного простран- ства, м	Разубожни- вание, %	Производительность труда, м ³ /с.мену		Интенсив- ность от- работки блока, м/месяц	Расход на 1 м ³ горной массы	
					буриль- щика	горнорабо- чего очист- ного забоя		крепяного леса, м ²	ДВ, м ²
„Нитис- Кумужье“ То же	С распорной крепью	—	0,8—1,1	—	10,5	2,4	—	—	—
	С магазинированием и штанговой крепью	0,28	1,4	—	11,8	3,7	—	0,015—0,54 болтов/м ²	2,1
„Середовина“	С усиленной распорной крепью	0,4—0,6	0,95—1,0	75—80	8—8,5 3,04	1,4 0,85	3—4 2—3	0,09—0,1 0,15—0,20	3,0 1,5—1,8
	С распорной крепью Словое магазинирова- ние со станковой крепью	0,39 0,72	1,25 1,0—1,1	60 30—55	3,8—4,6 5,7—6	1,15—1,35 0,8	3—4 до 5 3—3,5	0,13—0,15 0,7	1,78 —
„Хапчеранга“	С распорной крепью Словое магазинирова- ние	0,70	1,13	38,7	6,6—7,26	1,87	6—7 до 15	0,041—0,048	2,4
„Хрустальный“	Словое магазинирова- ние С магазинированием и новой технологией работ	0,45	1,2	62,5	7—9	2,20	5—6 до 12	0,06—0,07	1,77
Блоковое магазиниро- вание и распорной крепью	Словое магазинирова- ние	—	—	—	20—25	10,5	30—40	0,06—0,05	1,77
	Словое магазинирова- ние	0,4	1,25	12,0	10—14	2,4	8—10 до 40	0,06	1,77
„Центральный“ (Алтай) „Кочкарь“	С магазинированием и забойной сортировкой	0,4—0,8	1,24	36,8	6—15	1,44	—	0,03	1,45
	Со станковой крепью	0,5—0,6	1,6—1,8	50—70	4,5—5	0,6—0,7	2—3,3	0,18—0,20	—
	С магазинированием	0,4—0,6	1,6	74	5,04	1,3	5—6	0,072	1,1

(Канада). Так, на Северном участке Садоиского рудоуправления, где руды и породы особенно неустойчивы, при применении системы с магазинированием руды металлические распорные штанги использовались в качестве временного крепления для поддержания кровли. Штанги с распорными головками удавалось применять 4—5 раз, а штанговые шпурсы в дальнейшем использовать для отбойки руды. При этом производительность труда горнорабочих очистного забоя возросла в 2,6 раза, а себестоимость добычи 1 т руды снизилась на 3,1 руб. [5]. Положительные результаты получены Иргиредметом при внедрении комбинированной деревянно-металлической штанговой крепи на руднике «Усугли». Проектным заданием крутопадающие флюоритовые жилы мощностью до 2,5 м, залегающие в недостаточной устойчивых породах, намечалось отрабатывать системами с магазинированием руды и с распорной крепью. В процессе опытных работ было установлено, что на контактах с рудным телом часто залегают слабоустойчивые гидротермально измененные вмещающие породы, т. е. распорная крепь не могла обеспечить их надежного закрепления. С целью снижения разубоживания руды при выпуске из магазинов за счет отслоений и вывалов авторами статьи было предложено осуществить поддержание недостаточно устойчивых боковых пород деревянно-металлической штанговой крепью под обалом.¹

Опыты показали, что предложенная штанговая крепь надежно удерживает слабоустойчивые боковые породы от обрушения и значительно экономичнее металлической штанговой и распорной крепи. Производительность труда рабочих подземной группы при системе с магазинированием руды и деревянно-металлической крепью возросла до 1,5—1,8 м³/смену по сравнению с 1,12 м³/смену при системе с магазинированием руды и распорной крепью.

При отработке тонких жил мощностью до 1 м узкое очистное пространство затрудняет свободное истечение руды; потери отбитой руды в блоках при системе с магазинированием достигают 10—12, а иногда 15—20%. Даже при хорошо дробящейся и не слеживающейся руде происходит зависание из-за отслоения боковых пород. Отслаивающиеся крупные куски пород создают заторы руды как внутри блока, так и в выпускных отверстиях. В этих условиях наиболее эффективной мерой предупреждения отслоений является применение штанговой крепи, но поскольку в условиях узкого очистного пространства бурение шпуров под штанги связано с трудностями и большими затратами труда, в ряде случаев рациональнее использовать распорную крепь.

Впервые успешно была применена система с магазинированием руды и креплением очистного пространства распорной крепью в слабоустойчивых породах на Давендинском руднике Забай-

¹ См. статью Г. Г. Бондарева, М. Л. Цихоня, В. Д. Томялова и А. С. Калынова. Применение нового вида деревянной штанговой крепи на Усуглинском руднике, в сборнике.

жалья (рис. 5). При этом производительность труда горнорабочего очистного забоя возросла на 39,8%, расход крепежного леса сократился более чем в два раза, разубоживание руды снизилось на 25—30% (см. табл. 2).

Исследованиями Д. И. Рафленко [2] установлено, что наиболее высокая производительность погрузки достигается при размещении распорок по оси люков. В этом случае руда поступает как бы из двух отсеков магазина, образуемых рядами распорной крепи, чем улучшаются условия выпуска. За последние годы система

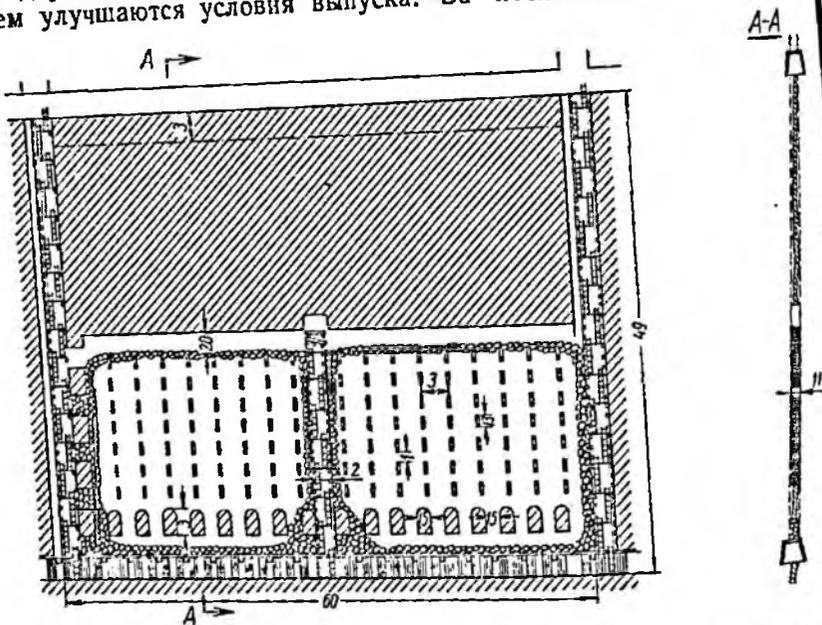


Рис. 5. Вариант системы с магазинированием руды и распорной крепью

с магазинированием руды и распорной крепью получила распространение также на рудниках «Дейрок» и «Хекла» (США), «Пайонир» (Канада), «Сеньдунь» (КНР). На руднике «Шахтама» (Забайкалье) в 1960 г. отработан блок в неустойчивых диоритах, склонных к значительным отслоениям, системой с магазинированием руды и поддержанием боковых пород кустовой крепью. Кусты состояли из трех распорок диаметром 14—18 см. Блок длиной 65 м (рис. 6) разделяли двумя наращиваемыми ходками на три части. В двух частях кустовую крепь располагали по оси люков, а в третьей — между люками. Расстояние между кустами по вертикали 1,5—2 м и по простиранию 3 м.

Применение кустовой крепи позволило успешно отработать блок системой с магазинированием руды и получить высокие показатели. Производительность труда на погрузке руды возросла более чем в 5 раз (с 4,7 до 26,4 м³/смену), значительно повысилась

и производительность труда горнорабочего очистного забоя (см. табл. 2). Поддержание боков кустовой крепью позволило до минимума снизить отслоения вмещающих пород. Расположение кустов по оси люков не мешало выпуску отбитой руды; зависаний руды почти не наблюдалось. При расположении же кустов между люками выпуск руды значительно чаще сопровождался зависаниями, а производительность погрузки была ниже на 20—30% [2]. Весьма хорошие результаты по применению кустовой крепи также были получены на руднике «Хрустальный» (Приморье).

На ряде рудников («Хапчеранга» в Забайкалье, «Бес-Тюбе», «Середовина» на Урале и др.) испытывалась или внедрена система

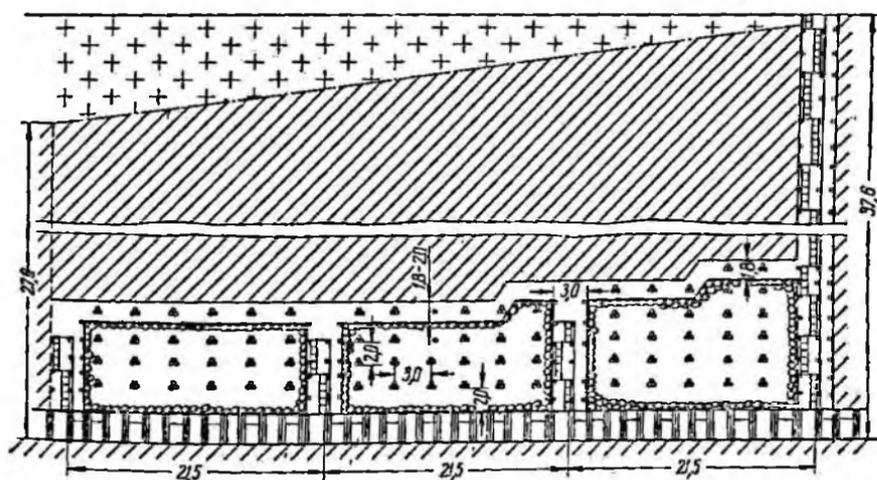


Рис. 6. Система с магазинированием руды и кустовой крепью

слоевого магазинирования, предложенная ИГД им. А. А. Скопинского (рис. 7). Эта система успешно может применяться в недостаточно устойчивых вмещающих породах, при рудах, склонных к слеживанию, и невыдержанных элементах залегания. Она позволяет устранить многие недостатки систем разработки с распорной крепью и повысить производительность бурильщика на 30—40%, сократить расход крепежного леса до 0,04—0,07 м³/м³ и снизить трудоемкость работ по креплению.

Из данных табл. 2 видно преимущество системы слоевого магазинирования над системой с распорной крепью.

Рудники Южной Африки успешно применяют систему поэтажного магазинирования в условиях повышенного горного давления, позволившую устранить разубоживание руды из-за отслоений боковых пород и получить лучшие показатели, чем при системе с закладкой.

Зарубежные и отечественные рудники внедрили варианты системы кучного магазинирования с наклонной, горизонтальной,

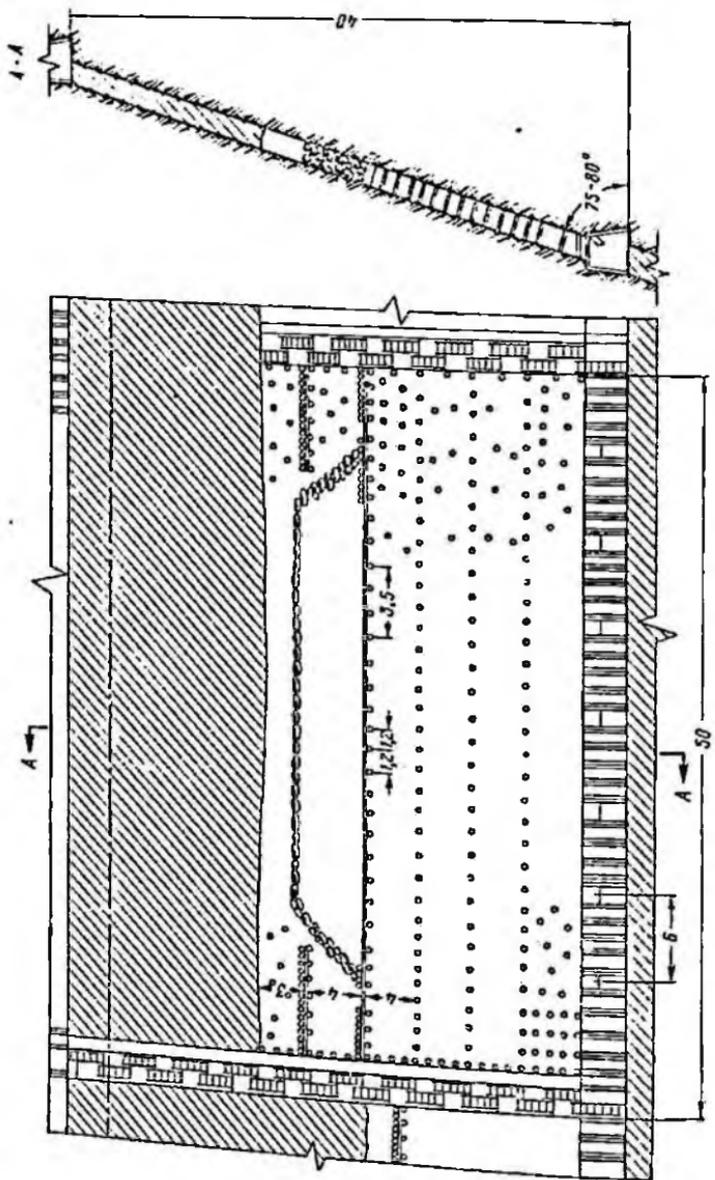


Рис. 7. Система со слевым магазинированнем руды

сплошной или уступной формой забоя. На руднике «Харгивс» (Канада), применяющем систему кучного magazинирования, производительность труда бурильщика составляет 8—12 м³/смену, горнорабочего очистного забоя 3—4,5 м³/смену; расход леса 0,02 м³/м³ [1]. Хорошие показатели по аналогичным системам получены рудниками «Макасса», «Пайонир» и «Монтасса» (Канада).

Основной причиной медленного повышения технико-экономических показателей при разработке жильных месторождений является то, что усовершенствования систем разработки и механизации горных работ не сопровождаются перестройкой и улучшением всей технологии и организации производства. Даже при кардинальном усовершенствовании способа очистной выемки, позволяющем резко повысить производительность очистных забоев, производительность труда в целом по рудникам растет незначительно из-за высоких трудовых затрат на вспомогательные процессы добычи.

В Советском Союзе наилучшие показатели получены ИГД им. А. А. Скочинского при изыскании и внедрении усовершенствованной технологии отработки жил на рудниках Хрустальненского комбината. Рудники разрабатывают крутопадающие кварц-касситеритовые жилы мощностью до 0,4—1,6 м, залегающие в глинистых сланцах, перемежающихся со склонными к отслоениям и вывалам песчаниками. Коэффициент крепости руды и пород 8—12 по шкале проф. М. М. Протодьяконова.

В основу новой технологии очистной выемки был положен комплекс технических и организационных усовершенствований: бурение шпуров коронками уменьшенного диаметра (до 28 мм), применение более мощного взрывчатого вещества — детонита, выпуск руды через сближенные люки, комплексная организация труда со взаимозаменяемостью профессий. Бурение шпуров коронками 34 мм вместо 46 мм позволяет увеличить скорость бурения на том же буровом оборудовании в 1,6—1,8 раза, взрывание детонитами в патронах диаметром 28 мм и даже 24 мм обеспечило достаточную степень дробления при меньшей (на 15—20 см) ширине очистного пространства и повысило эффективность отбойки на 30—40%. Выпуск руды из магазинов через люки, навешенные сплошную, снизил трудоемкость этой операции вдвое по сравнению с выпуском через люки, расположенные через 5—6 м. Комплексная организация труда способствовала работе строго по циклограмме. Освоение каждым рабочим 4—5 смежных профессий обеспечило взаимозаменяемость членов бригады.

Внедрение усовершенствованной технологии очистной выемки и комплексной организации труда позволило повысить производительность труда горнорабочего очистного забоя в 2—3 раза. Интенсивность очистной выемки достигла 30—40 м/месяц. Кроме того, значительно снизилось разубоживание руды, сократился расход электроэнергии и сжатого воздуха, буровой стали, твердых

сплавов и ВВ в 1 т добытой руды. Естественно, что все это значительно повлияло на снижение себестоимости добычи и переработки руды.

Выводы

1. Область применения высокопроизводительных систем с магазинированием руды при разработке жильных месторождений может быть значительно расширена за счет замены и вытеснения ими малопроизводительных и дорогостоящих систем с распорной крепью, с закладкой и с креплением и закладкой.

2. При отработке жил, залегающих в слабоустойчивых породах повышение технико-экономических показателей добычи и значительное снижение разубоживания руды достигается за счет применения вариантов магазинирования с поддержанием очистного пространства штанговой, распорной или кустовой крепью и более интенсивной выемки короткими блоками.

3. Особо неустойчивые рудные тела с выдержанными элементами залегания могут обрабатываться системой с магазинированием и отбойкой руды из восстающих глубокими шпурами или скважинами, а с более сложной морфологией — системой с магазинированием и применением временной распорной штанговой крепи.

4. При отработке руд, склонных к слеживанию, возможно применение систем слоевого и кучного магазинирования, предотвращающих потери отбитой руды.

5. На больших глубинах в условиях значительного горного давления целесообразно применение системы подэтажного магазинирования с небольшой длиной блока взамен систем с закладкой.

6. Разработанная ИГД им. А. А. Скочинского и внедренная на рудниках Хрустальненского комбината усовершенствованная технология очистной выемки заслуживает повсеместного широкого внедрения при всех вариантах систем с магазинированием руды, так как она позволяет существенно улучшить технико-экономические показатели работы предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агошков М. И., Мухин М. Е., Назарчик А. Ф., Мамсуров Л. А., Рафиенко Д. И. Системы разработки жильных месторождений. Госгортехиздат, 1960.
2. Агошков М. И., Рафиенко Д. И. Исследование технологии выемки руды при разработке жил системами с магазинированием. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, вып. XI, 1961.
3. Рафиенко Д. И. Анализ систем с магазинированием руды и штанговой крепью. «Горный журнал», 1958, № 4.
4. Томилов В. Д. Пути совершенствования систем подземной разработки жильных месторождений Восточной Сибири. Иргиредмет. Научные труды, вып. 10, 1961.
5. Цагараев М. Г., Хурумов С. Д., Тедеев К. Л. Применение систем разработки с магазинированием руды в неустойчивых породах. «Горный журнал», 1961, № 9.

М. Л. Цихоня, Ю. Д. Нечаев, В. Д. Томилов, И. П. Курбетьев, Б. М. Зайцев

СИСТЕМА РАЗРАБОТКИ С ДОСТАВКОЙ РУДЫ СИЛОЙ ВЗРЫВА НА КЛИЧКИНСКОМ РУДНИКЕ

Савинское № 5 свинцово-цинковое месторождение, разрабатываемое рудником «Кличка», по своим горногеологическим и морфологическим условиям является достаточно сложным. Разобщенные рудные тела представлены линзами, трубообразными телами и неправильными залежами с прослоями пустых пород мощностью от

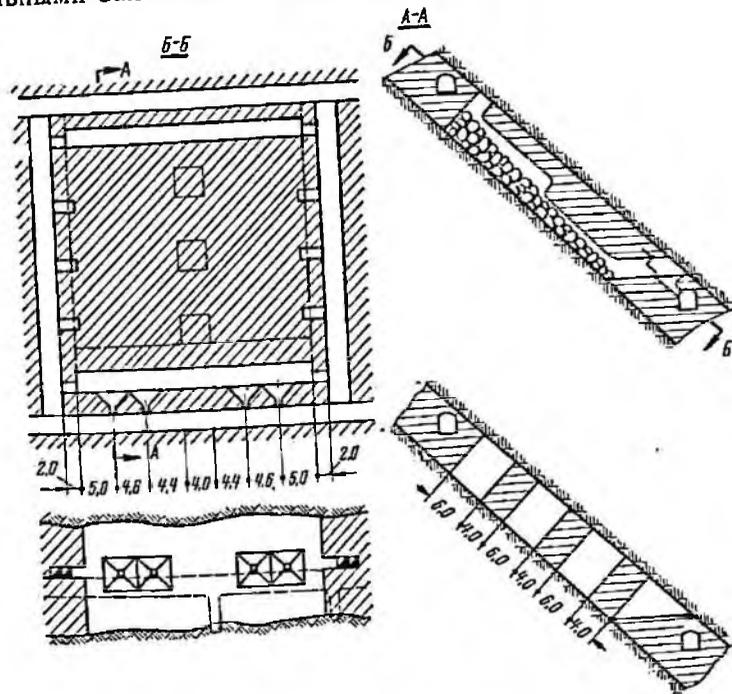


Рис. 1. Камерно-столбовая система разработки

1 до 40 м. Угол падения рудных тел колеблется от 30 до 60°. Руда и вмещающие породы достаточно устойчивы, коэффициент крепости руды и пород по шкале проф. М. М. Протодьяконова 14—16. Для отработки наклоннопадающих рудных тел мощностью более 5 м в качестве основной была запроектирована камерно-столбовая система разработки со скреперной доставкой руды по очистному пространству (рис. 1).

Основными недостатками, ограничивающими применение этой системы, являются:

а) большие потери руды при отработке междукамерных, штрековых и надштрековых целиков, достигающие 30—35% общеквартальных запасов;

б) опасность работ, так как рабочие находятся в открытой мере при переносе скреперных блочков, ликвидации обрыва канат и т. д.

Начиная с 1957 г. Иргиредметом совместно с ИТР Нерчинского рудоуправления для отработки рудных тел с углом падения более 50° внедрена система разработки подэтажными штреками с отбойкой руды глубокими скважинами. При этом были испытаны самые разнообразные схемы расположения веерных скважин и способы их взрывания.

Подготовка и нарезка блока обычно осуществляется следующим образом (рис. 2).

У всякаго и лежачего боков проходятся откаточные штреки сечением 6,2 м², которые соединяются между собой через 10 м скреперными ортами. По длине ортов через 5—6 м нарезаются ниши, соединяющиеся с подсечкой выпускными дучками и воронками. На флангах блоков проходятся восстающие сечением 3,6 м. Восстающие между собой сбиваются подэтажным штреком, из которого производится обуривание блока. Из подсечки в центре блока или на фланге проходится разрезной восстающий, который затем глубокими скважинами расширяется на всю мощность рудного тела, образуя разрезную щель. Руда отбивается веерными рядами глубоких скважин на разрезную щель. Скважины бурятся из подэтажного штрека станками БА-100.

Достоинствами данной системы являются: а) полная безопасность работ как при отбойке, так и при выпуске; б) высокая производительность бурильщика и рабочих забойной группы, которая равна соответственно 20 и 4 м³/смену.

Однако выход негабаритных кусков отбитой руды при длине наименьшего сопротивления 3 м и расстоянии между расходящимися концами веерных скважин 3—4 м достигает 30—40%, что резко снижает интенсивность и производительность выпуска и повышает расход ВВ на вторичное дробление.

При всех вариантах расположения веерных скважин значительный объем отбитой руды остается на лежачем боку камер и выходов недостаточно крутого угла падения не может быть выпущен. Величина потерь руды возрастает при массовом обрушении междукамерных целиков и потолочины на незаполненные камеры и выпуске руды под обрушенными породами. По маркшейдерским данным, потери отбитой руды на лежачем боку по всем блокам гор. 664 м, где применялась система подэтажных штреков (блоки № 1, 3, 5, 7, 8, 10, 12), составили 18,4%. Поэтому система подэтажных штреков не может быть рекомендована для отработки рудных тел с углом падения менее 60°.

Как известно, при разработке наклоннопадающих месторождений с углами падения от 30 до 50° наибольшую трудность из всех

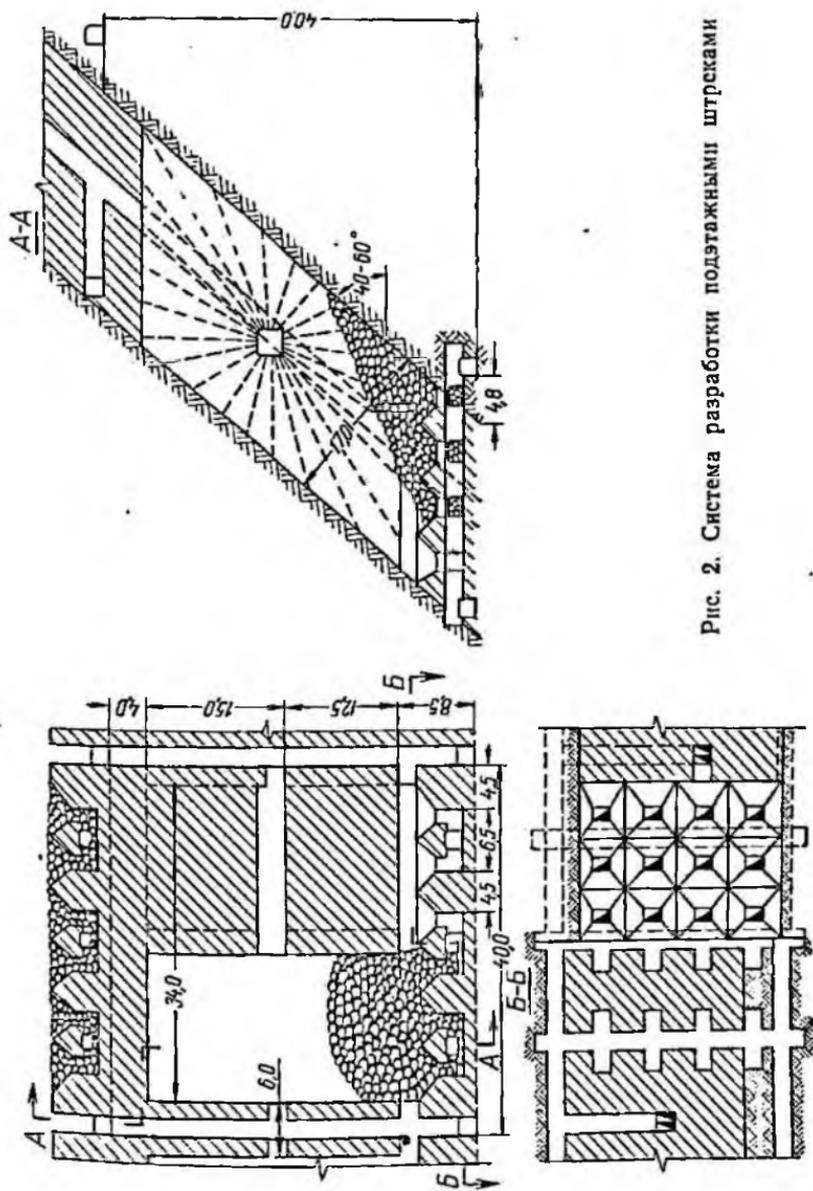


Рис. 2. Система разработки подэтажными штрехами

комплекса работ по добыче руды представляет выпуск отбитой руды, так как перемещение ее под действием собственного веса исключается. Опыт отработки наклонных залежей показывает, что на доставку отбитой руды при отработке блока приходится до 30% общих трудовых затрат [2]. Перемещение отбиваемой руды по очистному пространству осуществляется: 1) скреперными установками; 2) собственным весом за счет прирезки пород лежачего бока, оставления треугольных целиков на лежащем боку или устройства выпускных воронок в породах лежачего бока.

Однако для всех способов доставки, перечисленных в пункте 2, присущи одни и те же недостатки: высокая трудоемкость, так как объем подготовительно-нарезных работ достигает 20—30%, большие потери и разубоживание руды. Следовательно, данные способы доставки не могут быть рекомендованы для широкого применения при отработке рудных тел средней мощности. По правилам безопасности применение скреперной доставки при углах падения более 40° не рекомендуется.

В последние годы на Миргалимсайском, Березовском, Гороблагодатском и других рудниках испытан вариант камерной системы разработки с доставкой руды силой взрыва на днище камеры. Результаты работ, проведенных на Миргалимсайском руднике, а также опыт работы за рубежом (рудник «Сулливан») показывают, что при отработке наклонных залежей системами с открытым очистным пространством из всех перечисленных способов наиболее эффективной является доставка силой взрыва.

Как отмечают А. В. Будько, Л. И. Бурцев [1] и В. А. Щелканов [2], данная система обеспечивает снижение удельных затрат на доставку в 3—5 раз по сравнению с другими способами. Объем подготовительно-нарезных работ не превышает 3—7%.

На руднике «Кличка», по предложению авторов статьи, система разработки с доставкой руды силой взрыва впервые была применена в 1959 г. для отработки части блока № 8 гор. 664 м (рис. 3). При мощности рудного тела 8—12 м и угле падения 43—38° взрывы веерных скважин, пробуренных в плоскости нормальной к падению, с л. н. с. 2,5 м подтвердили ожидаемые результаты. Вся отбитая руда была доставлена на днище камеры (расстояние 18 м) и полностью выпущена через дучки.

Это послужило основанием к более широкому применению предложенной системы на руднике «Кличка». В блоке № 3 гор. 594 м было решено испытать систему с доставкой руды силой взрыва. У лежачего и висячего боков были пройдены штреки, а на флангах блока два восстающих. Горноподготовительные работы в блоке проводились из расчета отработки его системой подэтажных штреков, поэтому расположение восстающих не вполне соответствовало системе. Между штреками было пройдено три орта скреперования, которые через выпускные дучки и воронки соединялись с подсечкой блока. В восстающих через 2,5—3 м по всей длине были пройдены буровые камеры сечением 2,5×2,5 м и дли-

ной 3 м. В целом же объем подготовительно-нарезных работ в блоке оставался большим и не соответствовал данной системе. Но несмотря на это, технико-экономические показатели, полученные при системе с доставкой руды силой взрыва, были лучшими, чем при системе поэтажных штреков.

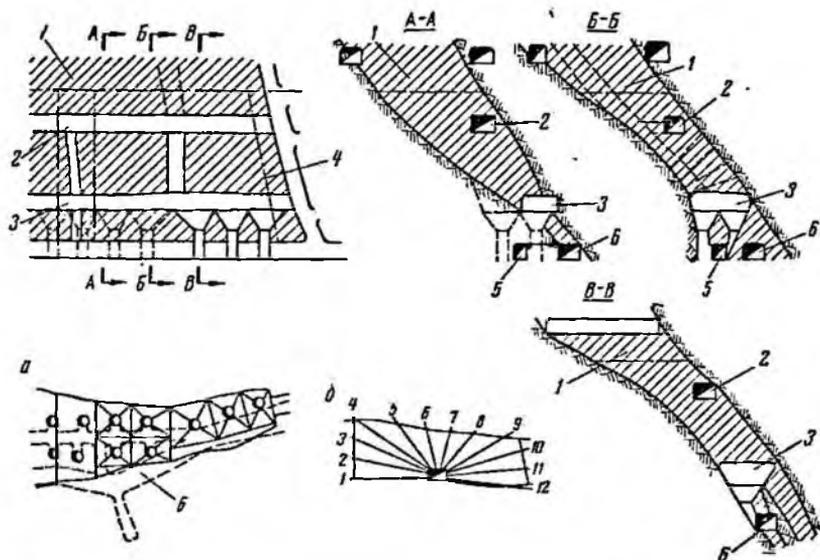


Рис. 3. Система разработки с доставкой руды силой взрыва в блоке № 8 гор. 664 м:

1 — потолочина; 2 — поэтажный штрек; 3 — подсечка; 4 — граница северного целика;

б — штрек скреперный; б — штрек южный;

а — план горизонта подсечки; б — схема расположения скважин в слое

Для отработки блока № 3 гор. 554 м авторами был предложен новый вариант системы с доставкой руды силой взрыва (рис. 4), отличающийся меньшим объемом подготовительно-нарезных работ.

Опытный блок характеризуется следующими параметрами:

длина, м	40
угол падения рудного тела, град	40—60
мощность, м:	
по горизонтали	25
по нормали	17
вертикальная высота этажа, м	40
запасы руды в блоке, тыс. т	125
камерные запасы, тыс. т	94

Подготовка блока к очистной выемке заключается в проходке откаточного штрека 1 в центре рудного тела сечением 6,2 м², из которого проходятся заездные орты 2 сечением 5,5 м² на флангах блока. Длина заезда рассчитана на один состав вагонов.

Из заездных ортов на уровне кровли откаточного горизонта проходится скреперный штрек 3 сечением $3,6 \text{ м}^2$ по лежачему боку с рудоспускными дучками 4, которые соединяются с наклонной подсечкой блока. В центре блока по лежачему боку несколько заглубленный в породу (на $0,3-0,4 \text{ м}$) проходится буровой восстающий 5 сечением $3,6 \text{ м}^2$ с буровыми камерами 6 сечением $2,5 \times 2,5 \text{ м}$ и длиной 2 м через $2,5-3 \text{ м}$. Высота потолочины принималась равной 4 м .

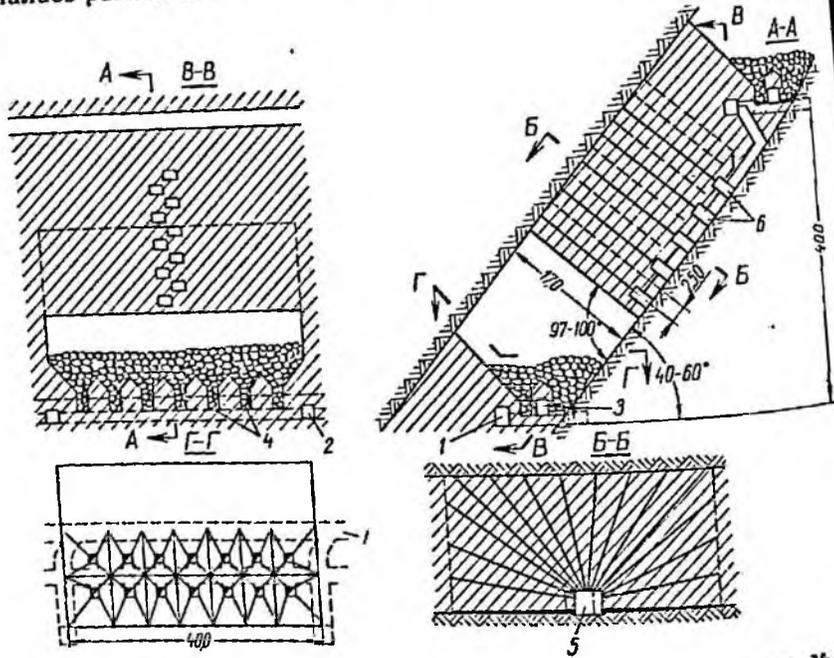


Рис. 4. Система разработки с доставкой руды силой взрыва в блоке № 3 гор. 554 м

Отработка блока производилась из центрального бурового восстающего без оставления междукammerных целиков, что позволило увеличить камерные запасы руды с 66 до 75% . Руда отбивалась веерами восходящих скважин диаметром $100-110 \text{ мм}$, которые бурились станками БА-100. Станки устанавливались в камерах бурового восстающего. Расстояние между веерами скважин равнялось $2,5-3 \text{ м}$ и между расходящимися концами скважин $3-3,5 \text{ м}$. В одном слое располагалось $14-18$ скважин. Общая глубина скважин по слою в среднем равнялась 220 м . Все заряды в скважинах слоя взрывались электродетонаторами одного замедления. В качестве ВВ применялся аммонит № 6 в патронах диаметром 90 мм . Отбитая руда через рудоспускные выработки поступала на штрек скреперования, по которому скреперной лебедкой 2ЛС-28 доставлялась в вагонетки.

Руда отбитого слоя полностью выпускалась перед взрывом следующего слоя.

Отработка блока была начата в январе 1961 г. Среднемесячная производительность блока составила 5280 т . Вся отбитая руда при отработке камеры силой взрыва была доставлена на днище и выпущена. Потери руды на лежачем боку, имевшие место при системе подэтажных штреков, практически отсутствовали. Результаты применения направленного отброса рудной массы при отработке одного из слоев приводятся в табл. 1.

Таблица 1
Результаты работы при применении направленного отброса рудной массы при отработке одного слоя

Угол падения, град	Выемочная мощность, м	Коэффициент крепости руды	Объемный вес руды, т/м ³	Показатели буровзрывных работ				Показатели отброса руды взрывом		
				Длина скважин в слое, м	Диаметр скважин, мм	Л. и. с., м	Расход ВВ из 1 м ³ руды, кг	Выход руды с 1 м скважины, м ³	Длина отбросов, м	Выход отбитой руды, %
45	17	14-16	3	220	90-100	2,5-3	0,945	5,2	34	100

Данными табл. 1 подтверждается возможность и целесообразность применения системы с доставкой руды силой взрыва при отработке пологопадающих рудных тел.

Таблица 2
Сравнительные технико-экономические показатели системы подэтажных штреков и с доставкой руды силой взрыва

Показатели	Система	
	подэтажных штреков	с доставкой руды силой взрыва
Запасы руды в блоке, тыс. т	125	125
Камерные запасы руды, %	66	75
Горноподготовительные работы на блок, м	264	140
Нарезные работы на блок, м ³	4362	2993
Стоимость подготовки и нарезки блока, руб.	171 945	108 483
Потери руды на лежачем боку, %	До 20	4-4,5
Выход руды с 1 м скважины, м ³	5,20	5,20
Расход ВВ на первичное и вторичное взрывание, кг/т	0,856	0,827
Среднемесячная производительность блока, т	4330	5280
Себестоимость добычи 1 т руды, %	100	90
Объем подготовительно-нарезных работ, м ³	6640	3585
То же, м	546	291
То же на 1000 т, м	6,60	3,4

Для выявления эффективности и экономичности предложенной системы все ее фактические технико-экономические показатели полученные при обработке опытного блока, сравниваются с проектными показателями обработки того же блока системой подэтажных штреков (табл. 2).

Средняя скорость бурения станка составила 4,75 м/смену.

Основными преимуществами предложенной системы являются меньший объем подготовительно-нарезных работ, сокращение срока подготовки блока, снижение потерь и разубоживания руды, уменьшение трудовых и материальных затрат.

Суммарная экономия от применения системы с доставкой руды силой взрыва в блоке № 3 составила 62,3 тыс. руб.

Выводы

1. Наклоннопадающие рудные тела мощностью более 5 м с достаточно устойчивыми породами всяческого бока и углом падения 30—50°, не обеспечивающим выпуск руды самотеком, наиболее эффективно могут быть обработаны системой с доставкой руды силой взрыва на днище камеры.

2. Испытания системы показали, что:

а) объем подготовительно-нарезных работ сокращается до минимума и не превышает 3—5%;

б) увеличивается удельный вес камерных запасов руды с 66 до 75% и соответственно уменьшаются запасы руды в целиках, что позволяет резко сократить потери руды при обработке целиков. В процессе отбойки камерных запасов потери практически отсутствуют, а общие потери руды на лежащем боку снижены с 15—20% при системе подэтажных штреков до 4,5%;

в) обеспечиваются безопасные условия труда.

3. Успешная обработка опытного блока системой с доставкой руды силой взрыва дает основание рекомендовать ее для широкого применения как на руднике «Кличка», так и в соответствующих условиях для других рудников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бudyко А. В., Бурцев Л. И. Безопасная система разработки наклоннопадающих месторождений руд. «Безопасность труда в промышленности», 1959, № 1.

2. Щелканов В. А. Оценка способов доставки отбитой руды при разработке наклоннопадающих залежей. Труды Уральского филиала АН, вып. 54. Изд. АН СССР, 1960.

3. Цихоня М. Л., Кривенков А. С., Парфианович И. А. Усовершенствование систем разработки на Кличкинском и Кадаинском рудниках Пермского рудоуправления. Иргиредмет, научные труды, вып. 10. Госгортехиздат, 1961.

ОТРАБОТКА ЦЕЛИКОВ МАССОВЫМ ОБРУШЕНИЕМ ПРИ НЕЗАПОЛНЕННЫХ КАМЕРАХ НА КЛИЧКИНСКОМ РУДНИКЕ

Северный фланг Савинского № 5 месторождения представляет собой залежь с углом падения 55—57° и мощностью 18—30 м. Висячий бок сложен устойчивыми гранодиоритами. Район эксплуатационных блоков № 3, 5, 7 и 9 гор. 634 м характеризуется простой формой рудного тела, имеющего довольно выдержанное простирание и падение. Коэффициент крепости руды 12—16 и пород 10—14 по шкале проф. М. М. Протодяконова. Объемный вес руды 3 т/м³, пород 2,5 т/м³. Коэффициент разрыхления 1,5.

Блоки северного фланга № 3, 5 и 7 гор. 634 м были подготовлены и нарезаны в расчете на отработку их камерно-столбовой системой разработки с мелкошпуровой отбойкой руды. При этом толщина подштрековых и надортовых целиков предусматривалась 2,5—3 м, фактически же она не превышала 2 м, а в блоке № 5 доходила до 1,2—1,0 м.

Камерные запасы блока № 3 и частично № 5 гор. 634 м были отработаны системой поэтажных штреков, с отбойкой руды глубокими скважинами. Суммарный объем образовавшихся пустот составлял 24,4 тыс. м³. После многократного проведения на гор. 664 и 634 м массовых взрывов с одновременным взрыванием зарядов ВВ весом до 6—7 т в блоках № 3, 5 и 7 нарушилась целостность надштрековых целиков на гор. 664 м, а по контактам с висячим и лежащим боками образовались трещины и вывалы. Особенно большие вывалы произошли по штреку № 7 в местах тектонических нарушений. Кроме того, при отбойке руды глубокими скважинами наблюдался большой процент выхода негабарита, чем при мелкошпуровой отбойке. Вследствие недостаточной толщины надортовых целиков и применения завышенных зарядов ВВ на вторичное дробление, надортовые целики блока № 5 гор. 634 м почти полностью обрушились, и днище оказалось непригодным для дальнейшего выпуска руды.

Междукамерный целик № 3—5 гор. 634 м был частично подорван при испытании скважин, пробуренных станком СБ-4, и в нижней части его, у лежащего блока, образовался вывал объемом около 1080 м³ (рис. 1). Последующая отбойка руды массовыми взрывами глубоких скважин могла привести к полному разрушению целика № 3—5 и обрушению надортовых целиков блоков гор. 664 м, а это, в свою очередь, привело бы к осложнению отработки этих целиков и большим потерям руды.

Все это послужило причиной остановки очистных работ в блоке № 5 гор. 634 м, в камере которого еще оставалось 17,7 тыс. т неотбитой руды. Отбойку оставшейся части камерных запасов блока № 5, междублоковых целиков № 3—5 и 5—7,

цотолочин блоков № 3 и 5 гор. 634 м и надштрековых целиков блоков № 3 и 5 гор. 664 м (рис. 2) было решено произвести одним массовым взрывом. Запасы руды, подлежащие отбойке, составили 76,5 тыс. т.

Авторами статьи совместно с ИТР Нерчинского рудоуправления был составлен проект на производство массового взрыва.

Вследствие непригодности днища блока № 5 гор. 634 м к дальнейшей эксплуатации производилась подготовка и нарезка нового

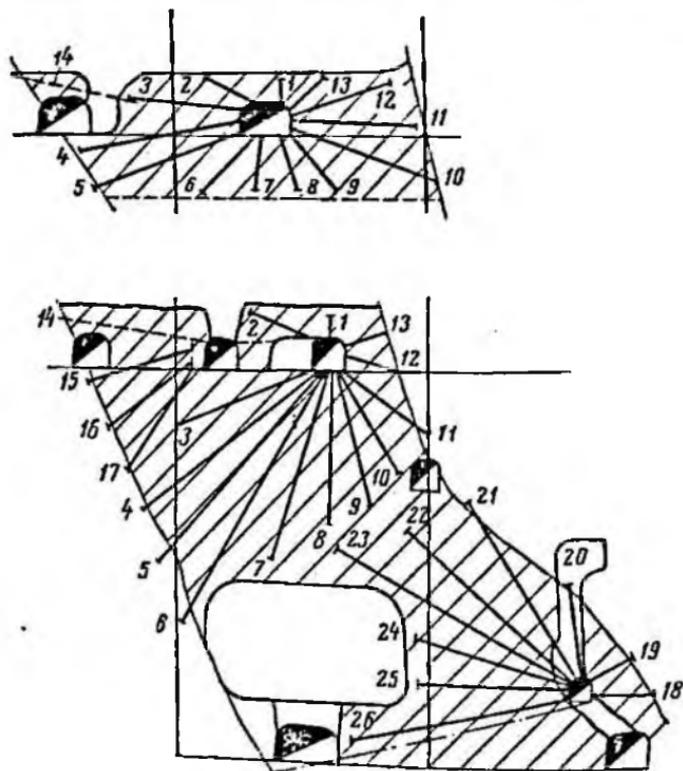


Рис. 1. Схемы расположения скважин в надштрековом и междублоковом целиках

горизонта выпуска. Для этого из штрека № 6 гор. 634 м было пройдено три наклонных орта. Орт № 2-бис прошли под углом 13° , а орты № 3-бис и 4-бис под углом 12° к горизонту. Указанные углы наклона определились исходя из принятой высоты подготавливаемого горизонта выпуска, равной 6 м. Кроме наклонных ортов прошли горизонтальный орт № 5 под междублоковым целиком № 5—7 (рис. 3, 4).

Для вентиляции и водоотлива орты скреперования по лежащему боку были сбиты между собой штреком, который соединялся с ортом № 5 вертикальным восстающим длиной 8 м. Орты и штрек сечением $3,5 \text{ м}^2$, а также восстающий сечением $2,8 \text{ м}^2$

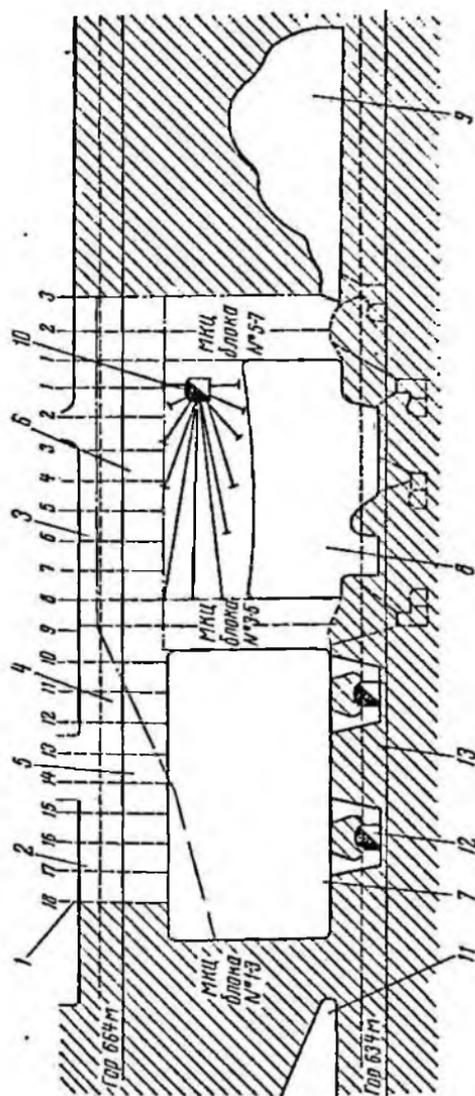


Рис. 2. Проекция на вертикальную плоскость блоков № 3, 5 и 7 гор. 634 м:
 1 — разрез по ветрам; 2 — надретковый щелик блока № 3; 3 — надретковый щелик блока № 5;
 4 — северный штрек; 5 — потолочина блока № 3; 6 — потолочина блока № 5; 7 — камера блока № 6;
 8 — камера блока № 6; 9 — камера блока № 7; 10 — подштажный орт; 11 — камера блока № 1; 12 — орт № 1; 13 — север-
 вый штрек

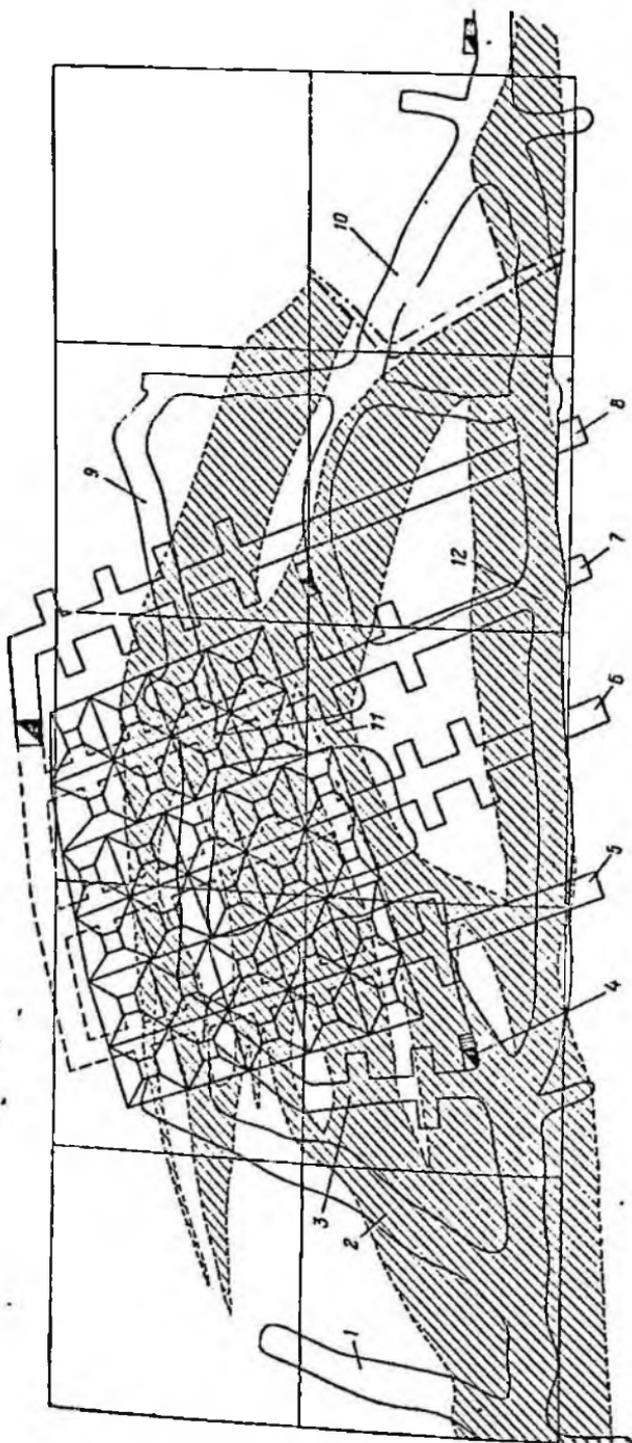


Рис. 3. План горизонта выпуска:

1 — орг. № 1; 2 — орг. № 2; 3 — орг. № 1-бис; 4 — составляющая; 5 — орг. № 2-бис; 6 — орг. № 3-бис; 7 — орг. № 4-бис; 8 — орг. № 5; 9 — штрек № 5; 10 — северный штрек; 11 — рудоспуск; 12 — штрек № 6

проходились без крепления. Из ортов через каждые 5 м зарезались ниши глубиной 2,25 м, из которых проходились дучки сечением 1,5×1,5 м. В верхней части дучки оборудовались в рудовыпускные воронки. Для повышения показателей извлечения руды каждая воронка охватывала площадь не более 25—30 м².

При недостаточно крутом угле падения рудного тела (55—57°) выпуск руды под обрушенными породами мог привести к большим потерям руды. По данным практики и лабораторных исследований, потери руды в аналогичных условиях достигают 40—50%, поэтому было решено произвести подрывку пород лежащего бока

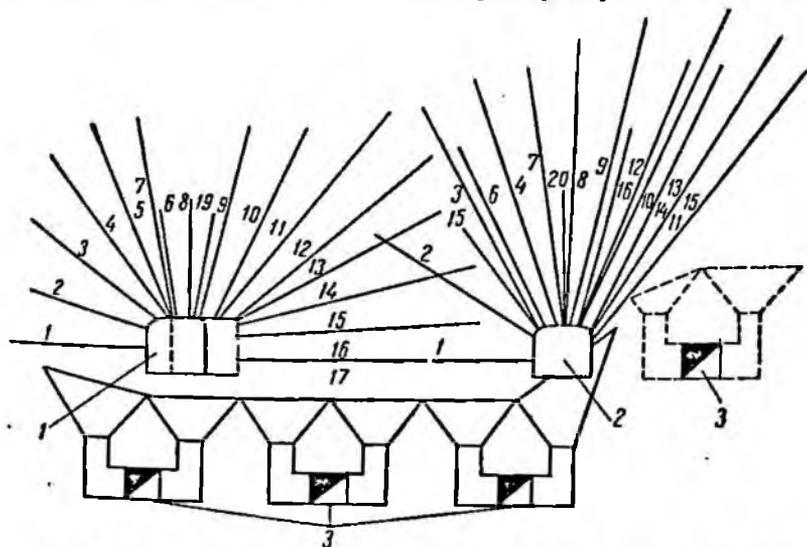


Рис. 4. Схема расположения скважин для подрыва пород лежащего бока:

1, 2 — буровые камеры № 1, 2; 3 — орты

на $\frac{1}{3}$ высоты блока, до 72—78°. Для разбуривания пород лежащего бока были пройдены две камеры — одна из дучки № 12 орта № 2-бис, а вторая из дучки № 8 орта № 4-бис (см. рис. 4). Общий объем работ по подготовке и нарезке нового горизонта выпуска составил 2100 м³.

Для того чтобы предохранить горизонт выпуска от разрушения взрывом, проектом предусматривалось полное заполнение воронок и создание предохранительного слоя из отбитой руды высотой до 1 м за счет обрушения надштрековых целиков ранее существовавшего горизонта выпуска. К моменту проведения дучек и воронок значительная часть этих целиков была уже отработана и заполнить все дучки и воронки отбитой рудой было невозможно. Поэтому там, где целики старого днища были извлечены, дучки и воронки не проходились, чтобы не обрушить горизонт выпуска массовым взрывом. Эти дучки проходились после массового

взрыва, причем перед последней отпалкой из дучек бурились веревные скважины для образования выпускных воронок.

Одновременно с проведением подготовительных работ производилось бурение скважин станками БА-100 и БМК-2Б. Производительность по бурению со всеми вспомогательными работами в среднем составила на станок БА-100 3,6 м/смену, а на БМК-2Б — 2,8 м/смену. Для бурения скважин применялись долотчатые и трехперые коронки диаметром 100—110 мм, армированные твердым сплавом. Скважины располагались верными рядами в вертикальной плоскости. Расстояние между рядами составляло

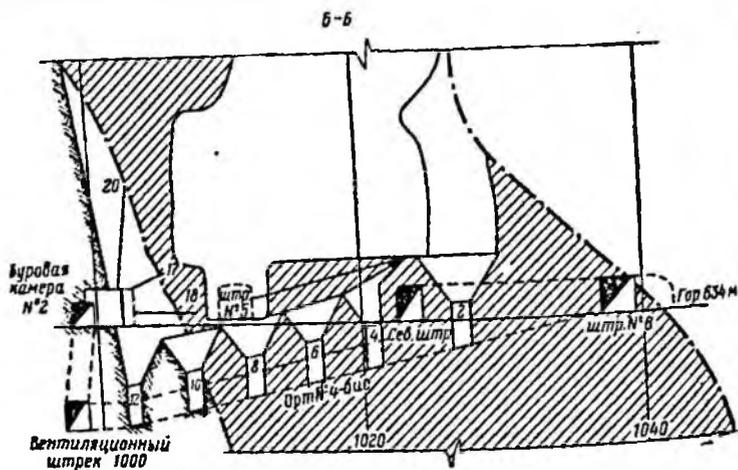


Рис. 5. Нарезка нового горизонта выпуска

3,5 м и между расходящимися концами скважин 4 м (см. рис. 1, 2, 4, 5). Всего было пробурено 442 скважины общей длиной 4262 м (с учетом скважин по породе).

Учитывая, что процесс зарядки и монтажа взрывной сети продолжался около суток, для зарядки сырых и обводненных скважин применялись водоустойчивые ВВ — аммонит № 7 ЖВ и динитрофталит ЖВ. Сухие скважины заряжались аммонитом № 6. Величина заряда ВВ на 1 м заряжаемой длины скважины составила 7,4 кг. Общий вес заряда равнялся 22 500 кг. Для снижения сейсмического воздействия взрыва, а также для улучшения дробления руды при проведении массового взрыва, взрывание скважинных зарядов производилось с применением электродетонаторов короткозамедленного действия. Порядок взрывания, интервалы заминений, вес заряда каждой группы скважин и место расположения скважин приведены в табл. 1.

ВВ к месту зарядки доставлялись в патронах заводского и местного изготовления. Длина патрона 500 мм, диаметр 90—95 мм. Для сырых скважин патроны покрывались изоляционным слоем

из смеси гудрона, канифоли и парафина. Для взрывания скважин была принята смешанная (последовательно-параллельная) схема электровзрывной сети с парнопараллельным соединением электродетонаторов. Эта схема обеспечивает прохождение через все электродетонаторы тока одинаковой величины, а также дает возможность просто и надежно проверить исправность взрывной сети. Дублирующая сеть принималась также электрическая, аналогично основной.

Таблица I

Характеристика взрывной сети

№ очереди	Интервал замедления, сек	Количество скважин в группе	Вес заряда очереди, кг	Выработка, из которой бурились скважины, и запасы руды, отбиваемые этими скважинами
1	0,025	75	4400	Подэтажный орт блока № 5, камерные запасы блока № 5
2	0,050	44	3700	Подэтажный орт блока № 5, оставшаяся часть камерных запасов блока № 5. Восст. № 3; запасы МКЦ № 3—5. Восст. № 5; часть запасов МКЦ № 5—7
3	0,100	71	4600	Восст. № 5; оставшиеся запасы МКЦ № 5—7. Камеры № 1, 2; породы лежащего бока, для увеличения угла падения рудного тела
4	2	83	3100	Северный штрек гор. 664 м; запасы руды в надштрековых целиках гор. 664 м
5	4	87	3900	Северный штрек гор. 664 м; запасы руды в потолочинах блоков № 3 и 5 по лежащему боку
6	6	82	2800	Северный штрек гор. 664 м; запасы руды в потолочинах блоков № 3 и 5 по всяческому боку

Скважины в группах каждой ветви соединялись последовательно, а группы в ветвях и ветви между собой параллельно (рис. 6).

При заряджании во все скважины первой очереди вводилось по две нити детонирующего шнура (ДШ). Концы основной и дублирующей нитей ДШ, выходящие из скважин, объединялись в боевые узлы. Боевой узел состоял из патрона-боевика весом 0,4—0,6 кг с двумя электродетонаторами, которые прикреплялись к концам ДШ.

Объединение скважин в боевые узлы позволило значительно снизить сопротивление взрывной сети за счет сокращения количества взрываемых электродетонаторов. Боевые узлы включались в цепь так же, как и электродетонаторы отдельной скважины. В скважины остальных пяти серий вводилось по два патрона-боевика с двумя электродетонаторами в каждом, соединенными

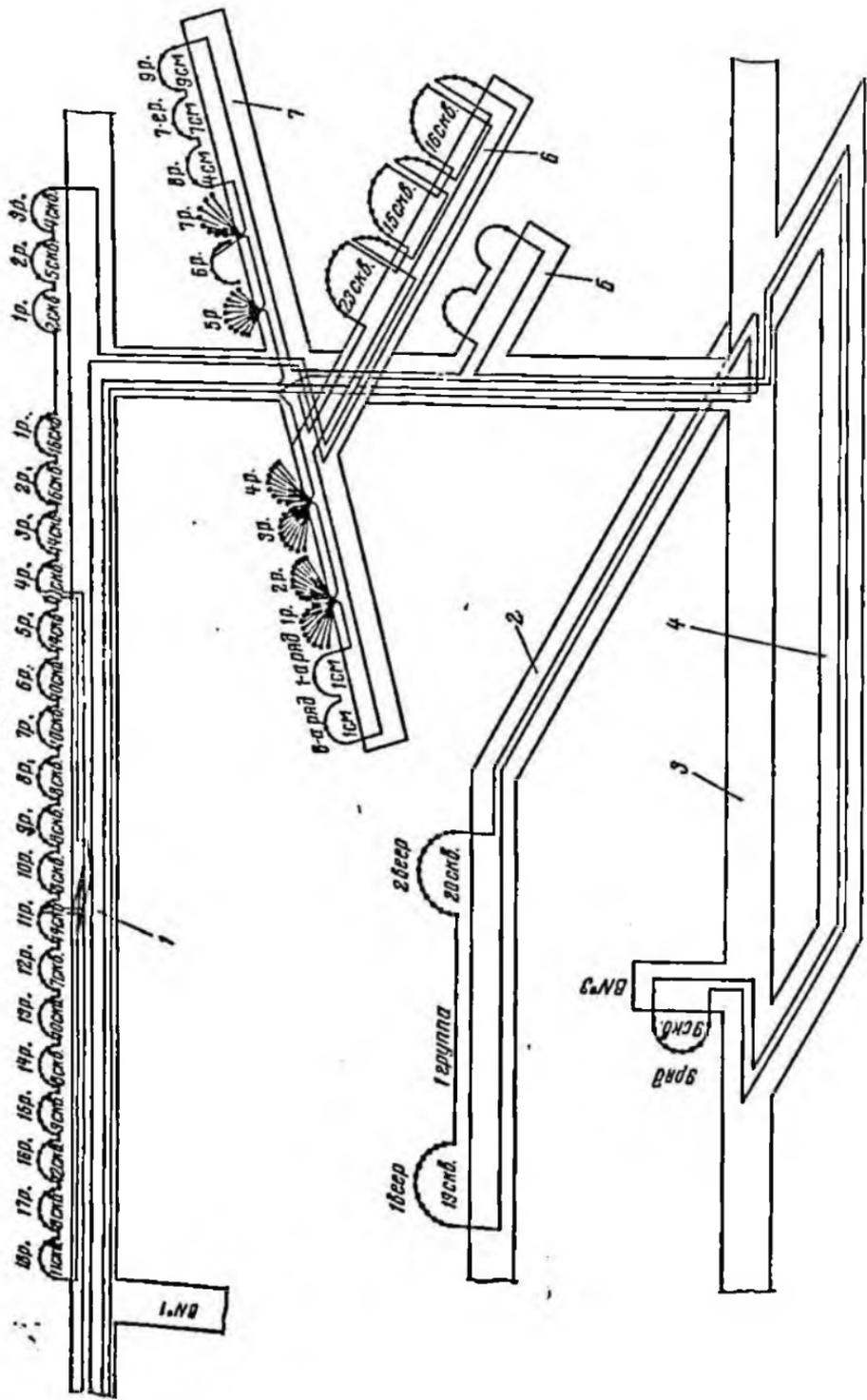


Рис. 6. Схема электрозащитной сети массового взрыва:

1 — северный штрик гор. 60А м. 2 — штрик № 1; 3 — штрик № 2; 4 — штрик № 3; 5 — штрик № 4; 6 — штрик № 5; 7 — штрик № 6; 8 — штрик № 7; 9 — штрик № 8; 10 — штрик № 9; 11 — штрик № 10; 12 — штрик № 11; 13 — штрик № 12; 14 — штрик № 13; 15 — штрик № 14; 16 — штрик № 15; 17 — штрик № 16; 18 — штрик № 17; 19 — штрик № 18; 20 — штрик № 19; 21 — штрик № 20; 22 — штрик № 21; 23 — штрик № 22; 24 — штрик № 23; 25 — штрик № 24; 26 — штрик № 25; 27 — штрик № 26; 28 — штрик № 27; 29 — штрик № 28; 30 — штрик № 29; 31 — штрик № 30; 32 — штрик № 31; 33 — штрик № 32; 34 — штрик № 33; 35 — штрик № 34; 36 — штрик № 35; 37 — штрик № 36; 38 — штрик № 37; 39 — штрик № 38; 40 — штрик № 39; 41 — штрик № 40; 42 — штрик № 41; 43 — штрик № 42; 44 — штрик № 43; 45 — штрик № 44; 46 — штрик № 45; 47 — штрик № 46; 48 — штрик № 47; 49 — штрик № 48; 50 — штрик № 49; 51 — штрик № 50; 52 — штрик № 51; 53 — штрик № 52; 54 — штрик № 53; 55 — штрик № 54; 56 — штрик № 55; 57 — штрик № 56; 58 — штрик № 57; 59 — штрик № 58; 60 — штрик № 59; 61 — штрик № 60; 62 — штрик № 61; 63 — штрик № 62; 64 — штрик № 63; 65 — штрик № 64; 66 — штрик № 65; 67 — штрик № 66; 68 — штрик № 67; 69 — штрик № 68; 70 — штрик № 69; 71 — штрик № 70; 72 — штрик № 71; 73 — штрик № 72; 74 — штрик № 73; 75 — штрик № 74; 76 — штрик № 75; 77 — штрик № 76; 78 — штрик № 77; 79 — штрик № 78; 80 — штрик № 79; 81 — штрик № 80; 82 — штрик № 81; 83 — штрик № 82; 84 — штрик № 83; 85 — штрик № 84; 86 — штрик № 85; 87 — штрик № 86; 88 — штрик № 87; 89 — штрик № 88; 90 — штрик № 89; 91 — штрик № 90; 92 — штрик № 91; 93 — штрик № 92; 94 — штрик № 93; 95 — штрик № 94; 96 — штрик № 95; 97 — штрик № 96; 98 — штрик № 97; 99 — штрик № 98; 100 — штрик № 99.

параллельно. Для обеспечения полноты взрыва удлиненных зарядов ВВ во всех скважинах этих серий прокладывалась одна нить ДШ. При этом учитывалось, что при двойной сети с парнопараллельным соединением дефектные электродетонаторы малой чувствительности или с малым импульсом плавления практически не могут вызвать отказа. Недостатком такой сети является удвоенный расход электродетонаторов. Однако для массовых взрывов в подземных условиях этот недостаток не следует считать существенным.

Взрывная станция с источником постоянного тока напряжением 380 в располагалась в здании компрессорной. От взрывной станции по штольне кабелем сечением 150 мм² напряжение подавалось к распределительному устройству шахты «Капитальная», а затем по двум магистральным ветвям к определенным группам скважин (см. рис. 6). Конечные результаты расчета взрывной сети приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные и фактические показатели электровзрывной сети

Показатели	Расчетные данные		Фактические данные	
	I ветвь	II ветвь	I ветвь	II ветвь
Сопротивление I группы, ом	75,72	75,8	74,60	74,9
То же, II группы, ом	76,7	75,4	76,0	74,0
То же, III группы, ом	75,9	76,5	74,5	75,0
Сопротивление распределительной сети ветви, ом	25,4	25,3	25,0	24,9
Сопротивление магистрали ветви, ом	0,34	0,52	0,34	0,52
Общее сопротивление ветви, ом	25,74	25,8	25,34	25,42
Сила тока в магистрали ветви, а	12,01	12,0	12,6	12,5
Сила тока, а:				
в I группе	4,04	4,01	4,29	4,27
в II группе	4,0	4,03	4,2	4,32
в III группе	4,02	4,0	4,32	4,27
Сопротивление всей сети, ом		6,44		6,35
Сила тока на зажимах рубильника, а		48,5		50,5

Из таблицы видно, что расхождение расчетных и фактических показателей взрывной сети не превышало 4,5%.

Выпуск отбитой руды производился под обрушенными породами. Чтобы обеспечить максимальное извлечение руды при минимальном разубоживании ее пустыми породами, была составлена планограмма, в которой указывалась последовательность выпуска руды из дучек, количество руды, выпускаемой из дучки за один прием, а также наносились ориентировочные контуры опускания руды в зависимости от выдаваемых объемов.

Учет и контроль за выпуском руды систематически осуществлялся геолого-маркшейдерской службой рудника. В первую очередь руду выпускали из дучек, расположенных у лежачего бока, что позволило выдать на породный отвал более 50% пустых пород.

отбитых для увеличения угла падения рудного тела, и тем самым значительно снизить разубоживание руды.

Взорванная руда, поступающая через дучки на горизонт скреперования, доставлялась скреперными установками в вагонетки. Мощность скреперных установок 15—28 квт, емкость ковша 0,1—0,3 м³.

Массовый взрыв по своим результатам был вполне удовлетворительным, что подтверждается полученными технико-экономическими показателями:

- выход руды с 1 м скважины 6,4 м³;
- расход ВВ на первичное дробление 290 г/т;
- расход ВВ на вторичное дробление 540 г/т;
- выдано руды 83,6%;
- потери руды 16,4%;
- разубоживание 8,1%.

Производительность труда горнорабочих очистного забоя 6 м³/смену;

После массового взрыва выдано 64 тыс. т чистой руды и 6,2 тыс. т пустых пород. После того как из дучек пошла некондиционная руда, дальнейший выпуск был прекращен.

Вызоды

1. В условиях Кличкинского рудника необходимо применять в более широких масштабах отбойку руды глубокими скважинами. При этом мощные участки рудных тел с углом падения более 50° следует обрабатывать системой подэтажных штреков (ортов) с подрывкой пород лежащего бока, создавая искусственно угол падения рудного тела 70—75°.

Отработка блоков должна быть в следующем порядке:

- а) нарезка и подсечка блока;
- б) отбойка и полный выпуск камерных запасов;
- в) подрыв и выпуск пород лежащего бока;
- г) одновременное обрушение междублоковых и междуэтажных целиков (не менее чем двух блоков) на незаполненные камеры и выпуск руды под обрушенными породами.

2. При отбойке вязких монолитных руд с коэффициентом крепости $f = 12—16$ скважины необходимо располагать по сетке л. н. с. = 2,5 м при расстоянии между расходящимися концами скважин 3,0—3,5 м.

3. Размеры выпускных дучек необходимо увеличить до 2×2 м и уменьшить разрушение надортовых целиков при вторичном дроблении, так как основная часть негабаритов будет дробиться не в дучках, а в выработках скреперования.

4. В подземных условиях Кличкинского рудника целесообразно применение короткозамедленного взрывания, которое позволяет взрывать одновременно до 25 т ВВ и снизить сейсмическое воздействие взрыва.

Г. Г. Бондарев, М. Л. Цихоня, В. Д. Томилов, А. С. Калянов

ПРИМЕНЕНИЕ НОВОГО ВИДА ДЕРЕВЯННОЙ ШТАНГОВОЙ КРЕПИ

К числу наиболее трудоемких и трудномеханизируемых процессов разработки руд относятся крепежные работы, выполняемые в основном немеханизированной. Металлическая, бетонная и железобетонная крепь широкого распространения еще не получила.

Все это заставляет изыскивать и внедрять новые способы и материалы крепления подготовительно-нарезных и очистных выработок. Наиболее прогрессивным видом крепи, позволяющим полностью или частично механизировать крепежные работы, является штанговая крепь. Штанговая крепь, главным образом металлическая, получила широкое распространение в горной промышленности США, Канады, Западной Германии и в последние годы находит применение на многих отечественных предприятиях.

По данным отечественной и зарубежной практики, внедрение штанговой крепи привело к резкому сокращению числа несчастных случаев, к уменьшению сечения выработок, снижению разубоживания руды и расхода лесоматериалов и к уменьшению трудоемкости работ по креплению.

Кроме того, штанговая крепь позволяет расширить область применения эффективных систем разработки, в результате чего на ряде отечественных рудников удалось повысить производительность труда горнорабочих очистных забоев в 2—3 раза [1, 2].

Раньше использование штанговой крепи считалось возможным только при наличии крепких пород в один-два метра от кровли или боков выработок. В настоящее время для штанговой крепи наличие крепких пород не обязательно. Основным назначением штанговой крепи считается скрепление нескольких породных слоев, которые образуют своего рода составную балку. В ряде случаев получены хорошие результаты при креплении штангами выработок даже в слабоустойчивых породах [1—10].

Применение штанговой крепи в большинстве случаев технически возможно и экономически целесообразно, что подтверждается данными, приведенными в таблице [7].

Разница в стоимости крепления выработок обычной деревянной крепью и штангами составляет от 10 до 30 руб. на 1 м. Если к этому прибавить экономию от уменьшения сечения выработок, то общая экономия на 1 м выработки возрастет до 50 руб. [7, 11—13]. Еще большая экономия от применения штангового крепления взамен деревянного получена на очистных работах. В целом данный вид крепи дешевле различных конструкций деревянной крепи в 1,5—4 раза [13, 14].

В проекте отработки опытных блоков Усуглинского флюоритового рудника предусматривалась установка штанг для снижения разубоживания руды за счет отслоений и вывалов гидротермально измененных слабоустойчивых вмещающих пород.

Таблица

Сравнительные данные стоимости крепления выработок неполными дверными окладами и металлическими штангами

Рудники, шахты	Стоимость крепления 1 м выработки, руб.		Экономия на 1 м (с учетом уменьшения сечения выработки), руб.
	деревянными неполными дверными окладами	металлическими штангами	
Чорух-Дайронский*	31,1	10,5	Сечение снизилось с 7 до 5 м ² 28,1 18,5 43% от стоимости крепления деревом 16,0
Койташский*	34,7	6,6	
Салаирский*	32,3	13,8	
Дарасулский*	—	—	
Хрустальный*	30,0	14,0 (железобетонные)	22,8
Шахта Баянгол*	21,1	12,4	
Рудники комбината им. Фрунзе	38,0	13,0	От 13 до 25 13,30
Им. III Интернационала Северо-Уральские бокситовые рудники*	38,50	25,20	
Таштогольский*	12,8	7,2	8,5
Рудники комбината Дальолово	21,5	7,5	15,0
	131	116,7	От 26,4 до 37,5

Первоначально намечалась установка металлических штанг с клиновым замком, но в процессе опытных работ был осуществлен переход на комбинированные деревянно-металлические штанги (рис. 1).

Основные причины отказа от металлических штанг — отсутствие металла и высокая себестоимость их изготовления в рудничной мастерской. В среднем стоимость изготовления одного комплекта штанговой крепи, включая стоимость материала, составляет 3 руб.

Основное тело штанги состоит из отрезка древесины лиственничной чащобы, растущей в Забайкалье на северных склонах гор, длиной 1,5—2 м и диаметром 37—40 мм. Установлено, что древесина чащобы качественно отличается от древесины дерева большого диаметра: более прочна, меньше подвергается гниению, не имеет свилеватости, большой конусности (уменьшение диаметра на длину 2 м не превышает 1—3 мм) и сучьев в нижней части дерева. На рис. 2, 3, 4 представлены образцы лиственничной чащобы диаметром 40—46 мм в возрасте 23—26 лет, подтверждающие высокую плотность, прямолинейность и сплошность волокон древесины.

Заготовка штанг производилась из нижней части чащобника. Из одного дерева получалось 2—3 штанги. Заготовленные штанги очищались от коры и сушились до воздушносухого состояния.

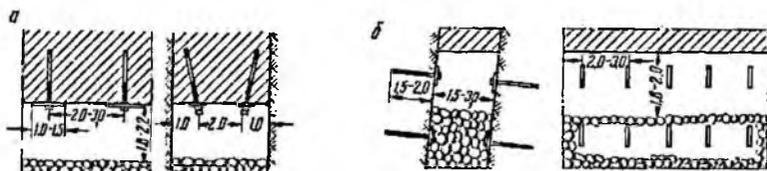
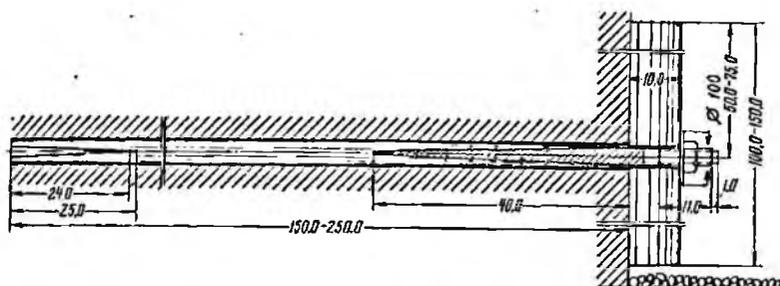


Рис. 1. Комбинированная деревянно-металлическая штанга:
 а — установка штанг в подсечной траншее; б — схема установки деревянно-металлических штанг для поддержания боков очистного пространства

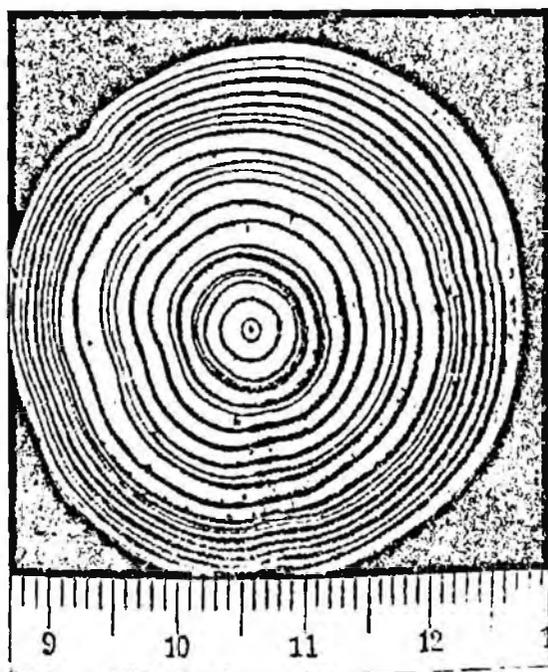


Рис. 2. Поперечный разрез лиственничной чащобы в возрасте 23 лет (увеличено в 1,7 раза)

Затем на одном из ее концов прорезалась щель длиной 250 мм для деревянного клина. Клинья длиной 200—240 мм изготовлялись из той же древесины, что и штанги, или из сухой березы.

Штанги устанавливались в следующем порядке: в щель вводился клин, после чего штанга вставлялась в шпур и забивалась



Рис. 3. Косой срез под углом 30° лиственничной чашобы в возрасте 26 лет

кувалдой или перфоратором с таким расчетом, чтобы клин полностью вошел в тело штанги. Затем в нее забивался металлический штырь диаметром 25—30 мм и длиной 400—600 мм. Конец штыря имел меньшее сечение и выполнялся без резьбы, чтобы предохра-

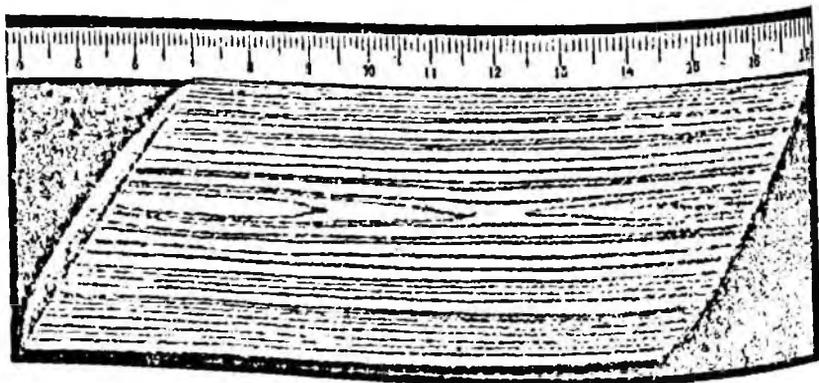


Рис. 4. Продольный разрез лиственничной чашобы

нить ее от смятия в момент забивки. Забивка штыря осуществлялась с помощью специального забивного патрона. В вертикальные скважины штырь забивался телескопным, а в горизонтальные — ручным перфоратором с пневмоподдержки. На выступающую часть штыря навешивался облоп (однорез) толщиной 12—15 см и длиной 1—1,5 м, устанавливалась металлическая шайба разме-

рами $100 \times 100 \times 10$ мм и завинчивалась гайка. Гайка плотно прижимала обapol к стенке или кровле выработки.

В процессе проведения опытных работ было выявлено, что штанговая крепь работает надежно даже в недостаточно устойчивых породах с коэффициентом крепости 4—8.

В результате испытаний штанг на выдергивание рычажным динамометром и гидравлическим прибором ПА-3 было установлено, что наилучшие результаты достигаются при размере клина $2 \times 28 \times (35 \div 40) \times 240$ мм.

При длине штанг от 1,5 до 2,5 м и диаметре от 38 до 42 мм скольжение штанги начиналось при нагрузках от 4 до 8 т.

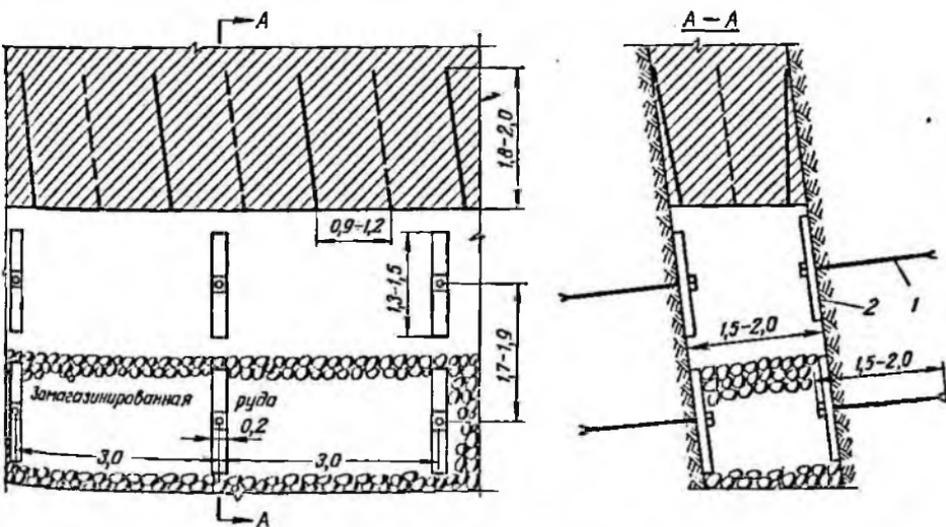


Рис. 5. Крепление очистного пространства комбинированными штангами при системе с магазинированием руды:
1 — штанга; 2 — обapol

После забивки в штангу металлического штыря нагрузки, при которых происходило их выдергивание, колебались от 7 до 16 т. Разрыва тела штанг зафиксировано не было.

За девять месяцев не было зарегистрировано ни одного случая нарушения кровли и боков, закрепленных комбинированными штангами, несмотря на то, что в блоках постоянно производились буровзрывные работы.

Так, в блоке № 10-б комбинированными штангами с навеской на них обapolов была закреплена слабоустойчивая кровля подсечной траншеи, из которой производилось обруивание блока глубокими вертикальными скважинами. Штанги в блоке устанавливались по сетке $1,5 \times 1,5$ м и 2×2 м.

В блоке № 11 комбинированными штангами крепились бока очистного пространства на участках со слабоустойчивыми вмещающими породами (рис. 5).

Всего на руднике в период проведения опытных работ было установлено 1200 штанг, в том числе 52 испытывались на выдергивание без штырей, 80 штанг с металлическими штырями.

Десять штанг были испытаны на саморасклинивание от рабухания древесины под действием влаги через 7—10 дней после установки. Нагрузка, при которой происходило скольжение штанг высушенных до воздушносухого состояния и плотно забитых в шпур, колебалась от 3 до 5,2 т.

Для контроля за работой деревянно-металлической штанговой крепи применялись резиновые динамометры. Динамометр представлял собой резиновую шайбу с внешним диаметром 100 мм и внутренним 40 мм, установленную между двумя металлическими шайбами на каждой десятой штанге. При возрастании нагрузки диаметр резинового диска увеличивался. Увеличение диаметра предварительно было протарировано по прилагаемым нагрузкам в тоннах. Специальным измерителем определялась нагруженность штанг, которая в блоке № 10-б в течение девяти месяцев колебалась от 2,5 до 6 т.

Деревянные штанги, применяемые в настоящее время на других рудниках, обычно изготавливаются из брусков сечением 50×50 или 70×70 мм путем токарной обработки с доведением до диаметра 35—50 мм.

Однако изготовленная таким образом деревянная штанговая крепь на отечественных и зарубежных предприятиях широкого распространения не получила из-за низкой прочности штанг.

Наиболее слабым узлом такой деревянной штанговой крепи является задняя головка сечением 50×50 или 70×70 мм, которая при расклинивании штанг обычно скалывается, а специальные зажимные устройства приводят к смятию тела штанги и ослаблению ее сопротивления на разрыв. Кроме того, деревянные штанги с головкой невозможно применять в очистных блоках, потому что они обламываются при выпуске замагазинированной руды или во время взрывных работ.

Указанные недостатки отсутствуют у предложенной и испытанной на руднике «Усугли» комбинированной штанги.

Стоимость одной штанги, изготовленной из деревянных брусков на токарном станке на предприятиях Забайкалья, составляет 32 коп. [11], а стоимость одной штанги из чащобы не превышает 4—5 коп., т. е. в пять-шесть раз дешевле. Один человек за смену заготавливает до 100 штанг.

Предложенная конструкция позволяет надежно устанавливать штангу под обвал, который закрепляется посредством металлического штыря с гайкой. Штанги такого типа можно устанавливать в тех же условиях, что и металлические.

При расчетах штанговой крепи для условий монолитных, трещиноватых и сложных скальных пород большинство авторов принимают гипотезу свода [7], хотя она и не лишена недостатков. После очередного подвигания горной выработки на длину уходя

породы за пределами сечения выработки начинают деформироваться, образуя своеобразный свод давления. Если при этом не установить крепь, деформация продолжится вплоть до обрушения.

При штанговом креплении породы стягиваются штангами, следовательно, их поведение в некоторой степени соответствует работе предварительно напряженной арматуры в железобетонных конструкциях. Таким образом, очень важно, чтобы каждая штанга не только обеспечивала надлежащее уплотнение пород, но и была расположена в направлении, отвечающем геологическим условиям. Как предварительное напряжение арматуры в железобетоне осуществляется до восприятия нагрузки, так и породы должны быть стянуты штанговой крепью до того, как разовьется давление. Вместе со штангами окружающие выработку породы образуют защитный слой, толщина которого зависит от длины штанг.

Расстояние между штангами выбирается в зависимости от их длины и диаметра.

Расчет деревянных штанг производится на разрыв и на срез. Так, листовая штанга из чащобы диаметром 38 мм разрушается вдоль волокон при нагрузке $3,14 \cdot 1,9^2 \cdot 2000 = 22\,600$ кг, где 2000 — предел прочности на растяжение вдоль волокон для листоватой чащобы в воздушносухом состоянии, кг/см².

При объемном весе флюоритовых руд $2,8$ т/м³ одна штанга диаметром 38 мм может выдержать предельную нагрузку вывала $22,6 : 2,8 = 8$ м³ флюоритовой руды или $22,6 : 2,1 = 10,7$ м³ породы (при объемном весе ее $2,1$ т/м³).

При мощности защитного слоя в $1,5$ м площадь, приходящаяся на одну штангу с учетом запаса прочности, должна быть не более

$$\frac{22,6}{2,1 \cdot 1,5 \cdot 2} = 3,6 \text{ м}^2,$$

где $2,1$ — объемный вес породы, т/м³;

$22,6$ — предельное сопротивление штанги на разрыв, т;

$1,5$ — толщина защитного слоя, м;

2 — запас прочности штанги.

Необходимо заметить, что расчетные параметры по количеству устанавливаемых штанг на единицу площади в каждом конкретном случае должны корректироваться в зависимости от горно-геологических условий и физико-механических свойств пород.

Практика применения штанговой крепи на руднике «Усугли» показала, что деревянно-металлическая штанговая крепь позволяет достаточно надежно удерживать слабоустойчивые породы от обрушения и значительно экономичнее металлической. Средняя стоимость изготовления и установки одной металлической штанги равна $3,5$ руб., а деревянно-металлической — $1,21$ руб., т. е. дешевле на $2,29$ руб.

Обычно при системе с магазинированием после выпуска руды штанги невозможно извлечь для повторного использования.

Поэтому весьма важно, чтобы применяемые штанги, наряду с надежностью закрепления, имели невысокую стоимость. Этим требованиям рекомендуемая и испытанная деревянно-металлическая крепь отвечает полностью.

В Забайкалье и других районах Сибири имеются крупные массивы лиственничного щасобинника, за счет которых может быть обеспечен дешевым и высококачественным материалом для штангового крепления ряд горнорудных предприятий.

Применение комбинированной штанговой крепи предлагаемой конструкции значительно расширит область применения весьма эффективной и высокопроизводительной системы разработки с магазинированием руды в недостаточно устойчивых породах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семевский В. Н. Штанговая крепь. Металлургиздат, 1960.
2. Семевский В. Н. Штанговая крепь на рудниках Канады. «Горный журнал», 1957, № 5.
3. Рафленко Д. И. Анализ систем разработки с магазинированием и штанговой крепью. «Горный журнал», 1957, № 5.
4. Зурабишвили И. И., Хвичиа С. А. Применение штанговой крепи на Чнатурских рудниках. «Горный журнал», 1962, № 5.
5. Цагараев М. Г., Хумуров С. Д., Тедяев Л. К. Применение системы разработки с магазинированием руды в неустойчивых породах. «Горный журнал», 1961, № 9.
6. Волшеский В. М., Панчешников М. Е. Штанговая крепь на шахтах комбината Сланцы. «Изв. вузов, Горный журнал», 1962, № 5.
7. Применение штангового крепления на рудниках Союза ССР. ГОСИНТИ. М., 1959.
8. Болтовое крепление кровли. ОБТИ, Главзолото. «Глюкауф», 1955, № 9/10.
9. Болтовое крепление кровли. "Mining Journal" ноябрь, 1955, № 6274
10. Болтовое крепление. Журнал "Canadian Mining and Metallurgical Bulletin", 1955, № 521-522.
11. Гужевников А. Е. Применение болтовой крепи на рудниках Забайкалья. Бюлл. ЦИИИЦветмет, 1957, № 161/93.
12. Штанговое крепление горных выработок на предприятиях Магаданского совнархоза (временная инструкция). ВНИИ-1, 1957.
13. Стоимость штангового крепления (опыт 30 рудников). "Mining Congress Journal", 1956, № 4.
14. Семишев К. П., Тодрия А. И. Системы разработки и штанговое крепление на Дарасунском руднике. Metallurgizdat, ОТИ ЦНИГРИ, 1958.

Г. Г. Бондарев, В. Д. Томилов, М. Л. Цихоня, А. С. Калянов

ПОВЫШЕНИЕ ВЫХОДА КРУПНОКУСКОВОГО ФЛЮОРИТА НА УСУГЛИНСКОМ РУДНИКЕ

Основная масса добываемого в Советском Союзе и за рубежом флюорита используется черной металлургией в качестве флюса. Применение находит как брикетированный флюоритовый концентрат, так и штучной флюорит (+25 мм). Из-за низкого качества

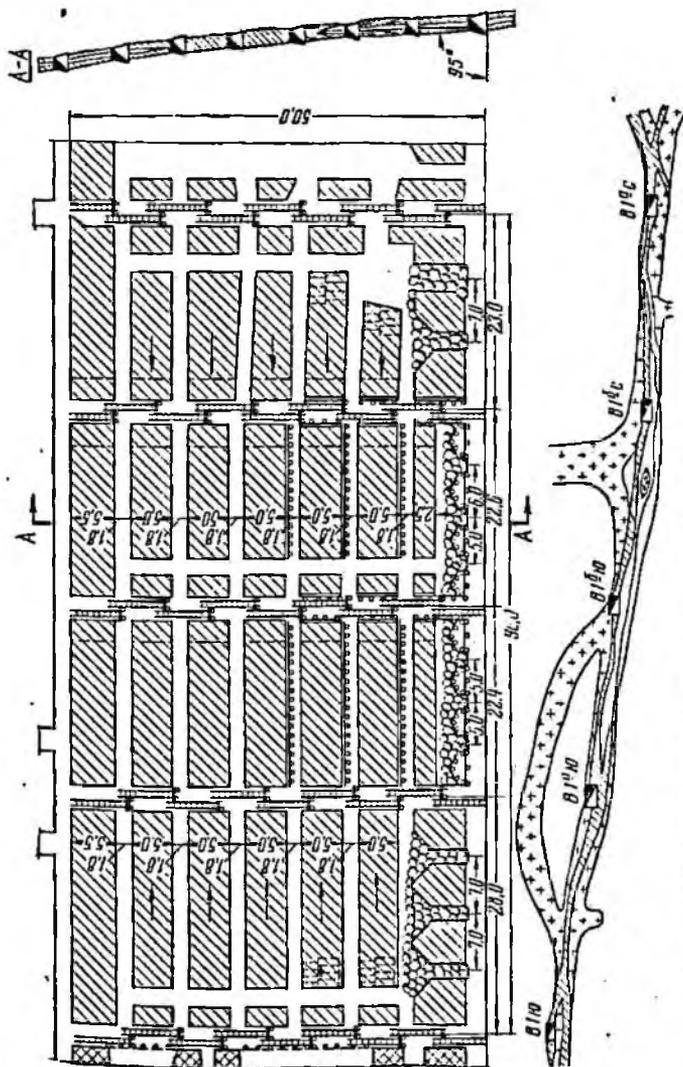


Рис. 1. Система разработки подэтажными штреками (рудник «Абагайтуй»)

брикетированных флюсов, ухудшающих показатели плавок, за последние годы на металлургических заводах применяют штуфной флюорит [1—8]. Потребность в этом наиболее качественном флюсе из года в год возрастает.

По своим физико-механическим свойствам флюорит является весьма хрупким минералом, склонным к переизмельчению под воздействием буровзрывных работ, при выпуске и транспортировке руды. Переизмельчение флюорита при добыче снижает ценность добываемой руды из-за уменьшения выхода наиболее ценных для металлургии крупнокусковых фракций.

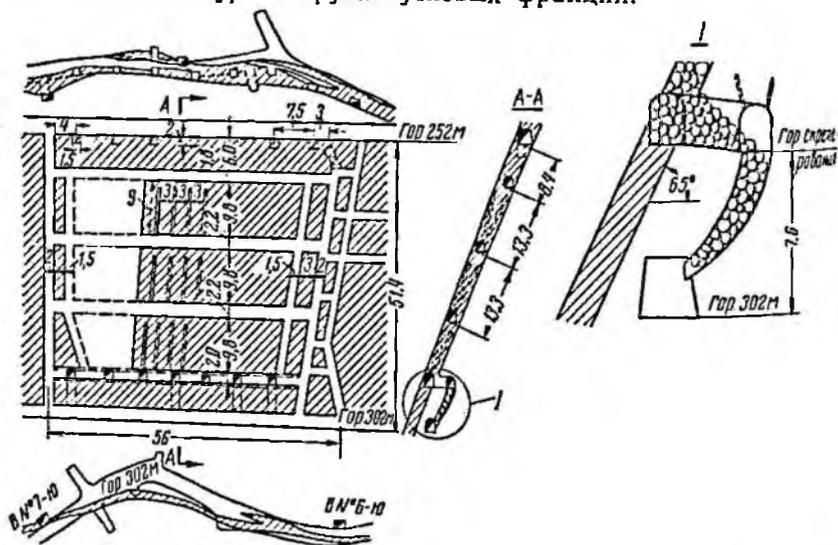


Рис. 2. Система разработки подэтажными штреками с отбойкой руды глыбокими скважинами (рудник «Калангуй»)

Поэтому усовершенствование технологии разработки флюоритовых месторождений, обеспечивающее получение максимального выхода крупнокусковых фракций, имеет большое практическое значение.

Известно, что применяемые на флюоритовых рудниках системы разработки весьма трудоемки, малоэффективны и не всегда соответствуют горногеологическим условиям. Даже такие высокопроизводительные системы разработки, как подэтажные штреки с магазинированием руды, применяются в вариантах с недопустимо большим объемом подготовительных и нарезных работ (от 30 до 60%), за счет чего резко снижается производительность труда и повышается себестоимость добычи. Так, на рудниках «Абагайтуй» и «Калангуй» в Забайкалье при этих системах производительность труда горнорабочего очистного забоя составляет 0,62—1,6 м³/смену, а себестоимость добычи 1 т руды изменяется от 9,15 до 25,75 руб. (рис. 1, 2, 3, 4).

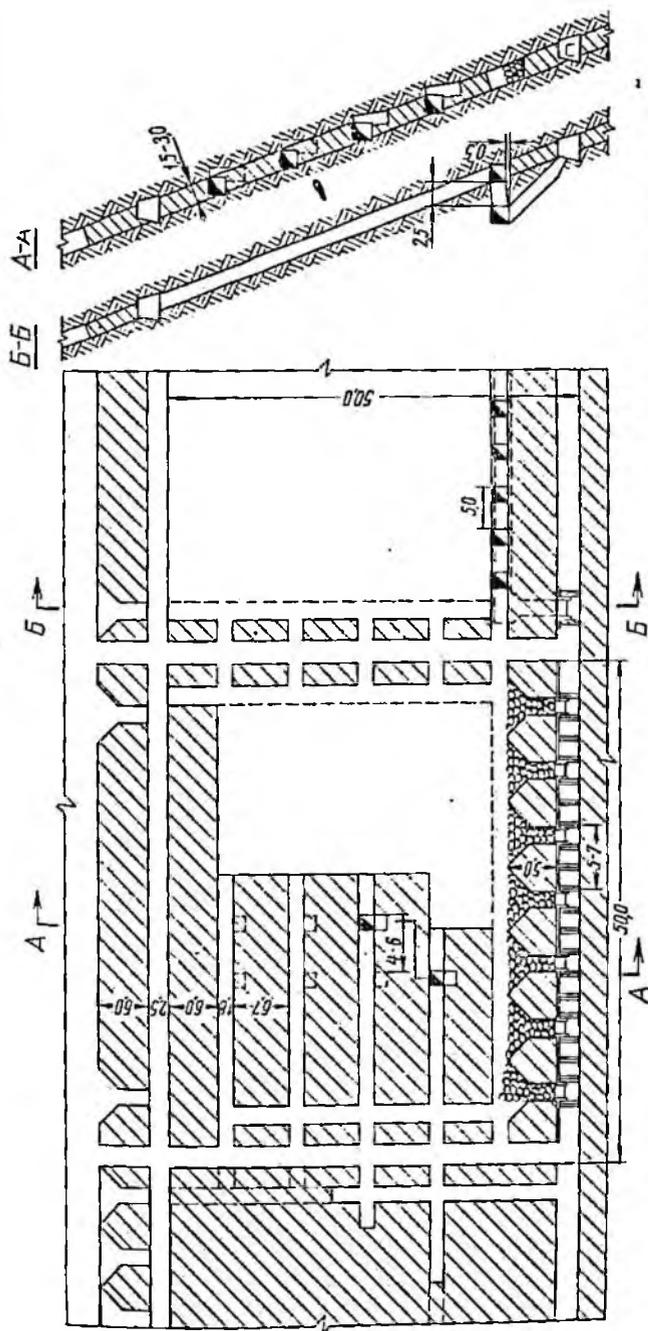


Рис. 3. Система разработки подэтажными штреками с отбойкой минными зарядами (рудник «Калангуб»)

Основные параметры систем разработки в пределах блока

Наименование	Потери, %	Соотношение добычи в пределах блока по видам работ, %
Подготовительные и нарезные работы	—	31,0
Целики	40	15,0
Очистные работы	3	44,0
Потери	—	10,0
Всего по блоку	10,0	100

В таблице не учтены нарезные работы с проходкой по пустым породам, которые составят:

скреперный штрек — 50 м
дучки — 17,5 м

67,5 м

или 244 м³, или 6,15% от блокового запаса.

Примечания: 1. Расход материалов на 1 м³ рудной массы: 0,012 кг ВВ, 0,0003 м³ леса крепежного; 0,15 кг стали буровой; 45 г твердых сплавов.

2. Разубоживание руды 18%.

3. Потери 10%.

4. Выход руды на 1 м³ горной массы 50,5%.

Основные параметры систем разработки в пределах блока приведены в табл. 1.

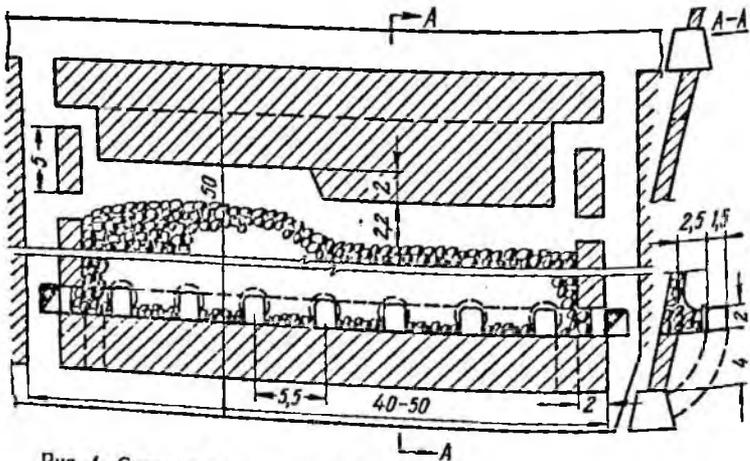


Рис. 4. Система с магазинированием и выпуском руды на скреперный штрек (рудники «Калангуй» и «Абагайтуй»)

Основные параметры системы разработки подэтажными штреками с отбойкой минными зарядами (рудник «Калангуй») приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные параметры систем разработки

Наименование	Объем, м ³	Потери		Соотношение добычи по видам работы		
		%	м ³	м ³	т	%
Подготовительные и нарезные работы	1340	—	—	1340	3750	39,96
Целики	900	36	325	575	1610	17,00
Очистные работы	1500	3	45	1455	4100	43,04
Всего по блоку	3740	10	360	3380	9460	100

Примечания: 1. Размеры минных колодцев: глубина 2 м, длина 1,5 м, ширина 1 м.

2. Поперечное сечение подэтажных штреков 2,7 м².

3. Расход материалов на 1 м³ рудной массы: ВВ 0,98 кг, леса крепежного 0,0003 м³, стали буровой 0,06 кг, твердых сплавов 2,8 г.

4. Разубоживание 17%.

5. Потери 10%.

6. Расход руды на 1 м³ горной массы 50,9%.

7. Удельный вес применяемой системы в общем объеме добычи 70%.

Применяемые системы разработки отличаются большими потерями (до 15—25%) и разубоживанием (до 15—20%).

При сортировке переизмельченной рудной массы на выборку флюорита и породы затрачивается немеханизированный труд. Выход штучного флюорита при сортировке (обычно III сорта) не превышает 7—12% от общего объема рудной массы, а порода отсортировывается не более чем на 2—3%. Из оставшейся рудной массы в процессе обогащения на отсадочных машинах на рудниках «Калангуй» и «Абагайтуй» частично извлекается гравийный плавиковый шпат, также имеющий низкое качество вследствие высокой степени засоренности его породой. Отвалы после такой переработки по существу представлены кондиционной рудой с содержанием до 32% флюорита и подлежат дальнейшей переработке.

Основными причинами переизмельчения флюорита в процессе добычи являются: нерациональные параметры существующих способов отбойки руды минными зарядами и глубокими скважинами при малых мощностях рудных тел, скреперная доставка руды на длину блока, перепуск по рудоспускам на высоту нескольких этажей и значительный объем подготовительно-нарезных работ.

В 1960—1962 гг. Ирриредметом проведена работа по изысканию рациональных систем разработки Усуглинского флюоритового месторождения.

В процессе исследования было испытано шесть вариантов систем разработки с магазинированием руды при различных способах отбойки и один вариант этажно-камерной системы. Себестоимость добычи рудной массы по прямым затратам

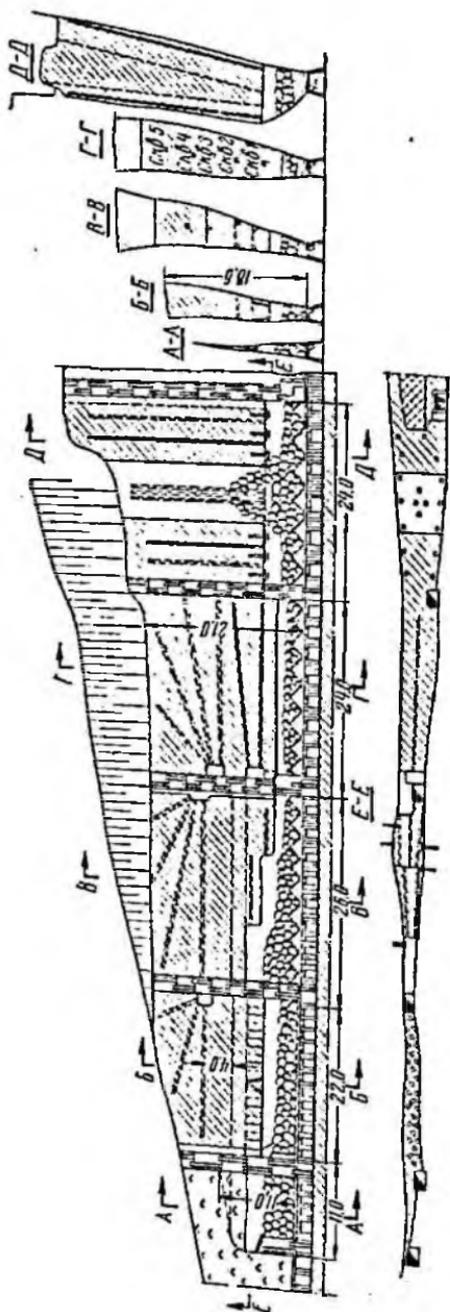


Рис. 5. Опытный участок на руднике «Усугли»

изменялась в пределах 1,98—3,58 руб/т. Один из опытных участков приведен на рис. 5.

Опытные работы показали явную целесообразность применения указанных систем разработки, которые (при определенных параметрах буровзрывных работ) наряду со значительным снижением себестоимости добычи руды обеспечили достаточную полноту выемки, низкое разубоживание и, что особенно важно, высокий процент выхода штучных фракций руды (от 40 до 80%).

Технико-экономические расчеты показали, что перевод рудника на рекомендуемые системы разработки позволит добывать, перерабатывать руду значительно дешевле проектной себестоимости (на каждой тонне руды при добыче и переработке обеспечивается экономия в 9,5 руб.).

При отработке опытных блоков, наряду с определением потерь и разубоживания и выявлением рациональных параметров систем разработки, изучалось влияние основных производственных процессов на степень дробления флюоритовой руды. В первую очередь изучались различные схемы буровзрывных работ. Для получения сравнительных данных в аналогичных горногеологических

условиях подвергались изменению: л. н. с., расстояние между шпурами и скважинами, конструкция зарядов и тип ВВ.

Направление шпуров и скважин менялось от горизонтальных до вертикальных, диаметр от 32—46 до 65—110 мм, длина от 1,5—2 до 20—25 м. После взрыва определенная часть отбитой рудной массы подвергалась ситовому анализу, в результате чего определялся ее гранулометрический состав.

Лучшими параметрами буровзрывных работ считались такие, при которых обеспечивался максимальный отрыв рудной массы при минимальном подрыве боковых пород во время взрыва, максимальный выход крупнокусковой руды (+25 мм) и незначительный выход негабарита.

Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Выход товарного штучного флюорита в зависимости от способов отбойки

Способ отбойки	Мощность жилы, м	Выход штучной руды, %	В том числе	
			выход товарного флюорита, %	выход пустой породы, %
Вертикальные шпуры . .	0,7—2,0	38,7	26,3	12,4
	2,0—4,0	53,6	34,3	19,3
Горизонтальные шпуры .	0,7—2,0	44,5	34,3	10,2
	2,0—4,0	58,0	39,5	18,5
Вертикальные скважины $d = 105+110$ мм*	3—6	89,3	72,0	17,3
Горизонтальные скважины $d = 105+110$ мм*	3—6	88,4	61,2	27,2
Горизонтальные скважины $d = 65$ мм*	3—6	77,5	70,3	7,2
Проходка выработок (штолен и восстающих)	—	12,39	5,64	6,75

* Отбойка скважин рассредоточенными зарядами низкобризантных ВВ.

Отбойка горизонтальными шпурами, по сравнению с вертикальными, при различной мощности жилы характеризовалась увеличением выхода штучной руды на 4,4—5,8%.

Выход штучной руды возрастал с увеличением л. н. с. и уменьшением удельного расхода ВВ. Так, для жил с выемочной мощностью от 0,7 до 2,5 м при отбойке руды мелкошпуровым способом максимальный выход штучных фракций наблюдался при отношении л. н. с. к диаметру шпура от 18 до 26, при удельном расходе ВВ на 1 м³ отбиваемой руды от 0,8 до 0,45 кг. Для жил с выемочной мощностью от 2,5 до 4—6 м при отбойке глубокими скважинами с рассредоточенной конструкцией зарядов ВВ максимальный выход штучных фракций наблюдался при отношении л. н. с. к диаметру скважины от 28—30 до 40—45 и при расходе ВВ от 0,33 до 0,139 кг/м³.

Эти данные были подтверждены при валовой переработке рудной массы, когда выход штуфного флюорита колебался от 31 до 66,8%.

В результате дробления руды при движении ее по магазину во время погрузки в вагонетки и откатке выход штуфных руд снижается в среднем на 11,3%; при перепуске по очистному пространству на высоту 1 м — на 0,083%.

Свободное падение руды по рудоспуску с высоты 50 м уменьшает выход крупных фракций породы в 2,5 раза, а флюорита в 3,63 раза.

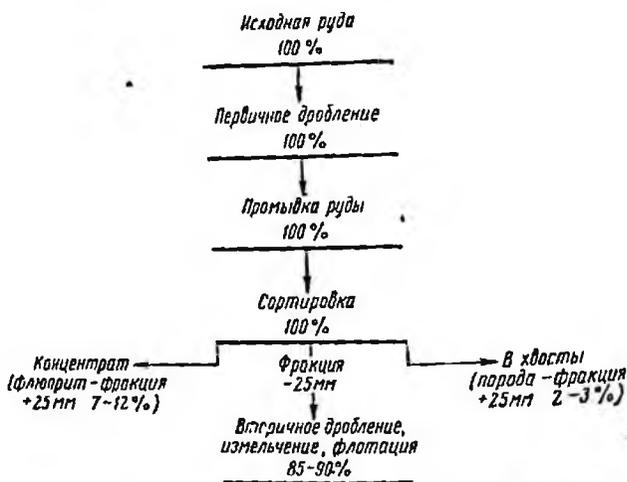


Рис. 6. Технологическая схема переработки флюоритовых руд на рудниках «Калангуй» и «Усугли» (существующая)

Выход штуфной руды при скреперовании на расстоянии 20 м (на половину длины блока) уменьшается в 2,3 раза, в том числе породы в 2,07 раза, а флюорита в 2,55 раза.

Особенно низкий выход крупных фракций (не более 12%) получается при проходке выработок, что доказывает недопустимость применения на флюоритовых рудниках систем разработки с высоким удельным весом подготовительно-нарезных работ.

Кроме того, на выход крупных фракций флюорита значительное влияние оказывает принятая схема переработки руды на обогащательной фабрике. По существующей в настоящее время схеме переработки руд Калангуйского и Абагайтуйского месторождений и рекомендуемой проектным заданием для Усуглинского месторождения (рис. 6) вся руда поступает на первичное дробление, а затем на промывку и сортировку. При этом, как уже описывалось, выход товарного штуфного флюорита не превышает 7—12%.

Авторами статьи предложена и испытана новая схема переработки руд Усуглинского месторождения (рис. 7), которая пре-

дусматривает вначале промывку и сортировку и только после этого первичное дробление. Проверка схемы показала, что выход крупнокускового флюорита возрос до 35—60%, а породы— до 20—30% (в зависимости от содержания крупных фракций в исходной руде). Согласно проведенным расчетам, при отсортировке только 30% штучного флюорита себестоимость переработки 1 т руды снижается на 3,27 руб.

Предложенная схема может быть рекомендована для применения на других предприятиях, перерабатывающих мономинеральные флюоритовые руды.

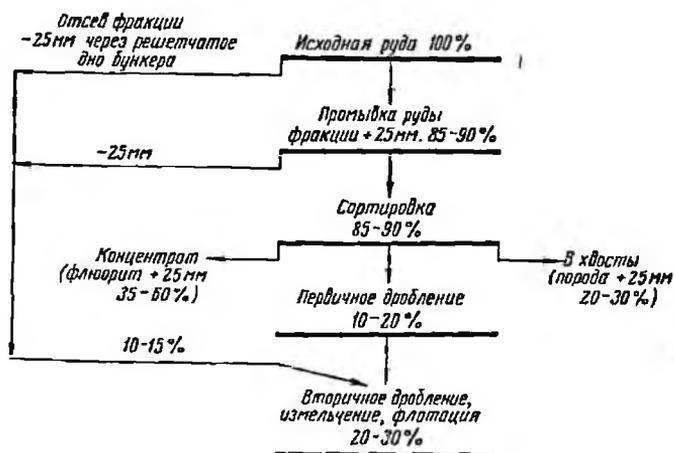


Рис. 7. Предлагаемая технологическая схема переработки флюоритовых руд

На основании изложенного дальнейшее усовершенствование технологии добычи и переработки мономинеральных флюоритовых руд должно производиться в следующих направлениях:

1. При наличии благоприятных горногеологических условий целесообразно широко применять системы разработки с минимальным объемом подготовительно-нарезных работ, такие как с магазинированием руды и этажно-камерная и т. п.

2. Отбойку руды следует производить низкобрызгантными ВВ зарядами рассредоточенной конструкции. В каждом отдельном случае параметры буровзрывных работ должны быть нормализованы и паспортизованы.

3. Из технологической цепи должны быть исключены перепуски руды по рудоспускам и скреперная доставка.

4. Первичное дробление руды следует производить после рудо-сортировки и выборки штучного флюорита.

5. Оплата труда горнорабочих очистных забоев должна быть поставлена в зависимости от выхода крупных фракций руды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кульберг А. Действие плавикового шпата на основной мартовский шлак. Реферат статьи А. Шверина, помещенный в журнале «Домез», 1934, № 11—12.
2. Кандыба М. И., Козин Г. И. Увеличение выхода кусковых руд одна из важнейших задач горнорудных предприятий. «Горный журнал», 1956, № 1.
3. Лаврович Н. С. Плавиковый шпат. Госгеолтехиздат, 1956.
4. Лесков А. Пути увеличения производства стали до 250 млн. тонн в год. «Плановое хозяйство», 1962, № 2.
5. Пантеев Е. П. Термическое изучение плавикового шпата союзных месторождений. ИПМ, 1934.
6. Прейскурант оптовых цен на руды и флюсы черной металлургии. Металлургиздат, 1949.
7. Сафронов Г. Ф. За отличный коэффициент использования объема домен. Metallurgizdat, 1957.
8. Pratzka-Günter. Vorschlag einer Methodik zur Festlegung von Industriekonditionen für mineralische Rohstoffe. „Bergbautechnik“, 1963, № 3.

Ю. М. Ведяев, Г. Т. Тимошенко

О ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗРУШЕНИИ МАССИВА ГОРНЫХ ПОРОД

Применение высокочастотных и сверхвысокочастотных электромагнитных полей для нагрева горных пород позволяет осуществить новые методы термического разрушения массива горных пород.

В частности, определенный интерес представляет случай, когда тепловое поле создается в глубине массива на некотором расстоянии от обнаженной поверхности. Это может быть достигнуто, например, фокусировкой пучков электромагнитных волн от нескольких излучателей. В этом случае энергия будет трансформироваться в тепло в пределах небольшой шаровой зоны, диаметр которой можно принять равным диаметру единичного пучка волны излучателя, а температуру зоны считать постоянной по всему ее объему, пренебрегая потерями за счет теплопроводности.

Рассчитаем основные параметры процесса разрушения, полагая, что порода ведет себя как хрупкое упругое тело с постоянными тепломеханическими характеристиками. Определим напряжения, возникающие вокруг нагретой шаровой зоны, для чего воспользуемся решением теории упругости для случая сферического включения радиуса a , нагретого до постоянной температуры T и находящегося в полубесконечной изотропной среде на расстоянии c от свободной поверхности S [1]. Компоненты термоупругих напряжений (рис. 1) будут равны:

$$\sigma_{zz} = K \left[\frac{1}{R_1^3} - \frac{3(z-c)^2}{R_1^5} - \frac{1}{R_2^3} + \frac{3(z+c)^2}{R_2^5} - \frac{18z(z+c)}{R_2^5} + \frac{30z(z+c)^3}{R_2^7} \right], \quad (1)$$

$$\sigma_{rz} = 3Kr \left[\frac{10z(z+c)^2}{R_2^7} - \frac{3(z+c)}{R_2^5} - \frac{z-c}{R_1^5} \right], \quad (2)$$

$$\sigma_{\varphi\varphi} = K \left[\frac{1}{R_1^3} + \frac{3-8\mu}{R_2^3} + \frac{12\mu(z+c)^2}{R_2^5} - \frac{6z(z+c)}{R_2^5} \right], \quad (3)$$

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\varphi\varphi} - 3Kr^2 \left[\frac{1}{R_1^5} + \frac{3-4\mu}{R_2^5} - \frac{10z(z+c)}{R_2^7} \right], \quad (4)$$

$$\sigma_{r\varphi} = \sigma_{\varphi r} = 0, \quad (5)$$

где

$$K = \frac{E\alpha Ta^3}{3(1-\mu)};$$

$$R_1 = [x^2 + y^2 + (z-c)^2]^{\frac{1}{2}};$$

$$R_2 = [x^2 + y^2 + (z+c)^2]^{\frac{1}{2}};$$

E — модуль упругости;

α — коэффициент линейного расширения;

μ — коэффициент Пуассона;

a — радиус сферы.

Данные выражения справедливы для определения компонентов напряжения в точках, лежащих вне радиуса нагретой сферы, и при $c \geq a$. Предельным вариантом является касание контура сферы свободной поверхности S .

Главные напряжения σ_1 и σ_2 , максимальные касательные напряжения τ_{\max} и параметры изоклин α определяются известными из теории упругости формулами:

$$\sigma_{1,2} = \frac{\sigma_x - \sigma_y}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\sigma_x - \sigma_y}{2}\right)^2 + \tau^2}, \quad (6)$$

$$\tau_{\max} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_y - \sigma_x}{2}\right)^2 + \tau^2}, \quad (7)$$

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{2\tau}{\sigma_y - \sigma_x}. \quad (8)$$

Для предварительного анализа напряженного состояния были вычислены значения главных растягивающих напряжений в плоскости hoz . Вычисление произведено по формулам (1), (2) и (4)

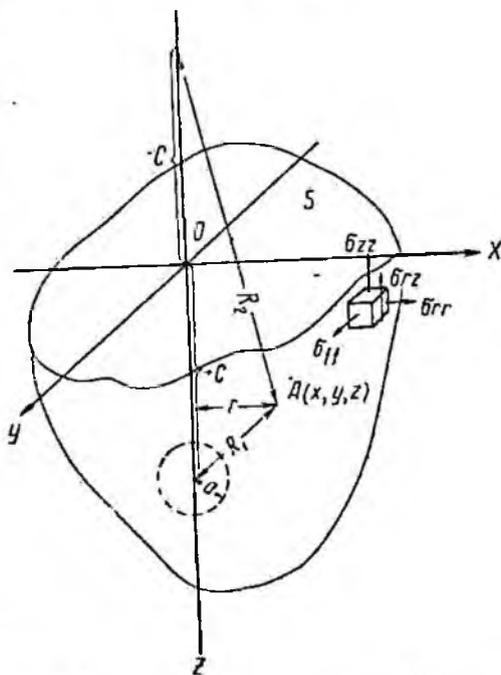


Рис. 1. Схема к расчету напряжений в массиве горных пород

для компонентов σ_{zz} , σ_{rz} , σ_{rr} , соответствующих компонентам σ_x , σ_y , определяемым выражениями (6), (7), (8), по которым и находились главные растягивающие напряжения. Расчет напряжений не приводится из-за его громоздкости, конечные же результаты представлены графиком изолиний главных растягивающих напряжений, отнесенных к постоянному множителю K (рис. 2). При построении графика принято, что центр шара лежит в точке с координатами $z=1$, $r=0$. Очевидно, что если все линейные измерения вести относительно расстояния c , которое принято за 1, то график представляет собой общую картину распределения напряжений вне зависимости от выбранного масштаба измерения остальных единиц.

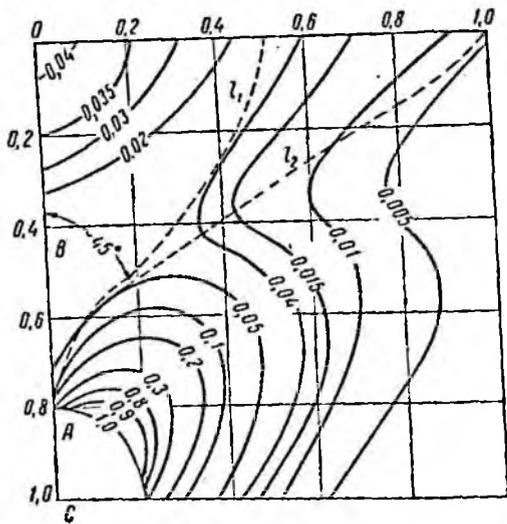


Рис. 2. Распределение изолиний главных растягивающих напряжений

напряжений проявляется в области A , наименьшая — в области B , расположенной между сферой и началом координат. Нагретая шаровая зона испытывает напряжения всестороннего сжатия, переходящие на границе зоны в напряжения растяжения.

Из отмеченных особенностей распределения напряжений можно сделать заключение, что наиболее вероятно развитие первоначальных трещин в области A , где градиент напряжений достигает максимальных значений. Трещины должны развиваться по изостатам, начинающимся в области A , и доходить до изолиний, для которых значения напряжений меньше предела прочности породы на разрыв σ_p . Точное определение траектории трещин, а следовательно, и профиля воронки затруднительно и требует специального изучения. Можно предполагать, что траектория трещин определится семейством точек с максимальным градиентом напряжений (линия l_1) и радиус воронки для этого случая будет равен приблизительно 0,5 c .

В дальнейшем для удобства предварительных расчетов, учитывая преимущественное развитие трещин под углом 45° к оси z , мы примем, что воронка выкола представляет собой конус, угол при вершине которого равен 90° , а сама вершина располагается в начале координат. Траектория трещин, образующих такой конус, показана пунктирной линией l_2 на рис. 1. Радиус основания конуса в этом случае будет равен c , т. е. глубине размещения нагретой шаровой зоны.

Условием выкола конуса будет являться равенство предела прочности породы напряжениям, возникающим на свободной поверхности массива в месте выхода трещины. Очевидно, что эти напряжения будут связаны с напряжениями в начале координат, которые могут быть найдены из формулы (4) при подстановке в нее $z=0$ и $c=0$:

$$|\sigma_{rr}|_{z=0} = \frac{4}{3} \cdot \frac{E\alpha T(1+\mu)}{1-\mu} \left(\frac{a}{c}\right)^3 \quad (9)$$

Эти напряжения по своему числовому значению совпадают с напряжениями $\sigma_{\varphi\varphi}$ для данной точки, а также равны главному растягивающему напряжению. Тогда условие выкола воронки запишется в следующем виде:

$$\sigma_p = F \cdot \frac{4}{3} \frac{E\alpha T(1+\mu)}{1-\mu} \left(\frac{a}{c}\right)^3 \quad (10)$$

где F — коэффициент пропорциональности.

Формула (10) дает возможность определить температуру T_p и энергоемкость W выкола конуса.

Температура выкола равна

$$T_p = \frac{3\sigma_p(1-\mu)}{4E\alpha(1+\mu)F} \left(\frac{c}{a}\right)^3 \quad (11)$$

Удельная энергоемкость разрушения (выкола) определяется отношением количества тепла, необходимого для нагрева шаровой зоны до температуры выкола конуса

$$Q = C\gamma T_p V_k = C\gamma T_p \cdot \frac{4}{3} \pi a^3 \quad (12)$$

к объему выкальваемого конуса

$$V_k = \frac{1}{3} \pi r_p^2 c, \quad (13)$$

где C — удельная теплоемкость;

V_k — объем шаровой зоны;

r_p — радиус основания выкальваемого конуса;

γ — плотность породы.

Тогда

$$W = \frac{Q}{V_k} = \frac{4C\gamma T_p a^3}{r_p^2 c}$$

С учетом выражения (11) получим

$$W = \frac{3C\tau_p(1-\mu)c^2}{Ea(1+\mu)Fr_p^2} \quad (14)$$

Анализ выражений (11) и (14) показывает, что температура разрушения зависит от упругих и прочностных свойств горных пород, геометрии расположения нагретой сферы и увеличивается при постоянном радиусе сферы пропорционально третьей степени расстояния от центра сферы до свободной поверхности S . Наибольшее влияние на температуру разрушения оказывает расстояние c . Энергоемкость процесса разрушения определяется теми же параметрами, уменьшаясь с увеличением упругих констант породы и уменьшением предела прочности породы на разрыв.

Для численной оценки температуры разрушения и удельной энергоемкости в выражениях (11) и (14) радиус разрушения $r_p = c$, а коэффициент F примем равным отношению напряжений в начале координат к напряжениям в точке с координатами $z=0$, $r=c$ (в точке выхода трещины на поверхность S). Числовое значение этого коэффициента, как показывают вычисления, равно $1/4$. Тогда

$$T_p = \frac{3\tau_p(1-\mu)}{Ea(1+\mu)} \left(\frac{c}{a}\right)^3; \quad (15)$$

$$W = \frac{12C\tau_p(1-\mu)}{Ea(1+\mu)} \quad (16)$$

В таблице в качестве иллюстрации приведены значения температуры разрушения и удельной энергоемкости для ряда горных пород. Показатели рассчитаны по формулам (15) и (16).

Из таблицы видно, что вероятным предельным значением отношения $c : a$ является $3 \div 4$, так как при более глубоком расположении сферы требуется повышение температуры нагрева до значений, при которых начинается плавление, что приведет к резкому увеличению удельной энергоемкости разрушения. Таким образом, разрушение возможно лишь в случае, когда расстояние c не превышает трех-четырех радиусов сферы. При a , равном $10-15$ см, толщина отрываемого слоя составит $30-45$ см.

Т а б л и ц а

Породы	$E \cdot 10^{-5}$, кг/см ²	$\alpha \cdot 10^6$, град ⁻¹	σ_p , кг/см ²	μ	τ	$T \text{ } ^\circ\text{C}$				W , квт·ч/м ³
						$\frac{c}{a} = 1$	$\frac{c}{a} = 2$	$\frac{c}{a} = 3$	$\frac{c}{a} = 4$	
Гранит . .	5	10	70	0,2	2,7	40	320	1080	2560	100
Песчаник (Бодайбо)	8	10	70	0,2	2,5	17,5	140	475	1120	40
Мрамор . .	3,5	7	40	0,3	2,5	27	216	730	1730	62
Известняк	2,2	9	20	0,3	2,5	15	120	400	960	35
Кварцит .	7	11	150	0,2	3,0	37	300	1000	2370	100

Обращают на себя внимание высокие значения энергоемкости разрушения, значительно большие, например, чем в случае разрушения свободных кусков породы электрофизическими методами (для кварцитов КМА $15-20$ квт·ч/м³ [2]). Это объясняется различием условий разрушения. В данном случае предполагается выкол воронки из монолитного массива с одной обнаженной поверхностью. Последующие циклы разрушения будут проходить уже при большем числе таких поверхностей. Увеличение числа обнаженных поверхностей, очевидно, приведет к снижению удельной энергоемкости разрушения.

Выводы

1. Распределение напряжений в массиве при наличии внутри него нагретой шаровой зоны имеет ряд особенностей, одной из которых является концентрация напряжений вблизи поверхности шара в точках, расположенных приблизительно под углом 45° к оси ординат. Возникновение первоначальных трещин наиболее вероятно именно в этих местах.
2. Напряжения, возникающие на свободной поверхности массива, зависят от геометрии расположения нагретой шаровой зоны, упругих и прочностных характеристик породы и изменяются обратно пропорционально кубу расстояния от центра зоны до свободной поверхности массива.
3. На основе применения теории упругости получены формулы для приближенного расчета температуры и удельной энергоемкости выкола воронки из массива с одной обнаженной плоскостью.
4. Энергоемкость разрушения массива (выкола воронки) значительно выше, чем для случая разрушения предварительно отделенных от массива кусков породы.
5. Предельная толщина отрываемого слоя должна составлять примерно $3-4$ радиуса нагретой зоны.
6. Требуется дальнейшее уточнение расчетных формул и сравнение их с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гудье Д., Миндлин Л., Чэнь Д. Об интегрировании уравнений термоупругости. Сб. «Механика», вып. IV, Изд. ин. лит-ры. М., 1952.
2. Устинов В. В. Поля температур и напряжений при разрушении материалов посредством теплового пробоя. ИФЖ, 1962, № 10.

РАЗРУШЕНИЕ ХРУПКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ СИММЕТРИЧНОМ ТЕПЛОВОМ ПОЛЕ

Изучение механизма термического разрушения хрупких материалов представляет большой практический интерес в связи с использованием этого процесса для добычи и обогащения полезных ископаемых, а также для решения других задач.

Создание методов расчета термического разрушения требует детального изучения механизма образования трещин при различных напряженных состояниях разрушаемого материала. При этих расчетах важно знать наиболее напряженные участки материала, места возникновения первоначальных трещин и кинетику их развития.

Ниже приводятся результаты изучения процесса разрушения плоских стекол при симметричном тепловом поле, моделирующем разрушение негабаритных кусков горных пород для случая цилиндрического источника тепла. Цилиндрический источник тепла характерен для теплового пробоя, используемого при разрушении проводящих и диэлектрических горных пород контактными электрофизическими методами. В этом случае энергия выделяется в пределах протяженного цилиндрического канала с резкими границами между токопроводящей (разогретой) и непроводящей (холодной) областями породы. Вдоль оси канала температуру можно считать постоянной, вследствие чего сечения, перпендикулярные оси канала, остаются плоскими. Поэтому можно рассматривать разрушение только одного такого слоя.

В качестве модели слоя были использованы пластины обычного силикатного стекла толщиной 6 мм и размерами 18×18 см. Тепловая нагрузка создавалась с помощью двух электрических нагревателей сопротивления.

Нагреватели (рис. 1, а) представляли собой нихромовую проволоку диаметром 1 мм, свернутую в плоскую спираль 1 с шагом 2 мм, помещенную на фарфоровых изоляторах 2 в рефлектор 3 из нержавеющей стали. Нагреватели размещались симметрично с обеих сторон от разрушаемого стекла 4 на штативе 8, который регулировал расположение их относительно поверхности стекла. Диаметр спирали 40 мм, диаметр рефлектора 50 мм. Рефлектор прикреплялся к штативу винтом 5. Токопроводящие клеммы 7 размещались на эбонитовой пластинке 6. Питание нагревателей H_1 и H_2 (рис. 1, б), соединенных последовательно, осуществлялось через автотрансформатор Tp , которым можно было регулировать мощность нагревателей от 0 до 600 вт. Ток контролировался амперметром A типа ЭП-2.

Разрушение стекол производилось при различных величинах тока от 3 до 12 а. При этом фиксировалось время разрушения, отсчитываемое от момента включения нагревателей (включение

на заданную нагрузку осуществлялось резким поворотом ручки автотрансформатора). Перед каждым опытом нагреватели охлаждались до комнатной температуры. Для регистрации образования трещин был использован пьезоакустический метод.

Опыты показали, что термическое разрушение стекла протекает в две стадии: до появления макротрещин, приводящих к полному разрушению, происходит образование микротрещин. Эти микротрещины появляются в наиболее напряженных участках и сопровождаются слабыми звуковыми эффектами, которые для усиления воспринимались пьезоэлементом из сегнетовой соли, включенным на вход осциллографа ЭО-7. Пьезоэлемент 9 закреплялся на пластинке при помощи зажима. После возникновения на экране

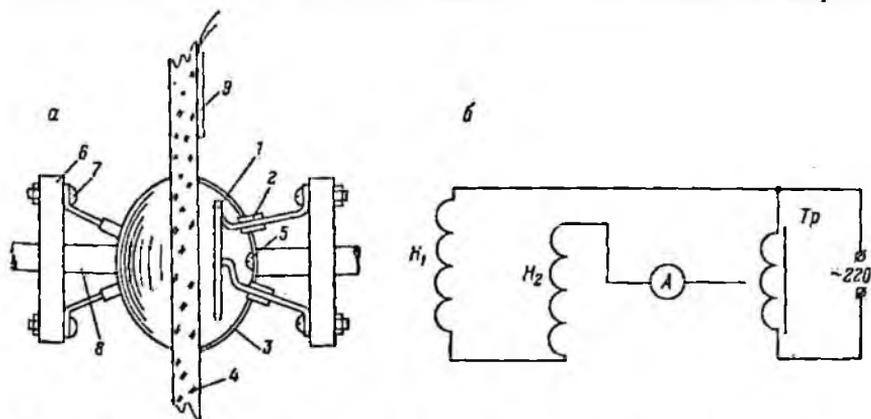


Рис. 1. Конструкция установки для термического разрушения плоских стекол (а) и электрическая схема питания нихромовых нагревателей (б)

осциллографа ряда импульсов нагреватели выключались, а стекло подвергалось визуальному и микроскопическому исследованию.

Установлено, что микротрещины во всех случаях возникают вблизи зоны нагрева, но не внутри нее, причем размеры трещин не превышают 1—2 см и расположены они на поверхности стекла. Направление трещин выдерживается по радиусу от центра зоны нагрева. Следовательно, разрушение стекла при данной геометрии зоны нагрева происходит в области максимальных растягивающих напряжений. До разрушения стекла макротрещинами происходит медленный рост микротрещин, что, собственно, и позволяет остановить процесс разрушения на начальной стадии.

Вторая стадия разрушения протекает значительно быстрее. Развитие макротрещин происходит практически мгновенно. На рис. 2 представлены схемы разрушения стекла при различных величинах тока, а следовательно, и скоростях нагрева. Пунктиром обозначена зона нагрева. Из рисунка видно, что с увеличением тока растет число трещин, сгруппированных в определенных направлениях, а также их общее количество. При этом наблюдается

ветвление трещин в области растягивающих напряжений (вне зоны нагрева), в области же сжимающих напряжений (внутри зоны нагрева) проходят лишь одиночные трещины. При дальнейшем увеличении тока происходит образование круговых трещин разрушения зоны нагрева.

Очевидно, что благодаря концентрации напряжений на концах трещин рост трещин происходит в направлении их переднего и заднего фронтов. В области зоны нагрева стекло испытывает сжи-

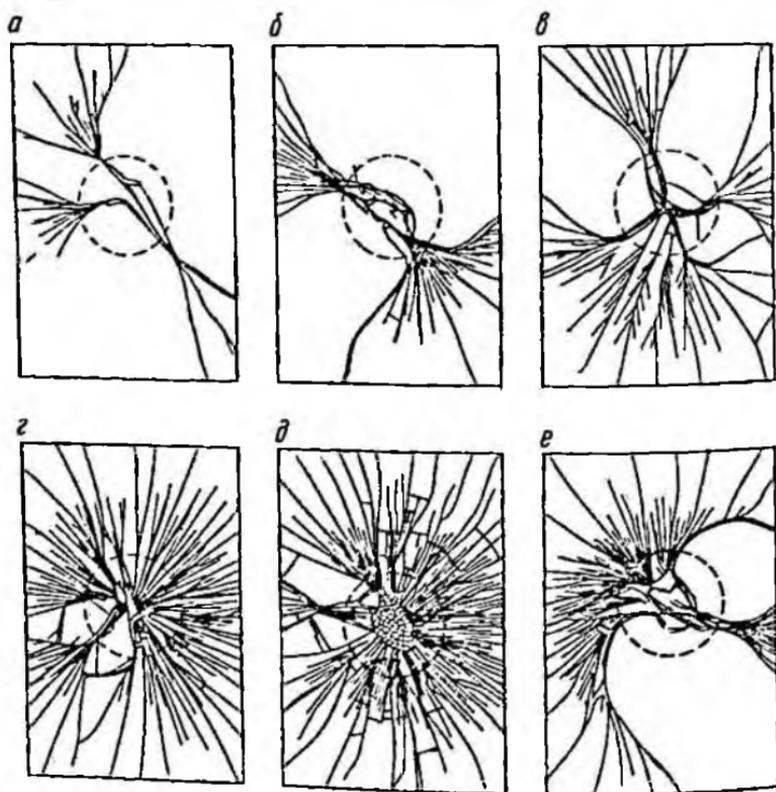


Рис. 2. Схемы разрушения стекол при различных значениях тока:
 а—4 а; б—5 а; в—6 а; г—7 а; д—9 а; е—11 а

мающие напряжения и для разрушения потребуются значительно большие напряжения, чем в области вне зоны нагрева, где прочность стекла определяется пределом прочности материала на разрыв. Это и предопределяет преимущественный и более быстрый рост трещин от края нагретой зоны к периферии. Этим же можно объяснить и более густую сетку трещин вне зоны нагрева.

Увеличение тока приводит к уменьшению времени разрушения, причем разрушение при малых значениях тока, а следовательно, и при малом тепловом потоке может не наступить. В проведенных опытах время разрушения в зависимости от величины тока характеризовалось следующими средними значениями:

Таблица

Зависимость времени разрушения от величины тока

Величина тока, а	Время разрушения, сек	Величина тока, а	Время разрушения, сек
3	400	7	75
4	250	8	50
5	140	10	40
6	100	12	35

Температура зоны нагрева в момент разрушения стекла была приблизительно одинаковой при различном времени нагрева. Температура измерялась с помощью медно-константановой термопары, наклеиваемой на поверхность стекла клеем БФ-2.

Выводы

1. Первоначальные трещины возникают в зоне максимальных растягивающих напряжений.

2. Разрушения в зоне сжатия происходят за счет роста трещин разрыва, а также в результате образования трещин сжатия (при значительном увеличении тепловых потоков).

3. Наиболее быстро развиваются трещины разрыва, которые направлены от центра к периферии разрушаемого образца.

Н. Г. Шувалов, К. Н. Костромитинов, А. Д. Марюшкин

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОТЫДЕЛЕНИЙ В ПОДЗЕМНЫХ ВЫРАБОТКАХ МАМСКИХ РУДНИКОВ

Регулирование теплового режима мамских рудников в значительной мере можно осуществлять за счет управления теплообменом между горными породами и вентиляционной струей. Теплообмен зависит от количества подаваемого воздуха, способа и режима проветривания. Тепло, потерянное зимой горными породами, может быть восстановлено летом посредством усиленного проветривания горных выработок.

Авторы решили исследовать теплотыделения горных пород в зимний период и определить коэффициент теплоотдачи. Такие исследования для мамских рудников ранее не проводились.

Для определения коэффициента теплоотдачи горных пород в выработках с гладкими стенками была использована формула (1)

$$\alpha = 0,02 \frac{\omega^{0,8} \lambda}{\sqrt{0,8 D^{0,2}}}, \text{ ккал/м}^3 \cdot \text{ч} \cdot \text{град.} \quad (1)$$

где λ — коэффициент теплопроводности воздуха, *ккал/м·ч·град*;
 ω — скорость движения воздуха, *м/сек*;
 ν — кинематическая вязкость воздуха, *м²/сек*;
 D — диаметр выработки, *м*.

Коэффициент теплоотдачи α не является величиной постоянной, а зависит от многих факторов, характеризующих структуру и состояние воздушного потока, размеры и формы горных выработок.

На мамских рудниках скорость движения вентиляционной струи колеблется от 0,5 до 4 *м/сек*. Температура наружного воздуха в холодные дни достигает 50°С, в связи с этим изменяются значения λ и ν [2].

На основании зависимости (1) ниже приводятся формулы (табл. 1) для расчета коэффициента α при различных температурах воздуха.

Таблица 1
 Значения коэффициента α

Температура воздуха, °С	Коэффициент α , <i>ккал/м²·ч·град</i>
0	$3,45 \frac{\omega^{0,8}}{D^{0,2}}$
-10	$3,35 \frac{\omega^{0,8}}{D^{0,2}}$
-20	$3,35 \frac{\omega^{0,8}}{D^{0,2}}$
-30	$3,54 \frac{\omega^{0,8}}{D^{0,2}}$
-40	$3,64 \frac{\omega^{0,8}}{D^{0,2}}$
-50	$3,74 \frac{\omega^{0,8}}{D^{0,2}}$

С понижением температуры воздуха (см. табл. 1) значения α возрастают. Сечение штолен, вскрывающих слюдоносные жилы, является сравнительно постоянным ($\approx 5,5 \text{ м}^2$).

По формулам табл. 1 построен график, приведенный на рис. 1, для определения коэффициента α .

Увеличение сечения выработок на 1—2 м^2 значительного влияния на изменение значений коэффициента α не оказывает. Так, например, для сечения выработки 5,5 м^2 ($\omega = 2 \text{ м/сек}$, $t = -20^\circ\text{С}$) $\alpha = 5$, а для сечения выработки 7,5 м^2 $\alpha = 4,9$ (при тех же значениях t и ω).

Для проверки теоретических значений коэффициента α в 1962—1963 гг. проводилось изучение фактических тепловыделений горных пород на жилах № 1 и 5 в штольнях № 22 и 24 рудника «Большой Северный».

В каждой штольне выбирались участки (по семь замерных станций), которые отвечали необходимым требованиям:

1) выработки имели довольно выдержанное сечение, пройдены без крепления в породах с одинаковым петрографическим составом и степенью трещиноватости;

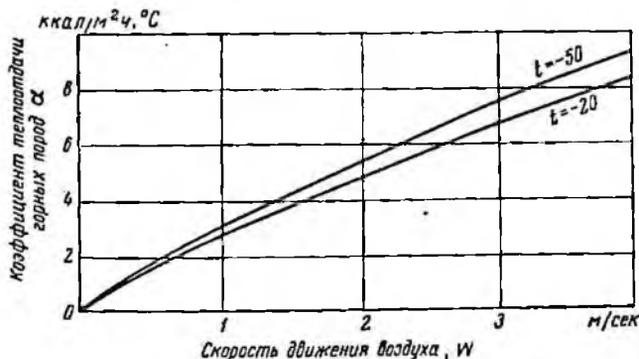


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплоотдачи горных пород от скорости движения вентиляционной струи и температуры воздуха при сечении выработки $5,5 \text{ м}^2$

2) отсутствовали ответвления вентиляционной струи по всей длине участка;

3) отсутствовали местные источники тепловыделений.

Характеристика замерных участков приведена в табл. 2.

Таблица 2

Значения расчетных величин для определения коэффициента теплоотдачи горных пород

№ штольни	Длина замерного участка L , м	Расстояние от устья штольни до замерного участка L_1 , м	Сечение выработки S , м ²	Периметр сечения выработки P , м	Температура стенок выработки t_c , °С	Температура пород на глубине r от стенок выработки t_r , °С	Расстояние от стенок выработки до места замера температуры пород r_1 , м	Температура воздуха в начале замерного участка t_0 , °С	Температура воздуха в конце замерного участка t_1 , °С	Скорость движения воздуха w_1 , м/сек	Расход воздуха Q , м ³ /ч
22	100	55	5,5	9,4	-4,3	-3,8	2,0	-19	-9	1,0	23 180
24	240	40	7,5	11,1	1,6	1,4	2,0	-8	-1	1,28	41 400

Тепловыделения горных пород определялись замером температуры и влагосодержания вентиляционной струи в соответствии с методикой, апробированной на шахтах Донецкого бассейна и Кривого Рога [3, 4]. Температуру воздуха и горных пород замеряли ртутными термометрами с ценой деления $0,2^{\circ}\text{C}$ (рис. 2), расход воздуха — анемометрами АСО-3.

Влагосодержание воздуха в начале и конце замерных участков практически не изменялось.

Коэффициент теплопроводности определялся в лабораторных условиях общепринятым способом и оказался равным $\lambda = 2,5$ ккал/м·ч·град.



Рис. 2. Температура воздуха и горных пород на замерных участках. Температура воздуха (1) и горных пород (2) по штольне № 24. Температура воздуха (3) и горных пород (4) по штольне № 22

Коэффициент теплоотдачи пород α вычисляется по формуле

$$\alpha = \frac{Q_k}{F(t_c - t_{cp})}, \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}, \quad (2)$$

где F — поверхность замерного участка, м^2 ;

t_c — температура стенки, с которой соприкасается воздух;

t_{cp} — средняя температура на замерном участке, $^{\circ}\text{C}$.

$$t_{cp} = \frac{t_3 + t_4}{2};$$

Q_k — приращение теплосодержания вентиляционной струи за счет передачи тепла конвекцией, ккал/ч.

Теплоприращение струи за счет передачи тепла теплопроводностью выражается формулой

$$Q_r = \lambda_1 \frac{t_1 - t_2}{r} F, \text{ ккал/ч}. \quad (3)$$

Общее приращение теплосодержания вентиляционной струи определяется по формуле

$$Q_{об} = cG(t_0 - t_1), \text{ ккал/ч}, \quad (4)$$

где c — теплоемкость воздуха при постоянном давлении, ккал/кг·град.

Так как в условиях рудника передача тепла тепловым излучением весьма незначительна по сравнению с теплопроводностью и конвекцией [1], то в данном случае ее можно не учитывать. Поэтому

$$Q_k = Q_{об} - Q_r. \quad (5)$$

Подставляя значения величин (см. табл. 2) в формулы (2)–(5), получаем фактические коэффициенты α (табл. 3).

Таблица 3

Значения коэффициента α по фактическим замерам

№ штольни	Теплоприращение за счет теплопроводности Q_r , ккал/ч	Общее приращение теплосодержания $Q_{об}$, ккал/ч	Теплоприращение за счет конвекции Q_k , ккал/ч	Коэффициент теплоотдачи α , ккал/м ² ·ч·град
22	13 500	55 500	42 000	4,6
24	1 600	89 000	73 000	5,4

Полученные из графика на рис. 1 значения коэффициента для штольни № 22 $\alpha=2,8$, для штольни № 24 $\alpha=3,4$.

Учитывая коэффициент шероховатости, равный 1,62 [5], окончательные значения коэффициента α для штолен № 22 и 24 соответственно равны 4,62 и 5,6.

Как видно, расчетные значения коэффициента α согласуются с данными практических замеров (см. табл. 3).

Выводы

1. Отдача тепла горными породами зависит от скорости воздушного потока, температуры воздуха и температурного напора между воздухом и породами.

2. Для мамских рудников коэффициент теплоотдачи α можно определять расчетным способом по предлагаемой методике, что подтверждается проведенными исследованиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочнев К. В. Тепловое кондиционирование рудничного воздуха. Изд. АН СССР, 1960.
2. Нестеренко А. В. Основы термодинамических расчетов вентиляции и кондиционирования воздуха. Изд-во «Высшая школа», 1962.
3. Щербань А. Н. Основы теории и методы тепловых расчетов рудничного воздуха. Углетехиздат, Москва—Харьков, 1953.
4. Дуганов Г. В. Исследование тепловыделений в выработках Криворожской шахты. Сборник трудов Криворожского горнорудного института, вып. 6. Металлургиздат, 1957.
5. Воропаев А. Ф. Управление тепловым режимом в глубоких шахтах. Госгортехиздат, 1961.

Н. Г. Шувалов, К. Н. Костромитинов

РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕПЛООВОГО РЕЖИМА РУДНИЧНОГО ВОЗДУХА НА МАМСКИХ РУДНИКАХ

Проблема регулирования теплового режима рудников в районах с суровыми климатическими условиями является весьма актуальной.

Рудники треста Мамслюда находятся в районе с резко континентальным климатом; амплитуда колебаний минимальных и максимальных годовых температур наружного воздуха достигает 90°C. Слюдяные жилы обычно вскрываются несколькими штольнями. Отработка рудных тел производится системами горизонтальных слоев с закладкой выработанного пространства, с магазинированием руды и подэтажных штреков. Вмещающие горные породы устойчивые. Крепление применяется редко.

Небольшой срок отработки слудоносных жил, удаленность от основных путей сообщения и относительно высокая стоимость электроэнергии вызывают определенные трудности в решении вопросов искусственного регулирования теплового режима рассматриваемых рудников. До 1961 г. искусственный подогрев воздуха зимой не применялся. Проветривание рудников до последнего времени осуществлялось естественной тягой. Расход воздуха на проветривание по расчетам колеблется в пределах 3—8 м³/сек.

Основное влияние на микроклимат в подземных выработках оказывают температура наружного воздуха (зимой до -50°C), способ и схема проветривания рудников, длина вентиляционных выработок и температура горных пород. При проветривании рудников естественной тягой охлаждение горных пород на нижних вентиляционных штольнях зимой не компенсируется отогревом их летом. Глубина промерзания горных пород из года в год увеличивается, а температурные условия в подземных выработках ухудшаются. Проведенная технико-экономическая оценка способов подогрева воздуха показала, что применение в рассматриваемых условиях пароводяных калориферов нецелесообразно. Более выгодно применение электрических калориферов, что подтверждается выводами В. С. Печенина [1]. Однако данный способ в условиях треста Мамслюда все еще остается относительно дорогим из-за высокой стоимости электроэнергии.

На рудниках «Витимский» и «Большой Северный» горной лабораторией Иргиредмета были выполнены исследования теплового режима воздуха в подземных горных выработках. Основной целью исследований было изыскание путей использования теплоотдачи пород для подогрева воздуха зимой для снижения мощности электрических калориферов.

Это было обусловлено предварительными замерами, которыми установлено, что при небольшом расходе воздуха (3—8 м³/сек в наиболее холодные дни) вентиляционная струя на пути 300—

400 м подогревается на 20—35°C, в зависимости от температуры и величины поверхности теплоотдачи окружающих горных пород. В процессе исследования было установлено количество тепла, отбираемого зимой вентиляционным воздухом от окружающих горных пород; разработаны способы восстановления потерянного потока тепла; выявлены наиболее целесообразные схемы проветривания, произведен расчет мощности и количества электрокалориферов для подогрева воздуха и выявлены места установки их в горных выработках.

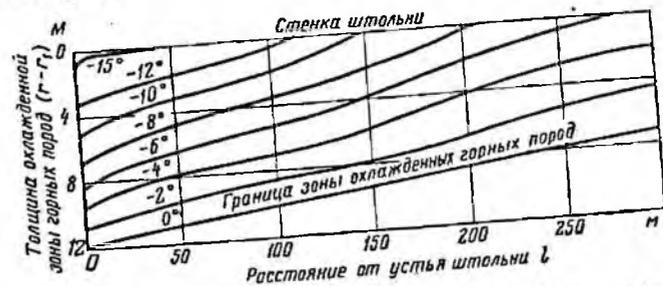


Рис. 1. Температура окружающих горных пород в конце зимнего периода. Рудник «Большой Северный», штольня № 22, S=5,5 м²

Потери тепла горными породами зимой можно определить по характеристике температурного поля и объему охлажденной зоны в начале и в конце зимнего периода (рис. 1). Температура горных пород в начале зимы равнялась 0°C (см. таблицу). Величина охлажденной зоны пород вокруг

Потери тепла горными породами зимой
(Рудник «Большой Северный», жила № 1, штольня № 22)

№ расчетных участков	Длина, м	Радиус штольни, м	Расстояние от оси штольни до границы охлажденной зоны, м	Толщина холодной зоны, м	Теплоемкость горных пород С, ккал/кг. град *	Плотность пород ρ, кг/м ³	Объем охлажденных горных пород, м ³	Температура горных пород (средняя по поперечному сечению °С)		Потери тепла породами		
								начало зимы	конец зимы	млн. ккал	%	
1	50	1,3	12,3	11,0	0,19	3000	24 500	0,0	-5,0	69,7	30,6	
2	50	1,3	11,7	10,4	0,19	3000	21 200	0,0	-4,33	52,4	23,0	
3	50	1,3	11,1	9,8	0,19	3000	19 100	0,0	-3,7	40,5	17,8	
4	50	1,3	10,5	9,2	0,19	3000	17 050	0,0	-3,0	29,2	13,0	
5	50	1,3	9,9	8,6	0,19	3000	15 100	0,0	-3,33	20,0	8,8	
6	50	1,3	9,3	8,0	0,19	3000	13 250	0,0	-2,0	15,1	6,8	
											226,9	100

* Значения С и ρ определялись в горной лаборатории Иргиредмета.

выработок принята по фактическим замерам температуры в шурхах глубины 4,5 м и с учетом имеющихся сведений по этому вопросу [2, 3].

Для проведения тепловых расчетов штольня длиной 300 м была условно разделена на участки по 50 м, в пределах которых средняя величина температуры горных пород, вычисленная по поперечному сечению охлажденной зоны, принималась постоянной. Распределение температур в поперечном сечении охлажденного массива горных пород было близко к прямолинейному (см. рис. 1). Среднее значение температуры пород (по площади) в любом по-

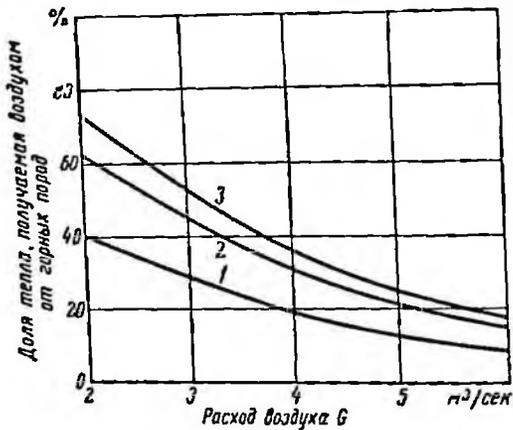


Рис. 2. Подогрев рудничного воздуха зимой за счет теплоотдачи пород, окружающей воздухоподающую штольню;

1, 2, 3 — расстояние от устья штольни соответственно 100, 200 и 300 м

горных пород воздушному потоку зимой в вентиляционных выработках различной длины.

Так, при дебите 3 м³/сек около половины тепла, необходимого для подогрева, воздух получает за счет теплоотдачи пород на участке штольни длиной 300 м (рис. 2). Оставшуюся часть тепла можно получить от электрических калориферов.

Для рационального использования тепла горных пород зимой следует поддерживать определенный режим проветривания с ограниченным расходом воздуха (не выше установленного расчетом), в противном случае регулирование температурных условий в горных выработках за счет теплоотдачи горных пород не достигнет цели.

Восстановление тепла, потерянного горными породами зимой, должно производиться летом посредством усиленного проветривания основных вентиляционных выработок. По расчету расход воздуха для этой цели летом должен быть в 2,5—3 раза больше, чем зимой.

Летом 1962 г. на жиле № 1 применялась искусственная вентиляция для обогрева охлажденных зимой горных пород по штольне № 22.

Вентиляторы, установленные в отводном канале на нижней вентиляционной штольне, работали на нагнетание; вся потребляемая ими энергия (28 кВт) в конечном счете превращалась в тепло и оставалась в выработках [4]. Температура верхнего слоя стенок горных пород через 20 дней по всей штольне длиной 300 м повысилась от —5 до 0,5°. Дальнейшее обледенение штольни вследствие массообмена и притока воды из соседних выработок прекратилось.

В начале октября температура горных пород по всей штольне на глубине от 1 до 4,5 м от стенки штольни равнялась 0°С, а на расстоянии до 100 м от устья на глубине 0,5 м повысилась до 2°С. Горные породы почти полностью восстановили потерянное зимой тепло.

Вопрос о притоке тепла к охлажденной зоне пород из глубин неохлажденного горного массива остается пока что невыясненным из-за отсутствия глубоких скважин, и сложности постановки подобного рода опытов на рудниках. Данный вопрос предполагается изучить методом гидравлического моделирования процесса теплообмена между воздухом и горными породами.

При проветривании рудника естественной тягой восстановление потерянного породами тепла идет медленнее, так как большая часть его поглощается горными породами на верхних вентиляционных выработках; температурный напор между воздушным потоком и горными породами на нижних вентиляционных штольнях в 5—10 раз меньше, чем на верхних.

Зимой 1962—1963 гг. для улучшения водоотлива и экономии электроэнергии на подогрев воздуха на жилах № 1 и 5 рудника «Большой Северный» по рекомендации авторов было применено искусственное проветривание горных выработок с направлением движения воздуха против теплоотдачи горных пород. При этом подогревался только за счет теплоотдачи горных пород и в очистных на нижних вентиляционных (откаточных) штольнях и в очистных выработках удерживалась положительная температура (рис. 3).

Охлаждение горных пород на верхних вентиляционных штольнях зимой способствует увеличению естественной тяги летом и, следовательно, более быстрому восстановлению тепла, потерянного горными породами. При хорошей естественной тяге летом нет необходимости включать вентиляторы.

Значительное затруднение вызывает поддержание удовлетворительного теплового режима при небольшой протяженности вентиляционных горных выработок (100—150 м от устья штольни до очистного пространства). В этом случае целесообразно производить опрокидывание вентиляционной струи. Холодный воздух, двигаясь до очистного пространства по выработкам с более высокой температурой горных пород, будет подогреваться, на пути же по выработкам с охлажденными горными породами — отдавать

свое тепло. Так, например, при расходе воздуха $4 \text{ м}^3/\text{сек}$, температуре исходящей вентиляционной струи за очистными выработками 2°C и температуре окружающих горных пород в вентиляционных выработках на исходящей струе 10°C , теплоотдача воздуха горным породам составляет около $49\,500 \text{ ккал/ч}$. Для возмещения указанных потерь тепла мощность электрокалорифера потребовалось бы увеличить на 58 кВт .

Данный способ регулирования теплового режима фактически осуществляется посредством переноса тепла, отбираемого воздушным потоком от горных пород с одного горизонта и передаваемого породам на втором горизонте, и наоборот.

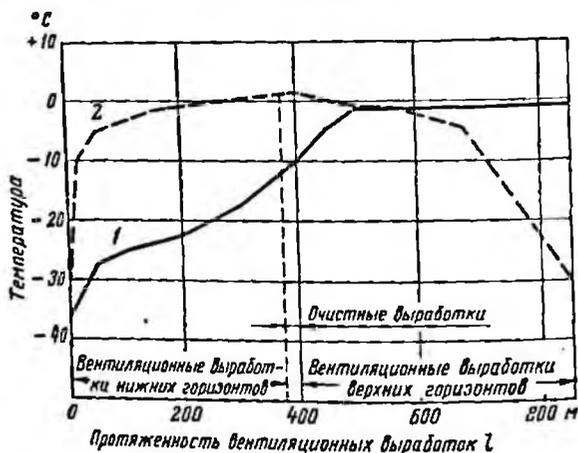


Рис. 3. Температура воздуха в горных выработках жилы № 1 рудника «Большой Северный»: 1 — проветривание естественной тягой 21/XII 1962, $Q = 4,8 \text{ м}^3/\text{сек}$; 2 — искусственное проветривание, направление движения воздуха с верхних горизонтов на нижние 22/XII 1962, $Q = 6,8 \text{ м}^3/\text{сек}$

Опрокидывание вентиляционной струи производится, когда температура пород в выработках на исходящей вентиляционной струе станет выше, чем на свежей струе. Так как теплообмен между воздухом и породами активно протекает лишь при охлаждении внутренних слоев горных пород на глубину 1—2 м от стенки выработки, то опрокидывание вентиляционной струи целесообразно производить чаще. Период активного теплообмена определяется непосредственными замерами температуры воздуха и горных пород, а также на гидравлическом интеграторе профессора В. С. Лукьянова.

Наряду с основными вентиляционными выработками, зимой можно и нужно использовать для подогрева воздуха большинство старых выработок. Во многих случаях для этого необходимо выполнить лишь незначительные работы: установку вентиляторов, перемычек и т. п.

Количество, мощность и место установки электрокалориферов в горных выработках зависят от горнотехнических условий и теплового режима каждой из обрабатываемых жил в отдельности.

Зимой 1961/62 г. на ряде жил вблизи устьев нижних вентиляционных штолен были установлены электрические калориферы. Замерами было установлено, что температура подогретого воздуха быстро понижается вследствие повышения влагосодержания вентиляционной струи и главным образом за счет поглощения тепла окружающими горными породами.

Электрокалориферы следует устанавливать рядом с очистными выработками; это дает возможность более полно использовать теплоотдачу пород для подогрева воздуха и снизить поглощение тепла породами после подогрева воздуха в калориферах. Если необходимо поддерживать положительную температуру воздуха на нижней откаточной штольне, то электрокалорифер устанавливается перед очистными выработками на верхней вентиляционной штольне. В остальных случаях необходимо

устанавливать по два электрокалорифера и располагать их рядом с очистными блоками — один на нижней, а другой на верхней вентиляционных штольнях. Исключение могут составить лишь жилы с длинной вентиляционной выработкой более 300 м, на которых можно устанавливать по одному калориферу.

Последнее обстоятельство также зависит от температуры, расхода воздуха зимой и от величины поверхности теплообмена воздуха с окружающими горными породами.

Мощность электрокалориферов для подогрева рудничного воздуха определялась для минимальной среднемесячной температуры наружного воздуха (декабрь—январь, $t = -30^\circ \text{C}$) и с учетом использования теплоотдачи пород по пути движения воздушного потока (рис. 4). Средняя мощность электрокалорифера определена для среднезимней температуры наружного воздуха ($t = -16,8^\circ \text{C}$).

Первые опыты по регулированию температурных условий в подземных выработках на мамских рудниках дали хорошие результаты. Так, например, только на руднике «Большой Северный» (жилы № 1 и 5) при расходе воздуха соответственно 4, 5 и 7 м³/сек

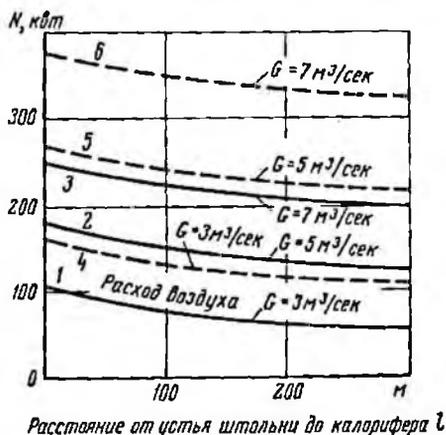


Рис. 4 Мощность электрокалориферов при использовании теплоотдачи горных пород для подогрева воздуха:
1, 2, 3 — средняя мощность, кВт; 4, 5, 6 — установочная мощность, кВт

и стоимости электроэнергии 6 коп/квт·ч экономия за счет снижения расхода электроэнергии на подогрев воздуха зимой 1962/63 г. составила примерно 100 тыс. руб.

Выводы

1. Регулирование теплового режима воздуха на небольших рудниках в северных районах целесообразно производить за счет теплообмена горных пород с воздухом с одновременным применением электрокалориферов небольшой мощности. Возможность восстановления летом потерянного зимой тепла посредством усиленного проветривания подтверждена практическими наблюдениями.

2. В зимний период при небольшой длине вентиляционных выработок для сохранения отобранного от пород тепла (для снижения мощности электрокалориферов) необходимо производить периодическое опрокидывание вентиляционной струи. В этом случае целесообразно рядом с очистными выработками устанавливать два калорифера — один на нижнем, другой — на верхнем вентиляционном горизонте.

3. Подогрев рудничного воздуха за счет теплоотдачи горных пород в пять—восемь раз экономичнее, чем подогрев электрическими калориферами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Печенин В. С. Об эффективности применения электрических калориферов для обогрева стволов шахт. «Изв. вузов. Горный журнал», 1962, № 3.
2. Баратов Э. И., Терещенко В. Г. Экспериментальные исследования образования охлажденной зоны в горных выработках. Труды семинара по горной теплотехнике, вып. 4. Изд. АН УССР, 1962.
3. Плаше Ф. Рудничная вентиляция и борьба с пожарами. Пер. с нем. под редакцией А. С. Бурчакова и Н. А. Лазарис. Углетехиздат, 1959.
4. Кочнев К. В. Тепловое кондиционирование рудничного воздуха. Изд. АН СССР, 1960.

В. А. Бутенко

ПЕРЕДВИЖНАЯ ПЫЛЕУЛАВЛИВАЮЩАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ОБЕСПЫЛИВАНИЯ БУРОВЫХ РАБОТ В КАРЬЕРАХ

Борьба с пылью — одна из важнейших задач повышения безопасности труда на открытых горных работах.

Исследования запыленности воздуха в карьере Балейского рудника показали, что при сравнительно небольшой глубине работ (до 100 м) содержание силикозоопасной пыли в воздухе на рабочих местах значительно превышает допустимые санитарные нормы. При неблагоприятных условиях естественного проветривания в морозные штилевые дни наблюдается значительное общее загрязнение пылью атмосферы карьера.

Основным источником пылеобразования в карьере являются буровые работы. В теплое время года применение промывки водой при разбуривании негабаритов способствует значительному снижению пылеобразования. Запыленность воздуха на рабочих местах

бурильщиков колеблется от 1 до 4,7 мг/м³. Допустимые санитарные нормы запыленности воздуха редко превышаются при бурении скважин с промывкой водой станками шарошечного и пневмударного бурения.

Значительно больше пыли образуется при буровых работах зимой, в результате чего создаются особенно неблагоприятные условия труда. Большая запыленность воздуха наблюдается, несмотря на применение при бурении шпуров индивидуальных упрощенных сухих пылеуловителей с мешками-пылесборниками из брезентовой ткани. Неудобство подключения, малый срок службы мешочных фильтров и их сравнительно низкая эффективность способствовали изысканию новых пылеулавливающих устройств.

Для обеспыливания процесса разбуривания негабаритов Иргиредметом разработана и испытана в производственных условиях передвижная пылеулавливающая установка, являющаяся групповым пылеуловителем для шести одновременно работающих перфораторов.

Передвижная пылеулавливающая установка ППУ-1 (рис. 1) состоит из следующих основных узлов: автомобильного одноосного прицепа 1, трех циклонов-пылеосадителей 2, фильтра тонкой очистки 3, четырехэжекторной станции 4, двухэжекторной станции 5. Циклоны, фильтр тонкой очистки и эжекторные станции установлены на шасси автомобильного прицепа и легко снимаются.

Циклоны изготавливаются из тонколистовой стали и внутри футеруются транспортерной лентой для защиты стенок от истирания. Нижняя часть циклонов конусная, а разгрузочный цилиндриче-

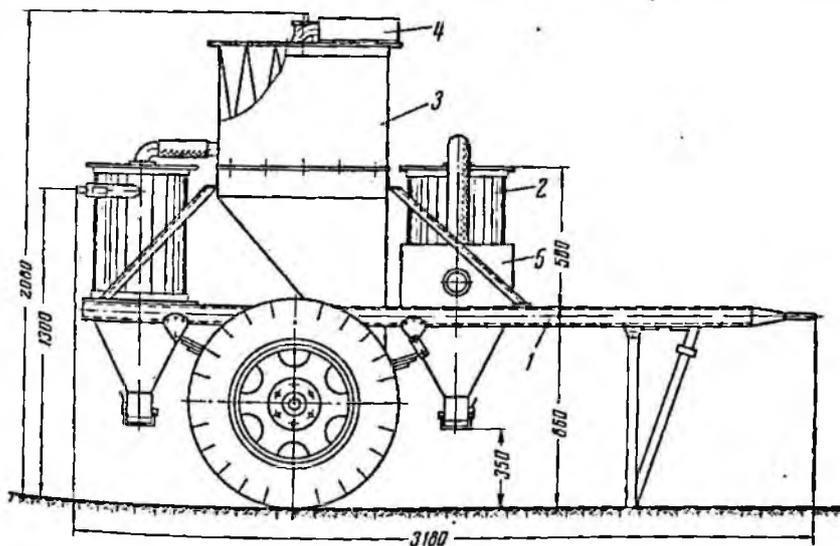


Рис. 1. Передвижная пылеулавливающая установка ППУ-1

ский патрубок закрывается герметичной крышкой с рычажным затвором, что обеспечивает быструю разгрузку уловленной пыли.

Фильтр тонкой очистки состоит из двух бункеров: верхнего и нижнего, выполненных из листовой стали толщиной 2 мм. Разгрузочный прямоугольный патрубок нижнего бункера снабжен уплотненной крышкой с затвором. В верхнем бункере помещен матерчатый фильтр, натянутый на каркас из толстой проволоки.

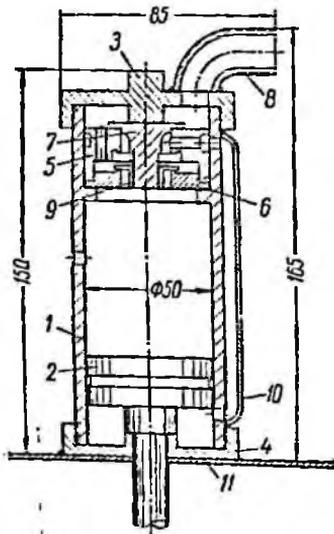


Рис. 2. Пневматический встряхиватель:

- 1 — цилиндр; 2 — поршень со штоком; 3 — крышка верхняя; 4 — крышка нижняя; 5 — корпус распределительного устройства; 6 — крышка распределительного устройства; 7 — крышка (задняя); 8 — штуцер; 9 — золотник; 10 — полутрубка; 11 — крышка верхнего бункера фильтра тонкой очистки

Для периодической очистки фильтров от осевшей пыли разработан пневматический встряхиватель (рис. 2), работающий по принципу золотникового воздухораспределительного устройства перфораторов. Встряхиватель устанавливается на крышке верхнего бункера фильтра тонкой очистки и штоком соединен с рамкой матерчатых фильтров.

Техническая характеристика установки ППУ-1

Емкость бункера циклонов, м ³	0,22
Поверхность фильтровальной ткани, м ²	8,8
Производительность четырехэжекторной станции, м ³ /мин	3,5—5
Производительность двухэжекторной станции, м ³ /мин	4—6
Максимальный статический вакуум, создаваемый эжекторами, мм вод. ст.	400
Расход сжатого воздуха при давлении 5 атм, м ³ /мин	4—5
Вес установки с прицепом, кг	710

Полупромышленные испытания установки проведены в карьере Балейского рудника, в забое, удаленном от посторонних источников пылеобразования. Для выявления эффективности пылеулавливания проводились пылевые замеры в двух точках: в зоне дыхания бурильщика и на выходе воздушной струи на расстоянии 1 м от фильтра тонкой очистки.

Средние значения запыленности воздуха при испытаниях установки и при бурении с упрощенными сухими пылеуловителями представлены в таблице.

Т а б л и ц а

Результаты испытания эффективности передвижной пылеулавливающей установки ППУ-1

Место отбора проб	Запыленность, мг/м ³	
	с мешочными фильтрами	с установкой ППУ-1
В зоне дыхания	24,8	2,55
на выходе воздушной струи на расстоянии 1 м от пылесборника . . .	15,3	1,12

Следует отметить, что при полупромышленных испытаниях установки отсос пыли осуществлялся от устья шпура через пылеприемный колпак, что в некоторой степени повлияло на эффективность пылеулавливания.

Кроме того, испытывался способ отсоса пыли от забоя шпура через канал буровой штанги. С этой целью была реконструирована муфта боковой промывки перфоратора ПР-30ЛБ. Для бурения применялась круглая буровая сталь диаметром 32 мм, с внутренним каналом диаметром 9 мм.

Содержание пыли в воздухе на рабочем месте бурильщика при боковом отсосе пыли колебалось от 0,13 до 1,54 мг/м³. Следовательно, применение этого способа отсоса пыли может еще более повысить эффективность передвижной установки ППУ-1.

Выводы

1. Анализ схем сухого пылеулавливания и проведенные полупромышленные испытания передвижной пылеулавливающей установки ППУ-1 показали, что наиболее рациональным способом обеспыливания при разбуривании негабаритов является использование устройств, имеющих оборудование для двухстадийной очистки воздуха и обеспечивающих групповое пылеулавливание.

2. Передвижная пылеулавливающая установка ППУ-1 может быть рекомендована и для других карьеров после некоторой дора-

ботки в части определения оптимальных аэродинамических параметров и устранения отдельных конструктивных недостатков, допущенных при изготовлении головного образца.

В. М. Хайрюзов, А. П. Синьковский

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ БУРОВЗРЫВНЫХ РАБОТ НА КОРШУНОВСКОМ КАРЬЕРЕ

Коршуновское железорудное месторождение относится к группе разведанных месторождений обширного Ангаро-Илимского железорудного района Иркутской области. Месторождение с выходами рудных тел на поверхность представлено тремя обособленными сопками под названием рудных гор № 1, 2, 3, с относительными отметками 150—200 м. В геологическом строении месторождения принимают участие осадочные породы палеозоя, полого погружающиеся на северо-запад. Вмещающие породы представлены известняками различной окраски и цветов, песчаниками, доломитами, аргиллитами и другими их разновидностями.

Коэффициент крепости пород по шкале проф. М. М. Протодьяконова составляет: известняков — 8—14, песчаников — 6—10, доломитов — 5—10, аргиллитов — 3—5 и других разновидностей — 2—3. Выемка вскрышных пород производится 10-метровыми уступами. Скважины бурят станками ударно-канатного бурения марки БС-1, долотами в основном крестовой формы с длиной лезвия 200 мм; вес применяемых буровых снарядов 1450 кг. Для дробления породы применяют аммониты № 6 и 6 ЖВ. Иницирование зарядов производят детонирующим шнуром. Горная масса грузится экскаваторами ЭКГ-4 и ЭКГ-8 в думпкары грузоподъемностью 90 т и автосамосвалы КРАЗ-222. До 1962 г. на карьере применялось многорядное мгновенное взрывание скважинных зарядов. Расстояние между скважинами и между рядами скважин на уступах составляло 4—5 м, выход горной массы с 1 м скважины 28,5 м³, выход негабарита 15%, удельный расход ВВ 0,620 кг/м³.

Вследствие несовершенной организации буровзрывных работ и недостаточной изученности физико-механических свойств пород показатели взрывов были неустойчивыми, что являлось причиной частого срыва планов погрузки горной массы и приводило к поломкам экскаваторов.

С 1961 г. Иргиредметом совместно с работниками Коршуновского горнообогатительного комбината были начаты работы по изысканию рациональных параметров и схем взрывания на карьере. В результате изучения физико-механических свойств пород, анализа работы предприятия по буровзрывным работам за 1961 г. и проведения 21 опытного массового взрыва все породы

Коршуновского месторождения были разбиты на три категории по взрываемости и трещиноватости (табл. 1), что способствовало в дальнейшем более правильному подходу к выбору рациональных параметров заложения заряда в массиве, позволило более правильно определять величину зарядов и анализировать массовые взрывы.

Таблица 1

Классификация пород Коршуновского месторождения по взрываемости и трещиноватости

Категория пород по взрываемости и трещиноватости	Характеристика трещиноватости пород	Объемный вес, т/м ³	Коэффициент крепости по М. М. Протодьяконову	Удельный расход ВВ, кг/м ³	Распространение пород на карьере, %
I — трудновзрываемые Известняки водорослевые, мелкозернистые, различных окрасок и цветов. Доломит известковистый, окварцованный песчаник	Породы разбиты на крупноблочные отдельности с расстоянием между трещинами более 1,5 м	2,6—2,7	8—14	0,500—0,550	35
II — средневзрываемые Известняки слабоветрелые, песчаники известковистые, доломит мелкозернистый, плотные аргиллиты	Породы разбиты трещинами с расстоянием между ними от 0,5 до 1,5 м	2,5—2,6	6—8	0,400—0,450	50
III — легко взрываемые Песчаник глинистый, аргиллиты и алевролиты, песчано-глинистые сланцы, мергель	Породы разбиты на мелкие плитчатые отдельности с расстоянием между трещинами до 0,5 м	2,3—2,5	2—6	0,250—0,350	15

Выбор и расчет новых параметров буровзрывных работ для условий карьера был произведен исходя из характеристики пород по взрываемости, опыта работы других предприятий, имеющих аналогичные горнотехнические условия, и с учетом положения о том, что качество дробления пород зависит от распределения ВВ во взрываеом массиве и степени использования полезной работы

взрыва. Ранее выполненные Иргиредметом работы показали, что при низком расположении заряда в скважинах разрушение уступа начинается у его подошвы и раздробленная порода в нижней части силой взрыва выбрасывается вперед. Оставшаяся порода в верхней части разрушается в основном за счет соударения и падения кусков. В этом случае получается худшее дробление массива с большим выходом негабарита и значительным развалом горной массы. При высоком расположении заряда в скважинах верхняя часть уступа дробится более интенсивно, однако при этом получается большая ширина развала за счет выброса пород верхней части уступа.

Таблица 2

Сравнение параметров и показателей буровзрывных работ, полученных в результате внедрения короткозамедленного взрывания

Параметры и показатели	Параметры и показатели буровзрывных работ			
	применявшиеся на карьере	новые предложенные для категории пород		
		I*	II*	III
Высота уступа, м	8—11	10—11	10—11	10—11
Диаметр скважины, м	200	200	200	200
Расстояние между скважинами, м	4—5	6	7	8,5
Расстояние между рядами, м	4—5	6	6	8
Линия сопротивления по подошве, м	5—10	8,0	8,5	9,0
Число рядов скважин, шт.	3	3	3	3
Перебур, м	1—1,5	3	2,5	2,0
Высота забойки, м	3,5—4,5	4,5	5	6,0
Способ взрывания	Мгновенный	Короткозамедленный	Короткозамедленный	Мгновенный
Конструкция заряда	Сплошная	Рассредоточенная	Рассредоточенная	Сплошная
Величина заряда, кг	200—250	250—350	250—350	230—300
Удельный расход ВВ, кг/м ³	0,620	0,500	0,500	0,350
Выход горной массы с 1 м скважины, м ³	28,5	38,0	38,0	56,0
Выход негабаритной массы, %	15	3—4,5	3—4,5	1,5—2
Развал горной массы, м	35	28—30	28—30	28

* Из-за частого перемеживания в опытных блоках пород I и II категории принимались параметры для II категории, в таблице приводятся средние показатели.

Из табл. 2 видно, что показатели массовых взрывов при новых параметрах и короткозамедленном порядке последовательном взрывании зарядов с интервалом замедления в 50 мсек значительно улучшились. Выход горной массы с 1 м скважины увеличился с 28,5 до 38 м³, выход негабарита снизился с 15 до 3—5%, удельный расход ВВ — с 0,620 до 0,500 кг/м³, величина развала горной массы уменьшилась с 35 до 28—30 м.

Кроме того, был ликвидирован выброс горной массы на верхнюю бровку уступа и уменьшилось заколообразование в тылу забоя.

Если ранее при перебуре 1,5 м наблюдался значительный выход «порогов», то при внедрении перебура на глубину 2,5 м пороги стали редким явлением. Величина развала горной массы оставалась значительной, что не позволяло производить массовые взрывы без разборки железнодорожных путей. Поэтому в дальнейшем усовершенствование буровзрывных работ было направлено на изыскание рациональных схем короткозамедленного взрывания.

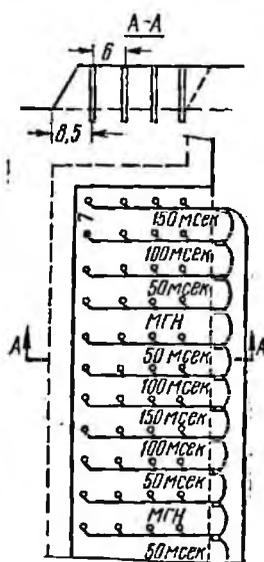
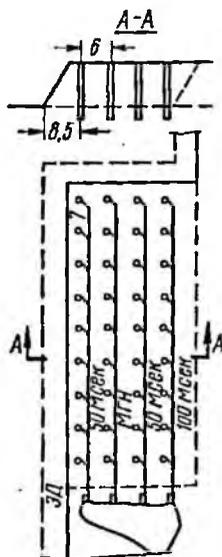
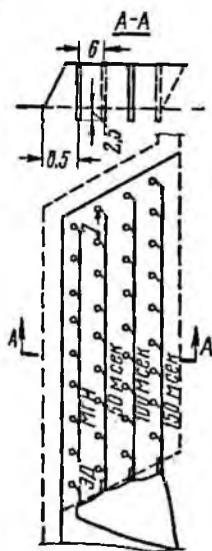


Рис. 1. Порядное последовательное взрывание скважин

Рис. 2. Взрывание с центральным продольным врубом

Рис. 3. Взрывание с поперечными врубами

Были испытаны следующие схемы взрывания: 1) порядное последовательное взрывание с шахматным расположением скважин; 2) с центральным продольным врубом при квадратном расположении скважин; 3) с поперечными врубами при квадратном расположении скважин (рис. 1, 2, 3).

Результаты испытаний различных схем взрывания на породах I—II категорий показали, что меньшая ширина развала горной массы получается при схеме взрывания с поперечными врубами и количестве рядов скважин более трех. Так, если при испытании приведенных на рис. 1 и 2 схем развал горной массы составлял 28—30 м, то при испытании показанной на рис. 3 схемы величина развала уменьшилась до 22—24 м. Качественные и количественные показатели массовых взрывов при испытании всех трех схем оставались на уровне приведенных в табл. 2.

Внедрение в практику работы карьера ряда организационных мероприятий, новых параметров буровзрывных работ, схемы взрывания с поперечными врубами и отсыпки защитного вала (для производства массовых взрывов без разборки железнодорожных путей) позволило в довольно короткий срок значительно улучшить показатели работы погрузочного и бурового оборудования и уменьшить объем трудоемких путевых работ.

Так, производительность экскаваторов ЭКГ-4 увеличилась на 8%, буровых станков на 10%, объем путевых работ уменьшился на 20%. Общая экономия от снижения затрат по карьере в год составила около 50 тыс. руб. Проведенная на 10-метровых уступах работа является первым этапом в совершенствовании буровзрывных работ на карьере Коршуновского горнообогатительного комбината. С связи с переходом предприятия в 1963 г. на 20-метровые уступы и шарошечное бурение скважин дальнейшее совершенствование буровзрывных работ должно вестись в направлении установления рациональных параметров буровой сетки при расположении зарядов в наклонных скважинах, изыскания экономически целесообразных ВВ, рациональной конструкции заряда и оптимальных режимов бурения.

В. М. Седых

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СИСТЕМ ПОДЗЕМНОЙ РАЗРАБОТКИ СЛЮДЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Методика экономической оценки

Экономическую эффективность систем разработок слюдяных месторождений наиболее часто определяют по разнице в себестоимости руды или рудной массы. Этот показатель нельзя считать достаточным критерием экономичности, так как от системы разработки зависит не только себестоимость, но и величина потерь и разубоживания руды, а следовательно и ее промышленная ценность.

Часто система разработки, при которой имеет место большое разубоживание, а следовательно, и снижение содержания слюды в добытой руде, несмотря на меньшие производственные расходы по добыче, может оказаться нерациональной из-за меньшей ценности руды и большего ее расхода на единицу готовой продукции.

Кроме того, от системы разработки в значительной степени зависит сохранность природных размеров слюды, так как повреждаемость кристаллов зависит не только от физико-механических свойств слюды, но и от характера производственных процессов добычи.

Слюда характеризуется тем, что добытая из разных жил она имеет различную ценность как сырье для получения электроизоляционных изделий. Например, из 1 т промсырца III группы, добытого на жиле № 1 рудника «Слюдянка», получается изделий на сумму 4,6 тыс. руб., а из 1 т промсырца III группы жилы № 92 рудника «Комсомольско-Молодежный» — на 5,9 тыс. руб. Таким образом, ценность промышленного сырья как готовой продукции рудника установить непосредственно на руднике довольно трудно.

При таких условиях эффективность той или иной системы разработки должна определяться не только в рамках рудника, но и с учетом всего производственного цикла, включая добычу и переработку руды и обработку слюды на слюдообрабатывающих фабриках.

Отсюда следует, что при оценке экономической эффективности системы разработки должны учитываться: а) промышленная ценность погашаемых запасов; б) расходы по всему производственному циклу, включая добычу и переработку руды, получение промсырца и переработку его на изделия; в) влияние потерь, разубоживания и повреждаемости слюды на экономику предприятия. Кроме того, необходимо учитывать производительность труда рабочих забойной группы.

Промышленная ценность погашаемых запасов

Под промышленной ценностью погашаемых запасов понимается стоимость слюдяных изделий, которые могут быть получены из слюды, извлеченной из 1 м³ погашаемых запасов, по установленной государственной цене.

Промышленная ценность руды помимо содержания в ней слюды и ее группового состава определяется уровнем развития техники и технологии переработки руды и полуфабрикатов, а также полнотой использования отходов производства.

Промышленная ценность 1 м³ запасов может быть определена по формуле

$$V = \alpha \beta c \left(\frac{\gamma_1 \sum P_1 + \gamma_2 \sum P_2 + \gamma_3 \sum P_3}{100} \right) + d, \text{ руб.}, \quad (1)$$

где c — содержание слюды в 1 м³ руды с учетом разубоживания, кг/м³;

α — извлечение слюды при обогащении жильной массы, доли единицы;

β — выход промсырца из забойного, доли единицы;

γ_1 — количества промсырца I группы в общем объеме промсырца, получаемого из 1 м³ жильной массы, %;

γ_2 — то же, II группы;

γ_3 — то же, III группы;

$\sum P_1$ — стоимость всех изделий, получаемых из 1 кг промсырца I группы, по установленной государственной цене, руб.;
 $\sum P_2$ — то же, II группы;
 $\sum P_3$ — то же, III группы;
 d — стоимость изделий, получаемых из отходов производства, руб.

В тех случаях, когда имеет место одновременно ручное и механическое обогащение слюдяных руд, промышленная ценность руды может быть определена по формуле

$$\begin{aligned}
 V = & k c \alpha \beta \left(\frac{\gamma_1 \sum P_1 + \gamma_2 \sum P_2 + \gamma_3 \sum P_3}{100} \right) + \\
 & + k_1 c_1 \alpha_1 \beta_1 \left(\frac{\gamma'_1 \sum P_1 + \gamma'_2 \sum P_2 + \gamma'_3 \sum P_3}{100} \right) + d, \text{ руб.}, \quad (2)
 \end{aligned}$$

где k — доля механического обогащения руды, доли единицы;
 k_1 — доля ручного обогащения, доли единицы;
 α — извлечение слюды при ручной выборке, доли единицы;
 β — выход промсырца из забойного сырца при ручной выборке, доли единицы;
 γ_1 — количество промсырца I группы в общем объеме промсырца, полученного на 1 м³ жильной массы при механическом обогащении, %;
 γ_2 — то же, II группы;
 γ_3 — то же, III группы;
 γ'_1 — количество промсырца I группы в общем объеме промсырца, полученного из 1 м³ жильной массы при ручном обогащении, %;
 γ'_2 — то же, II группы;
 γ'_3 — то же, III группы.

Остальные буквенные выражения имеют ранее принятые значения.

Расходы производства по всему циклу

В связи с тем, что количество и качество промсырца, получаемого из 1 м³ добытой руды, при разных системах разработки не постоянно, а также ввиду различия себестоимости добычи руды расходы производства по всему циклу будут изменяться и могут быть определены из следующего выражения:

$$U = A_s + A_n + A_r + A_d + A_o. \quad (3)$$

где U — эксплуатационные расходы по всему производственному циклу, руб/м³;
 A_s — величина эксплуатационных расходов по добыче 1 м³ руды, руб.

На большинстве слюдяных рудников эксплуатационные расходы включают в себя следующее:

$$A_3 = a + a_1 + a_2 + a_3 + a_4, \quad (4)$$

где a — себестоимость добычи и обогащения 1 м³ руды, руб.;

a_1 — цеховые расходы на 1 м³ руды, руб.;

a_2 — общезаводские расходы на 1 м³ руды, руб.;

a_3 — погашение горноподготовительных работ, руб.;

a_4 — погашение затрат на временные сооружения, руб.;

A_{II} — величина расходов на переработку забойного сырца, полученного из 1 м³ руды на промысел, руб.;

A_T — расходы на транспортирование промысрца, руб.;

A_0 — расходы на обработку промысрца на изделия, руб.;

A_d — расходы на получение готовой продукции из отходов, руб.

В свою очередь A_0 может быть определено по формуле

$$A_0 = B(\gamma_1 q_1 + \gamma_2 q_2 + \gamma_3 q_3), \quad (5)$$

где B — количество промысрца, получаемого из 1 м³ слюдяной руды, кг;

q_1 — расходы производства на обработку 1 кг промысрца I группы на изделия, руб.;

q_2 — то же, на обработку промысрца II группы;

q_3 — то же, на обработку промысрца III группы;

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ имеют ранее принятые значения.

Экономический ущерб от потерь при разработке слюдяных месторождений

В настоящее время на всех слюдяных рудниках классификация потерь производится по причинам их возникновения. В результате получается, что одни и те же потери на различных рудниках относятся к различным группам. Например, потери слюды в закладке на одних рудниках относятся к группе потерь, зависящих от системы разработки, на других — от неправильного ведения горных работ.

Кроме того, такая классификация очень неудобна для экономической оценки потерь, так как она не определяет, на какой стадии горных работ допускаются те или иные потери.

В настоящей работе использована классификация потерь, в основу которой положены производственные процессы*. По этой классификации все потери разделяются на две группы:

I — потери руды, связанные с условиями строительства рудника и вскрытием месторождения. К ним относятся потери руды в целиках, оставленных для предохранения горнокапитальных выработок, подземных и наземных сооружений.

* См. Гун-Шен-Бео. Исследование потерь и разубоживание руды при разработке жильных месторождений. Автореферат. М., 1960.

II — потери руды при добыче. II группа потерь, в свою очередь, может быть разделена на две подгруппы:

1) потери руды в связи с условиями подготовки блока к очистной выемке;

2) потери руды при очистной выемке. Эта подгруппа включает в себя два вида:

а) потери руды в неотбитом виде вследствие неполноты отбойки и оставления руды в целиках внутри блока;

б) потери руды в отбитом виде.

На слюдяных рудниках имеет место главным образом II группа потерь.

Специфическим видом потерь являются потери слюды в закладке, которые в основном происходят в результате ручной сортировки руды в подземных условиях, по существу являющейся процессом обогащения. В свою очередь, подземная ручная сортировка отбитой руды является технологическим процессом системы разработки горизонтальными слоями с закладкой и входит в производственный цикл этой системы. Таким образом, эти потери зависят от системы разработки и определяются техническим уровнем сортировки слюдяной руды в подземных условиях. Основным орудием труда при подземной сортировке является своеобразный инструмент, называемый «кошкой», которым выборщик разгребает отбитую руду тонким слоем и выбирает кристаллы.

Известно, что при содержании слюды до 10 кг/м^3 кристаллы в рудной массе визуалью не просматриваются даже при дневном освещении. Поэтому закладка по существу является рудой, из которой частично выбраны кристаллы слюды. Не случайно, что на ряде рудников треста Мамслюда, несмотря на высокую обеспеченность их разведанными запасами, организована повторная разработка ранее отработанных жил [1]. Оставляемая в закладке слюда имеет более низкое качество, чем извлекаемая, и представлена в основном кристаллами площадью до 50 см^2 , но, несмотря на это, потери слюды в закладке приносят наибольший экономический ущерб, так как они представляют собой прямое обесценивание добытой руды за счет неполного извлечения слюды.

Экономический ущерб, приходящийся на 1 м^3 добычи от части подготовленных, но не вынутых запасов, может быть определен из следующего выражения:

$$q_{\text{под}} = X_1(Z_p + Z_a + Z_n + D), \text{ руб.}, \quad (6)$$

где X_1 — количество теряемой руды, приходящейся на 1 м^3 извлекаемых запасов, в целиках, м^3 ;
 Z_p — затраты на разведку 1 м^3 промышленных запасов, руб.;
 Z_a — амортизация основных средств на 1 м^3 промышленных запасов, руб.;
 Z_n — затраты на погашение горноподготовительных работ, приходящиеся на 1 м^3 извлекаемых запасов, руб.;
 D — прибыль от добычи 1 м^3 промышленной руды, руб.

Прибыль устанавливается как разница между промышленной ценностью руды (V) и расходами производства по всему циклу (U).

$$D = (V - U), \text{ руб.} \quad (7)$$

Экономический ущерб от потери руды в отбитом виде может быть определен из следующего выражения:

$$q_{от} = X_2 (Z_p + Z_a + Z_n + Z_o + D), \text{ руб.}, \quad (8)$$

где X_2 — количество теряемой руды, приходящейся на 1 м³ извлекаемых запасов в отбитом виде, м³; •

Z_o — затраты на отбойку 1 м³ руды, руб.

Общий экономический ущерб от потерь руды в недрах определяется по формуле

$$Q_n = q_{под} + q_{от}, \text{ руб.} \quad (9)$$

Экономический ущерб от потерь слюды в закладке может быть определен промышленной ценностью слюды, оставляемой в закладке, за вычетом расходов, которые потребовались бы на обработку теряемой слюды, на доставку ее до фабрики и переработку этой слюды на изделия

$$q_{зап} = \omega \alpha' \left[\left(\frac{\gamma_1 \sum P_1 + \gamma_2 \sum P_2 + \gamma_3 \sum P_3}{100} \right) - (A_n + A_r + A_o) \right], \text{ руб.}, \quad (10)$$

где ω — количество теряемого в закладке забойного сырца, приходящегося на 1 м³ извлекаемых запасов, кг;

α' — выход промсырца из забойного сырца, оставляемого в закладке, доли единицы;

γ_1 — количество промсырца I группы в общем количестве промсырца, теряемого в закладке, %;

γ_2 — то же, II группы;

γ_3 — то же, III группы;

A_n — затраты на переработку забойного сырца, теряемого в закладке на промсырец, руб.;

A_r — затраты на транспортировку 1 кг промсырца до фабрики, руб.;

A_o — затраты на обработку 1 кг промсырца на изделия, руб.

Экономический ущерб от разубоживания

Разубоживание слюдяной руды вызывается примесью пустых пород при добыче и влияет на экономику через непроизводительные затраты на отбойку пустой породы, подземную и поверхностную откатку и на переработку ее на слюдовыборочной механической установке или вручную. Влияние разубоживающей породы на

извлечение кристаллов слюды при механическом обогащении не установлено, однако имеющиеся предварительные данные свидетельствуют о том, что разубоживание руды пустыми породами существенно не снижает извлечение слюды на слюдовыборочных установках.

Экономический ущерб от разубоживания может быть определен из следующего уравнения:

$$Q_p = y_1 + y_2 + y_3, \quad (11)$$

- где Q_p — экономический ущерб от разубоживания, руб.;
- y_1 — непроизводительные затраты, связанные с отбойкой и доставкой разубоживающей породы, отнесенные на 1 м^3 извлекаемых запасов;
- y_2 — непроизводительные затраты на подземную и поверхностную откатку и подъем разубоживающей породы;
- y_3 — непроизводительные затраты на обогащение пустой породы, приходящейся на 1 м^3 добытой руды.

В свою очередь,

$$y_1 = a \left(\frac{V_B}{K_p V_{ж}} - 1 \right), \quad (12)$$

- где a — себестоимость добычи 1 м^3 руды, франко-люк, руб.;
- V_B — количество извлекаемой руды в разрыхленном состоянии, м^3 ;
- $V_{ж}$ — количество отбитой жильной массы в блоке или исследуемой его части, м^3 ;
- K_p — коэффициент разрыхления.

Обозначив второй множитель в формуле (12) через P , получим

$$y_1 = aP. \quad (13)$$

Аналогичным образом

$$y_2 = a_1 P, \quad (14)$$

$$y_3 = a_2 P, \quad (15)$$

где a_1 — затраты на подземную и поверхностную откатку и подъем, отнесенные на 1 м^3 добытой руды, руб.;

a_2 — затраты на обогащение 1 м^3 руды, руб.

Общий экономический ущерб от разубоживания руды

$$Q_p = P(a + a_1 + a_2), \text{ руб.} \quad (16)$$

Экономический ущерб потерь от повреждаемости кристаллов слюды

Экономический ущерб от повреждаемости кристаллов определяется промышленной ценностью потерянной слюды за вычетом расходов, которые потребовались бы на ее обработку, если бы она была сохранена.

Экономический ущерб от повреждаемости слюды складывается из ущерба при очистных работах и из ущерба от проходческих работ.

$$Q_n = q_{оч} + q_{пр}, \text{ руб.} \quad (17)$$

Экономический ущерб от повреждаемости кристаллов при очистных работах определяется

$$q_{оч} = (K_1 \sum P_1 + K_2 \sum P_2 + K_3 \sum P_3) - (A_n + A_r + A_o), \text{ руб.,} \quad (18)$$

где K_1 — количество теряемой деловой слюды I группы от повреждаемости, отнесенное на 1 м³ добычи, кг;

K_2 — то же, II группы;

K_3 — то же, III группы.

Остальные буквенные выражения в формуле (18) имеют ранее принятые значения.

Величина ущерба от повреждаемости слюды при проходческих работах определяется из следующего выражения

$$q_{пр} = m [(K'_1 \sum P_1 + K'_2 \sum P_2 + K'_3 \sum P_3) - (A_n + A_r + A_o)], \text{ руб.,} \quad (19)$$

где m — объем проходческих работ, приходящийся на 1 м³ извлекаемых запасов, м³;

K'_1 — количество теряемой деловой слюды I группы от повреждаемости при добыче 1 м³ руды проходческими работами, кг;

K'_2 — то же, II группы;

K'_3 — то же, III группы.

Потери слюды от повреждаемости при проходческих работах велики (примерно 30%), и это обстоятельство важно учитывать при экономической оценке систем разработки слюдяных месторождений.

Сравнивая полученные величины: промышленную ценность добытой руды, расходы производства по всему циклу, чистый доход или убыток, экономическое значение потерь, разубоживание и повреждаемость кристаллов слюды, а также учитывая производительность труда рабочих забойной группы, возможно выбирать из числа конкурирующих систем разработки наиболее экономичную и эффективную. В том случае, когда необходимо дать сравнительную экономическую оценку применяемых систем разработки, последние должны быть приведены к одинаковым горнотехническим условиям.

Экономическая оценка применяемых систем разработки слюдяных месторождений Мамско-Чуйского района

На рудниках треста Мамслюда в настоящее время применяются следующие системы подземной разработки:

горизонтальными слоями с закладкой и ручной подземной выборкой слюды;

с магазинированием руды;

подэтажных штреков с отбойкой руды глубокими скважинами.

В настоящей работе произведена экономическая оценка двух последних систем и сравнение их с системой разработки горизонтальными слоями с закладкой, являющейся основной на рудниках треста Мамслюда.

Для расчетов были использованы данные, полученные в результате опытной отработки блоков системами подэтажных штреков и с магазинированием, и отчетные показатели рудников по системе с закладкой по жилам, на которых проводились опытные работы. Следует отметить, что при опытной отработке блоков по ряду организационных причин ввиду слабой технической оснащенности и отсутствия навыков в работе полностью не выявлены преимущества систем подэтажных штреков и с магазинированием руды перед системой с закладкой по себестоимости добычи 1 м³ слюдяной руды, производительности труда и интенсивности разработки жил.

Конечные результаты расчетов по изложенной методике для конкретных условий рудников «Слюдянка» и «Комсомольско-Молодежный» приведены в таблице.

Таблица

Сравнительные данные по рудникам «Слюдянка» и «Комсомольско-Молодежный»

Показатели	Рудник «Комсомольско-Молодежный», жила № 52		Рудник «Слюдянка», жила № 1	
	с закладкой	подэтажные штреки	с закладкой	с магазинированием
Промышленная ценность погашаемых запасов, руб.	54,40	67,50	21,33	26,50
Расходы производства по всему циклу, руб.	58,25	60,28	40,23	36,50
Прибыль от добычи 1 м ³ слюдяной руды, руб.	—	7,22	—	—
Убыток от добычи 1 м ³ слюдяной руды, руб.	3,85	—	18,10	10,0

Экономический ущерб, отнесенный на 1 м³ добытой руды от всех видов потерь при системе подэтажных штреков на руднике «Комсомольско-Молодежный» составляет 7,40 руб., в том числе: от повреждаемости слюды 2,84 руб., в недрах 4,56 руб.; при системе с закладкой всего 9,74 руб., в том числе: от повреждаемости 1,78 руб., в недрах 7,96 руб.

Экономический ущерб от разубоживания при системе подэтажных штреков 2,84 руб., при системе с закладкой 1,93 руб.

Экономический ущерб от всех видов потерь при системе с магазинированием на руднике «Слюдянка» составляет 2,21 руб., в том числе: от повреждаемости слюды 0,62 руб., в недрах 1,59 руб.; при системе с закладкой всего 3,42 руб., в том числе от повреждаемости 0,52 руб., в недрах 2,90 руб.

Экономический ущерб от разубоживания при системе с магазинированием 0,80 руб., при системе с закладкой 0,93 руб.

Расчеты показывают, что в одинаковых горнотехнических условиях системы разработки подэтажными штреками и с магазинированием являются более экономичными и эффективными по сравнению с системой горизонтальными слоями с закладкой и ручной подземной выборкой слюды. Сравнивать между собой системы с магазинированием и подэтажных штреков в данном случае нельзя, так как результаты расчетов относятся к различным горно-геологическим условиям.

Выводы

1. Изложенная методика экономической оценки систем разработки слюдяных месторождений позволяет производить экономическую оценку как проектируемых, так и применяемых систем подземной разработки.

2. Расчеты, выполненные по изложенной методике, показывают, что применение системы разработки горизонтальными слоями с закладкой и подземной немеханизированной выборкой слюды в большинстве случаев для отработки рудных жил Мамско-Чуйского месторождения нерационально.

3. Во всех случаях, когда горногеологические условия позволяют применить магазинирование, подэтажную выемку и другие эффективные и экономичные системы, следует применять их взамен системы с закладкой.

4. Потери слюды от повреждаемости кристаллов большого влияния на экономику не оказывают.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочарников М. М., Седых В. М. Полнее обрабатывать запасы слюды. «Разведка и охрана недр», 1962, № 12.
2. К вопросу определения высоты этажа при разработке слюдяных месторождений. Решение техсовета треста Мамслюда. Технико-экономический бюллетень Иркутского СХХ. 1962, № 12.

Б. Г. Мельников, Б. Д. Бурлуцкий

ИЗУЧЕНИЕ ПРИЧИН ПОВРЕЖДЕНИЯ СЛЮДЫ ПРИ ВЗРЫВНОЙ ОТБОЙКЕ

Вопрос о потерях слюды от повреждений при взрывной отбойке и о характере повреждений кристаллов изучен слабо.

В 1960—1962 гг. сотрудниками Иркутского политехнического института на ряде предприятий треста Мамслюда были проведены исследования по выработке основных положений методики определения потерь слюды от повреждений при взрывной отбойке¹. На основании этих работ был сделан вывод о том, что «повреждаемость кристаллов слюды не может являться критерием при выборе параметров буровзрывных работ». Так как в проведенных работах не были определены количественные потери слюды, этот вывод пока является преждевременным.

Предварительными опытными работами, проведенными Иригредметом в 1960—1961 гг. на предприятиях Слюдянского рудоуправления, были выявлены значительные трудности в выборе рационального метода исследования. Эти трудности прежде всего заключаются в невозможности оценки качества кристаллов слюды, находящихся в нетронутом взрывом массиве пород, а поскольку качество исходного сырья остается неизвестным, все последующие выводы относительно потерь слюды не получают должного обоснования. Поэтому было признано целесообразным использование метода меченых кристаллов непосредственно в производственных опытах и метода моделирования в лабораторных условиях, так как оба они дают возможность изучить качество исходного сырья (т. е. кристаллов слюды до взрыва) и получить достаточно обоснованные закономерности. Предварительные эксперименты на моделях, проведенные в 1961 г., подтвердили этот вывод.

По современным представлениям, разрушение породного массива производится ударной волной сжатия, трансформирующейся при отражении от обнаженной поверхности в волну растяжения, и расширяющимися продуктами детонации ВВ. В результате скачкообразного возрастания давления в зарядной камере происходит резкий динамический удар и порода в непосредственной близости от заряда сильно измельчается, поскольку напряжения сжатия, вызываемые ударной волной, значительно превышают предел ее прочности. За счет потери части энергии на измельчение породы в дальнейшем ударная волна сжатия разрушений не производит, однако вызываемые ею тангенциальные напряжения приводят к образованию ряда радиальных трещин. Основной массив разрушается трансформированной от обнаженной поверхности волной растяжения. Расширяющиеся продукты детонации производят механическую работу по перемещению разрушенной породы. Поскольку реальные взрываемые среды (горные породы) обладают той или иной степенью трещиноватости, удельный вес ударных волн и продуктов детонации ВВ в процессе разрушения породы различен, причем с увеличением степени трещиноватости взрываемого массива удельный вес продуктов детонации в процессе раз-

¹ См. А. И. Ляхов, Л. М. Радченко и др. Состояние буровзрывных работ и пути их совершенствования на карьерах треста Мамслюда. Технико-экономический бюллетень Иркутского СХУ, 1962, № 7.

рушения увеличивается. Применительно к трещиноватым горным породам можно выделить три основные зоны разрушения в пределах радиуса действия взрыва: измельчения, дробления и разделения. Величина этих зон обуславливается характером трещиноватости, типом ВВ, конструкцией и диаметром заряда.

При разрушении взрывом слюдосодержащих пород кристаллы слюды будут находиться во всех трех указанных зонах. Наиболее интенсивные нарушения целостности кристаллов слюды следует ожидать в зоне измельчения, так как в ней действуют весьма высокие напряжения сжатия; разрушение кристаллов слюды в этой зоне будет происходить как по плоскостям спайности с разделением кристалла на несколько пластин, так и по трещинам с разрывом кристалла на несколько частей; за счет непосредственного воздействия продуктов детонации отдельные кристаллы могут быть пережаты и смяты до такого состояния, что полностью потеряют свои деловые качества. Наибольшие повреждения, а следовательно, и наибольшие потери будут иметь кристаллы I и II групп, причем за счет разрыва по трещинам возможен частичный переход этих кристаллов в низшую III группу.

В зоне дробления разрушение породы происходит за счет напряжений, вызываемых волной растяжения, причем крупность кусков в этой зоне выше, чем в первой. Так как прочностные свойства слюды при этом в направлении, параллельном спайности, выше прочностных свойств породы, то разрушение кристаллов слюды будет, очевидно, происходить только по плоскостям спайности с разделением на несколько пластин; разрушения кристалла по не имеющему трещин месту могут быть только у границы с зоной измельчения, причем здесь также возможен переход высших групп в низшие.

В третьей зоне разрушение породы происходит только по трещинам естественной отдельности под действием продуктов детонации. Здесь можно ожидать разрушения отдельных кристаллов только по плоскостям спайности с разделением кристалла на несколько пластин.

Во всех трех указанных зонах будут также повреждения кристаллов, вызываемые при движении разрушенной массы породы. В этом случае разрушения будут происходить в основном по плоскостям спайности и как исключение — по трещинам. Наибольшие потери слюды при движении породы будут за счет образования царапин, вмятин от удара и частичного сдира поверхностных слоев кристаллов.

Из изложенного видно, что наибольшим повреждениям кристаллы слюды будут подвергаться в зоне измельчения; с удалением от заряда количество поврежденных кристаллов будет уменьшаться и на каком-то расстоянии от него станет постоянным. Исходя из этого, можно выделить зону интенсивных нарушений целостности кристаллов слюды и зону малых постоянных нарушений целостности.

Величина первой зоны зависит от диаметра заряда, его конструкции и типа ВВ; в этой зоне будут наблюдаться наиболее интенсивные нарушения целостности кристаллов и, следовательно, наибольшие потери слюды от повреждений. Величину этой зоны можно регулировать изменением диаметра заряда, его конструкции и типа ВВ. Величина потерь слюды от повреждений во второй зоне невелика и является постоянной для любого метода взрывной отбойки.

Изложенные теоретические соображения подтверждаются экспериментальными работами, результаты которых приводятся ниже.

Экспериментальные исследования проводились на песчано-цементных моделях размером $400 \times 400 \times 300$ мм; раствор заливался в металлические кассеты, в которых в установленном порядке закладывались кристаллы мусковита (рис. 1).

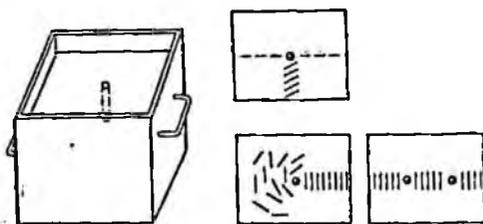


Рис. 1. Общий вид модели и схемы размещения слюды в песчано-цементном растворе

Для закладки в модели отбирались кристаллы определенной жилы, обработанной до промсырца. В опытную партию включались плотные, пластинчатые с минимальным количеством дефектов кристаллы, имеющие с обеих сторон полезную площадь. Перед закладкой в модель производилась тщательная зарисовка кристалла слюды и всех его дефектов, определялись его толщина, вес и полезная площадь; на каждый кристалл максимальное число раз наносился порядковый номер (табл. 1). После заливки модель выдерживалась в течение трех месяцев. Временное сопротивление материала модели сжатие составляло 250 кг/см^2 .

Взрывание модели производилось зарядами весом 75, 100 и 150 г из аммонита № 6 ЖВ; инициирование заряда осуществлялось гремучертуттетриловыми электродетонаторами. Восемнадцать моделей имели по одному шпuru и четыре — по два. Диаметр шпuru составлял 18, 23, 28 мм. Взрывание производилось в тупиковом забое полигона Слюдянского рудоуправления. После взрыва выбирались все кристаллы слюды и линейным способом определялся гранулометрический состав взорванного материала модели.

Кристаллы, выбранные после взрыва, обрабатывались в лаборатории для выявления полезной площади. Оценка потерь слюды от повреждения производилась на основании определения весовых потерь и потерь полезной площади.

Данные, полученные при взрывании моделей, позволяют проанализировать потери слюды в зависимости от ряда факторов.

Таблица 1

Данные о партии кристаллов, заложенных в модели

№ модели	Количество кристаллов в модели, шт.	Вес, г				Толщина, мм		
		минимальный	максимальный	средний	всех кристаллов	минимальная	максимальная	средняя
1—9	10	50	106	79,7	786	4	4,7	4,3
	10	61	90	71,5	667	2,5	4,0	3,25
10—18	10	10	22	19	180	1,3	3,6	2,3
	10	1,3	4	2,5	23	0,5	0,7	0,57

Продолжение табл. 1

№ модели	Количество кристаллов в модели, шт.	Полезная площадь, см ²			Длина кристаллов, см		
		минимальная	максимальная	средняя	минимальная	максимальная	средняя
1—9	10	50	70	68,4	9,5	13,7	11
	10	50	70	67,5	10	12,7	10,6
10—18	10	12	35	21,9	6,9	10,3	8
	10	12	35	23,2	6,8	9,5	8

Потери слюды от повреждений кристаллов при взрыве на различном расстоянии от оси заряда. Принятый порядок расположения кристаллов относительно оси заряда (см. рис. 1) позволил выявить закономерности повреждения кристаллов в указанных зонах и определить для условий эксперимента величину этих зон. Как видно из табл. 2, общие весовые потери слюды от повреждений при взрыве модели составляют 18,6—41,0%, в зависимости от веса заряда, с увеличением которого весовые потери увеличиваются. Наибольшие весовые потери слюды наблюдаются на расстоянии от заряда, равном 2—3 его диаметрам, причем с увеличением расстояния от заряда величина потерь слюды закономерно снижается (рис. 2).

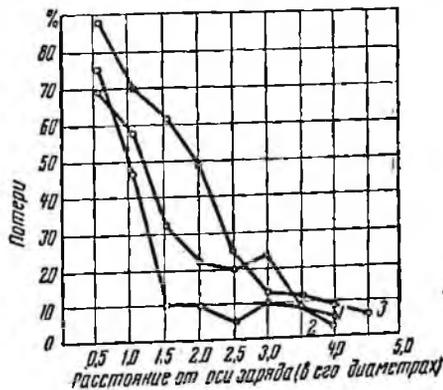


Рис. 2. Потери слюды от повреждений в зависимости от расстояния от оси заряда:

1 — вес заряда 75 г; 2 — вес заряда 100 г; 3 — вес заряда 150 г

Из данных табл. 2 видно, что наибольшие потери слюды в зависимости от веса заряда наблюдаются на расстояниях до 1,5—3 диаметров заряда. На расстояниях, превышающих указанные выше, потери слюды резко уменьшаются и несколько

стабилизируются, причем на расстояниях более 5 диаметров заряда потерь нет.

Таблица 2

Весовые потери слюды на различных расстояниях от заряда, %

Вес заряда, г	Общие потери слюды, %	Потери слюды, %									
		Расстояния от заряда в диаметрах заряда									
		0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
75	18,6	76	46	10	9,8	5,4	11	8,6	5,1	—	—
100	23,6	63,3	57,5	32,8	21,4	19,2	23,4	8,6	4,7	—	—
150	41,0	89	70	62	49	24,7	12,8	11,4	9,2	6,8	—

На основании данных табл. 2 и рис. 2 можно установить следующие пределы зоны наиболее интенсивных повреждений:

Вес заряда, г	75	100	150
Зона повреждений, в диаметрах заряда	1,5	2,0	3,0

Величина полной зоны, в которой наблюдаются потери слюды от повреждений, не превышает 5 диаметров заряда.

Потери слюды от повреждений при взрыве зарядов различного диаметра. Как видно из рис. 3, увеличение в 1,5 раза диаметра заряда при взрывании моделей приводит к увеличению потерь слюды в 1,5—2 раза, причем потери слюды от повреждений для тонких кристаллов возрастают прямо пропорционально увеличению диаметра заряда (прямые 2 и 4), для кристаллов большей толщины наибольшие потери слюды происходят при диаметре заряда от 23 до 28 мм (линии 1 и 3), так как возрастает число кристаллов, разделенных по плоскостям спайности на отдельные пластины и разрушенных по целому месту.

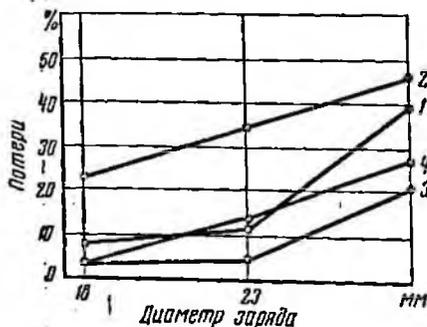


Рис. 3. Потери слюды в зависимости от диаметра заряда:

1 — кристаллы площадью 23 см² и толщиной 2,3 мм; 2 — кристаллы площадью 23 см² и толщиной 0,6 мм; 3 — кристаллы площадью 67 см² и толщиной 4,3 мм; 4 — кристаллы площадью 67 см² и толщиной 3,2 мм

Увеличение потерь слюды можно объяснить увеличением интенсивных повреждений при постоянном общем разрушении объема модели. Можно ожидать, что в производственных условиях увеличение диаметра заряда повлечет за собой увеличение потерь слюды от повреждений, если объем взрываемой на скважину породы будет изменяться в очень

малых пределах. Очевидно, при любом диаметре заряда минимальные потери слюды будут в случае применения оптимальных параметров расположения зарядов во взрываемом массиве.

Переход кристаллов в низшую группу. Переход кристаллов высших групп в низшую возможен как за счет разделения их по плоскостям спайности на отдельные пластины, так и за счет разрыва по целому месту.

Из рис. 4 видно, что наиболее интенсивное разделение кристаллов по плоскостям спайности происходит в зоне до 1,5—2 диаметров заряда, где на каждый кристалл приходится в среднем до 3—4,8 вновь образовавшихся пластин; в зоне от 1,5 до 3,5—4 диаметров заряда количество вновь образовавшихся пластин на один исходный кристалл остается примерно постоянным и на расстоянии, большем 4 диаметров заряда, происходит резкое уменьшение кристаллов, разделяющихся по плоскостям спайности. Наиболее интенсивный переход кристаллов I и II групп в низшую группу происходит в зоне до 1—1,5 диаметров заряда (здесь 35—55% всех кристаллов теряют свое качество по полезной площади). В зоне от 1—1,5 до 3 диаметров заряда число кристаллов, переходящих в низшую группу, остается примерно постоянным, причем на расстоянии 3—3,5 диаметров заряда происходит резкое уменьшение числа кристаллов, переходящих в низшую группу. После этого потери качества по полезной площади вновь остаются примерно на одном уровне (рис. 5).

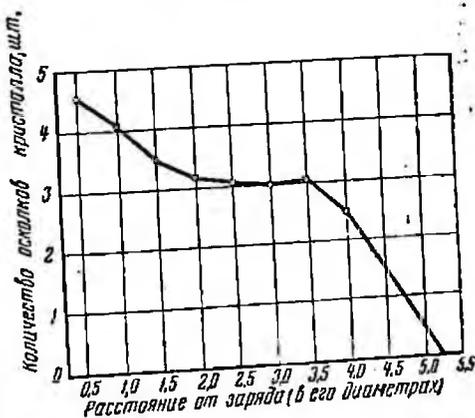


Рис. 4. Зависимость количества вновь образовавшихся кристаллов (осколков) на один опытный кристалл

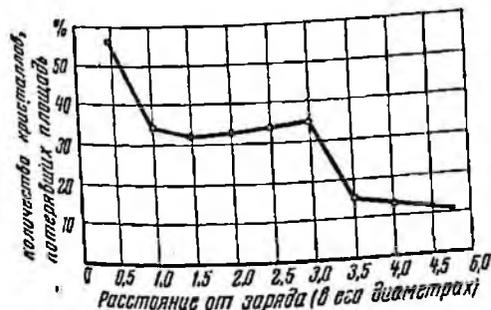


Рис. 5. Потери полезной площади кристаллов в зависимости от расстояния от оси заряда

Зависимость потерь слюды от повреждений при взрыве от количества шпуров. Приведенные выше данные показывают, что при взрывании одиночного шпура образуется зона наиболее

интенсивных потерь, имеющая радиус в зависимости от веса заряда от 1,5 до 3 диаметров заряда.

При взрывании нескольких зарядов в шпурах суммарная величина зоны интенсивных повреждений увеличивается, следовательно, должны увеличиться абсолютные потери слюды от повреждений (рис. 6). Из рис. 6 видно, что при взрывании двух шпуров абсолютные потери слюды в 1,5—2 раза выше потерь при взрывании моделей с одним шпуром.

Изложенные материалы подтверждают приведенные теоретические соображения о наличии зоны наиболее интенсивных повре-

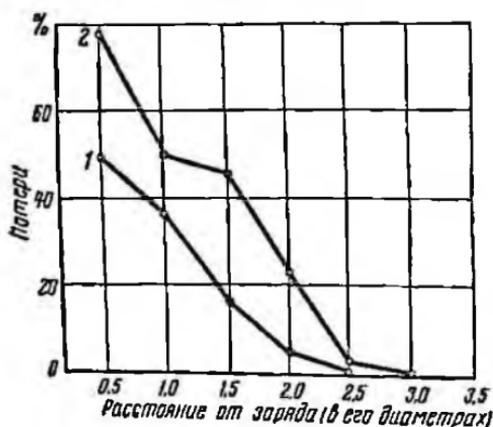


Рис. 6. Потери слюды от повреждений на различном расстоянии от оси заряда при различном числе шпуров:
1 — взрыв одиночного шпура; 2 — взрыв двух шпуров

дений. Эти данные позволяют высказать некоторые соображения относительно выбора тех или иных параметров взрывной отбойки слюдосодержащих пород.

Объем зоны наиболее интенсивных повреждений (т. е. зоны наибольших потерь) можно выразить следующим образом:

$$V_p = \frac{\pi D^3}{4} l_3, \text{ м}^3, \quad (1)$$

где D — диаметр зоны, м;
 l_3 — длина заряда выше подошвы уступа, м.

Но так как можно принять максимально

$$D = 2R = 2 \cdot 3d_3 = 6d_3, \quad (2)$$

то выражение (1) примет вид

$$V_p = \frac{\pi \cdot 36d_3^3}{4} l_3 = 28,2d_3^3 l_3, \quad (3)$$

где d_3 — диаметр заряда, м.

Если взрывается группа зарядов, то суммарный объем зоны наибольших повреждений составит

$$V_p^c = 28,2d_3^3 l_3 N, \quad (4)$$

где N — число взрывааемых зарядов.

Соотношение

$$K = \frac{V_p^c}{V_{вл}} \cdot 100 = \frac{2820d_3^3 l_3}{aWH\varphi}, \quad (5)$$

где a — расстояние между зарядами, м;

W — сопротивление по подошве, м;

H — высота уступа, м;

φ — коэффициент отрыва, назовем коэффициентом относительной степени потерь слюды от повреждений при взрыве, или коэффициентом потерь слюды. Очевидно, при прочих равных условиях величина этого коэффициента будет зависеть от диаметра заряда, его длины и параметров расположения зарядов во взрываемом массиве, т. е. каждому методу отбойки и выбранным параметрам расположения зарядов в массиве будет соответствовать свой коэффициент потерь слюды. Для примера дается оценка новых параметров взрывной отбойки слюдосодержащих пород на карьерах комбината Алдан-слюда, где выход горной массы с 1 м скважины был увеличен с 31 до 43,5 м³ при диаметре скважин 200 мм.

Для расчета примем длину заряда выше подошвы уступа 6 м. Величина коэффициента потерь слюды составит:

при применявшихся параметрах отбойки ($A=31 \text{ м}^3$)

$$K_1 = \frac{2820 \cdot 0,2^2 \cdot 6}{31 \cdot 12} = 1,82;$$

при новых параметрах отбойки ($A=43,5 \text{ м}^3$)

$$K_2 = \frac{2820 \cdot 0,2^2 \cdot 6}{43,5 \cdot 12} = 1,29.$$

Относительное снижение потерь от повреждений при применении новых параметров взрывной отбойки составит

$$\Delta K = \frac{1,82}{1,29} = 1,4 \text{ раза.}$$

Если карьеры комбината перейдут на отбойку слюдосодержащих пород зарядами в наклонных скважинах по сетке 4×4 м, то коэффициент потерь слюды составит

$$K = \frac{2820 \cdot 0,105^2 \cdot 6}{4 \cdot 4 \cdot 10 \cdot 1,0} = 1,16.$$

Снижение потерь слюды от повреждений при взрыве по сравнению с методом отбойки зарядами в вертикальных скважинах составит:

при новых параметрах отбойки

$$\Delta K = \frac{1,29}{1,16} = 1,15 \text{ раза;}$$

при применявшихся параметрах отбойки

$$\Delta K = \frac{1,82}{1,16} = 1,57 \text{ раза.}$$

На карьерах треста Мамслюда большое распространение при отбойке слюдосодержащих пород имеют малокамерные заряды и в малом объеме применяется отбойка зарядами в вертикальных скважинах. Представляет интерес оценка этих методов по величине коэффициента потерь слюды. Сечение «рукава» (выработка под малокамерный заряд) обычно не менее 0,8×0,8 м, длина

заряда не более 2 м; длина «рукава» составляет 8—9 м, а выход горной массы с 1 м «рукава» составляет 100—120 м³. При скважинной отбойке диаметр скважины равняется 0,2 м, выход горной массы до 36 м³, длина заряда выше подошвы уступа 4—6 м, длина скважины 13—14 м.

При расчете получены следующие значения: малокамерные заряды

$$K_1 = \frac{2820 \cdot 0,8^2 \cdot 2}{120 \cdot 8} = 3,11,$$

заряды в вертикальных скважинах

$$K_2 = \frac{2820 \cdot 0,2^2 \cdot 6}{36 \cdot 13} = 1,44.$$

Относительное увеличение потерь слюды при отбойке малокамерными зарядами составляет

$$\Delta K = \frac{3,11}{1,44} = 2,6.$$

Приведенные расчеты показывают нецелесообразность применения при отбойке слюдосодержащих пород камерных и малокамерных зарядов.

По паспорту буровзрывных работ (подземно-очистные работы) комбината Алданслюда при двух отлетных плоскостях длина шпура составляет 1,2 м, выход породы на 1 м шпура 0,5 м³, длина заряда 0,6 м, диаметр шпура 0,043 м. Коэффициент потерь при шпуровой отбойке в этом случае составляет

$$K = \frac{2820 \cdot 0,043^2 \cdot 0,6}{0,5 \cdot 1,2} = 12,1.$$

Как видно, при шпуровой отбойке слюдосодержащих пород коэффициент потерь слюды высок. Очевидно, применение такого паспорта шпуровой отбойки является нерациональным.

Выводы

1. При взрывной отбойке слюдосодержащих пород потери от повреждений вызываются разрывом кристалла слюды по трещинам, разделением его по плоскостям спайности на несколько пластинок, царапинами, вмятинами и сдиrom поверхностных слоев кристалла.

2. При взрывной отбойке слюдосодержащих пород можно выделить зону наиболее интенсивных повреждений и зону постоянных малых повреждений; величину первой зоны можно регулировать изменением диаметра заряда, его конструкции и типом ВВ, величина второй зоны зависит только от радиуса разрушения.

3. Экспериментальные данные взрывания моделей показывают, что величина зоны наиболее интенсивных повреждений имеет радиус около 3 диаметров заряда.

4. Для оценки того или иного метода отбойки и ее параметров можно использовать коэффициент потерь, численно равный отношению объема зоны наиболее интенсивных повреждений к объему зоны разрушения пород зарядом, обусловливаемому радиусом разрушения.

5. Ориентировочные подсчеты показывают, что наибольший коэффициент потерь наблюдается при отбойке камерными и малокамерными зарядами, наименьший — при отбойке зарядами в наклонных скважинах. Основным мероприятием снижения потерь слюды от повреждений при взрывной отбойке следует считать переход на рациональные параметры отбойки зарядами в вертикальных и наклонных скважинах. Отбойку слюдяных руд камерными, малокамерными и шпуровыми зарядами следует считать нерациональной.

З. Г. Баймашев, М. М. Бочарников, В. М. Седых

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СИСТЕМЫ ПОДЭТАЖНЫХ ШТРЕКОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ СЛЮДЯНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Широкое распространение на слюдяных рудниках получила система разработки горизонтальными слоями с закладкой и механизированной подземной выборкой слюды. Объем добычи руды этой системой в тресте Мамслюда за I квартал 1963 г. составил около 73% общей добычи подземным способом.

К достоинствам варианта системы с закладкой, применяемого на слюдяных рудниках, следует отнести возможность отработки рудных тел с весьма сложной морфологией, полноту отработки зон ослюденения, низкие потери слюды от повреждений кристаллов при добыче, небольшой объем подготовительных работ. Однако указанная система разработки имеет серьезные недостатки: сложную технологию добычи, низкую интенсивность отработки блоков, низкую производительность труда, высокую себестоимость добычи 1 м³ жильной массы, значительные потери слюды в закладке (до 40%), большие расходы дефицитного лесоматериала, ограниченные возможности механизации трудоемких процессов.

Широкое применение системы разработки с закладкой становится сдерживающим фактором дальнейшего роста добычи слюды. Перечисленные недостатки системы и сравнительно благоприятные горногеологические условия залегания слюдяных месторождений предопределяют необходимость замены ее другими эффективными системами разработки.

Иргиредметом в 1957—1961 гг. проведены испытания системы разработки с магазинированием руды на рудниках треста Мамслюда, которые показали, что магазинирование в соответствующих горногеологических условиях вполне приемлемо для разработки

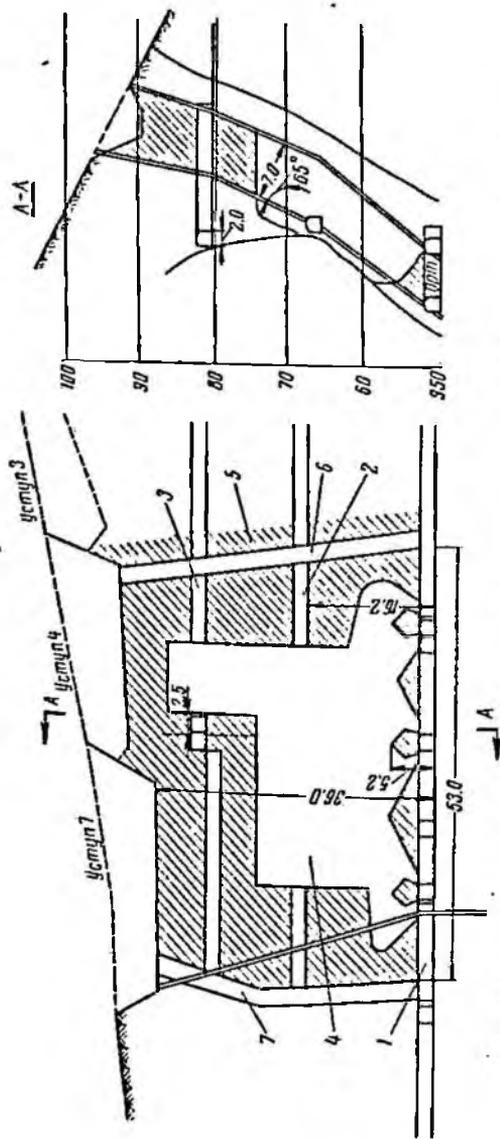


Рис. 1. Общий вид опытного блока, обрабатываемого системой подэтажных штретков:
 1 — штретк № 1; 2 — подэтажный штретк № 1; 3 — подэтажный штретк № 2; 4 — блок № 1; 5 — блок № 1-а,
 6 — восстающий № 2; 7 — восстающий № 3

большинства слюдяных месторождений и является более экономичным и эффективным по сравнению с системой с закладкой.

Следующим этапом в работе Иргиредмета над изысканием и испытанием рациональных систем разработки слюдяных месторождений было испытание системы подэтажных штреков со скважинной отбойкой руды. Опытные работы проходили на жиле № 92 рудника «Комсомольско-Молодежный», сложенной среднезернистым неяснографическим пегматитом с ослюденением в центральной части. Контакты жилы с вмещающими породами — двухслюдяными гнейсами и сланцами — четкие, ровные и прямые. Средняя мощность жилы 8 м. Угол падения 42—55°. Коэффициент крепости руды по М. М. Протодьяконову 10—12, вмещающих пород 12—14. Приток воды в летнее время составляет 6—8 м³/ч, в зимнее время полностью отсутствует. Выход промсырца из забойного сырца составляет 54,1%. Групповой состав промсырца: I группа — 7%, II — 10,9%, III — 82,1%.

Параметры опытного блока (рис. 1):

длина, м	53
высота вертикальная, м	36
высота наклонная, м	45

Подготовка опытного блока к очистной выемке заключалась в проведении откаточного штрека, блоковых восстающих, заездов к дучкам, выпускных дучек и двух подэтажных штреков.

Для уменьшения толщины надштрекового целика и упрощения конструкции днища блока выпуск горизонт с последующей погрузкой ее в вагонетки погрузочной машины ЭПМ-1. Конструкция днища блока показана на рис. 2. Разбивка негабаритов производилась накладными зарядами ВВ в дучках. Подсечка камеры заключалась в проходке подсечного штрека на высоте 4 м от почвы откаточного штрека и снятия ленты высотой 2,0—2,5 м по всей площади блока мелкошпуровым способом.

Отбойка камерного запаса производилась глубокими скважинами из подэтажных штреков. Бурение скважин осуществлялось

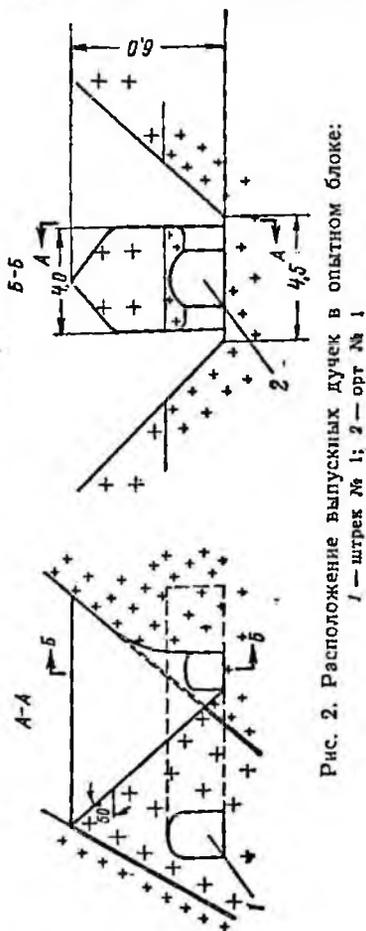


Рис. 2. Расположение выпускных дучек в опытном блоке.
1 — штрек № 1; 2 — орг № 1

станком БА-100. Очистная выемка была начата от середины блока и продвигалась к флангам. Началу очистной выемки предшествовало образование отрезной щели. Следует отметить, что проходку отрезной щели с помощью глубоких скважин осуществить не удалось. Однако несмотря на это, эксперименты следует продолжать. Удовлетворительные результаты могут быть получены лишь в том случае, если скважины при бурении будут иметь небольшие отклонения от проектного направления.

Во время опытных работ было взорвано одиннадцать вееров глубоких скважин и отбито 4,4 тыс. м³

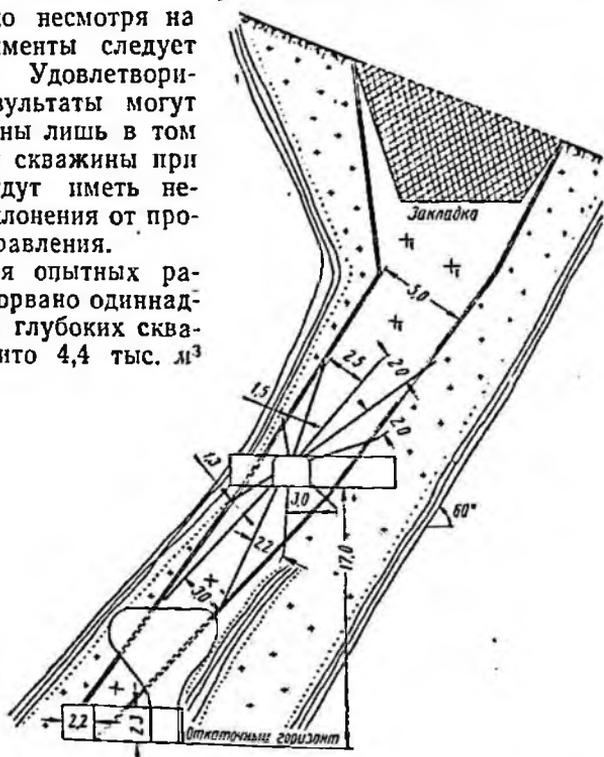


Рис. 3. Расположение скважин в веере при отбойке камерных запасов

жильной массы. Расстояние между концами скважин в веерах составляло 2—4 м; линия наименьшего сопротивления 2,5—3,5 м. Расположение скважин в веере показано на рис. 3. Ниже приведены показатели взрыва глубоких скважин:

Общая длина скважин в веере, м	59
Величина заряда ВВ, кг	300
Отбито горной массы, м ³	290
Расход ВВ на 1 м ³ породы, кг	1,03
Выход руды с 1 м скважин, м ³	4,9
Выход негабаритных кусков, %	14,8
Л. и с., м	3,5

При расстоянии между концами скважин 4 м наблюдались «стаканы» длиной до 1,2 м; часть руды у контактов оставалась не отбитой. Видимо, расстояние между концами скважин в аналогичных условиях не следует принимать более 3 м. Удельный расход

ВВ на опытных работах составил $0,79 \text{ кг/м}^3$, выход горной массы с 1 м скважины $5,0-5,5 \text{ м}^3$, выход негабаритных кусков $14-16\%$, скорость бурения $1,8 \text{ м/смену}$.

Низкие показатели по отбойке руды объясняются маломощным компрессорным парком на жиле, частым отключением электроэнергии, а также тем, что опытные работы не были обеспечены квалифицированными бурильщиками на станках БА-100.

Чистое время бурения без учета вспомогательных операций составило всего $10-12\%$ календарного.

Среднемесячная добыча руды из опытного блока за 1961 г. составила 398 м^3 , максимальная 600 м^3 , годовая 4776 м^3 , что по сравнению с системой с закладкой в условиях жилы № 92 выше в 1,73 раза.

Слюда жилы № 92 очень высокого качества. Кристаллы имеют пластинчатую форму и легко расщепляются по плоскостям спайности. Количество тонкого промсырца по опытному блоку составило $18,3\%$. Согласно условиям поставки, количество тонкого промсырца в общем объеме не должно быть более 20% . За 1961 г. в целом по тресту Мамслюда выход тонкого промсырца составил 23% .

Технико-экономические показатели системы разработки подэтажными штреками по сравнению с системой с закладкой приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные технико-экономические показатели систем разработки подэтажными штреками и горизонтальными слоями с закладкой по жиле № 92

Показатели	Система разработки	
	подэтажными штреками	горизонтальными слоями с закладкой
Среднемесячная добыча руды из блока, м^3	398	230
Максимальная добыча руды из блока за месяц, м^3	600	364
Производительность труда рабочего очистного забоя, $\text{м}^3/\text{смену}$	1,24	1,09
Себестоимость добычи 1 м^3 руды очистными работами, руб.	14,81	14,65
Себестоимость добычи с учетом подготовительных работ, руб.	15,30	14,65
Потери руды, %	10,9	3
Потери слюды в недрах, %	Нет	30
Разубоживание, %	18	13,6
Расход на 1 м^3 добычи руды:		
сжатого воздуха, м^3	120	102
электроэнергии, $\text{квт}\cdot\text{ч}$	23	13
аммонита, кг	0,79	1,24
крепёжного леса, м^3	0,014	0,06

Высокая себестоимость добычи руды и низкая производительность труда, полученные при отработке блока, объясняются тем, что рудник не имел опыта разработки рудных тел этой системой, а также крайне неудовлетворительным снабжением электроэнергией, сжатым воздухом, запасными частями и водой (в зимнее время).

Отечественный и зарубежный опыт показывают, что система подэтажных штреков является достаточно производительной и имеет следующие достоинства:

простоту технологического цикла, состоящего из отбойки и выпуска руды;

возможность применения мощного горного оборудования;

низкую себестоимость добычи и высокую производительность труда;

высокую интенсивность отработки блока;

возможность механизации всех основных производственных процессов;

хорошие условия проветривания;

небольшой расход ВВ и лесоматериалов;

возможность выдачи руды по мере отбойки.

К недостаткам системы следует отнести:

значительный объем подготовительных и нарезных работ;

двухстадийность отработки блока;

значительные потери руды при отработке целиков.

Первоначально предполагалось, что потери слюды от повреждений при системе подэтажных штреков будут несколько выше, чем при системах с магазинированием и с закладкой, так как на величину этих потерь будет оказывать дополнительное влияние взрывание глубоких скважин. Однако это предположение не подтвердилось.

Определение весовых потерь слюды от повреждения кристаллов производилось методом «меченых кристаллов», который большинством исследователей в области разработки слюдяных месторождений считается наиболее приемлемым для этой цели.

За время испытания системы разработки было подготовлено две партии меченых кристаллов. Первая партия была запущена в производственный процесс при взрыве веера скважин на первом подэтаже, вторая — на втором подэтаже. Высота первого подэтажного штрека от горизонта откаточного штрека составила 16 м, второго 32 м. Кристаллы слюды размещались в специальные скважины, часть кристаллов, имевших размеры больше диаметра скважин, укладывались на почву подэтажного штрека.

Для определения качественной характеристики забойного сырца были взяты две пробы. Потери забойного сырца от повреждений с учетом данных отработки двух партий меченых кристаллов и результатов опробования забойного сырца приведены в табл. 2.

Таблица 2

Потери забойного сырья от повреждения кристаллов при системе подэтажных штреков

Площадь, см ²	Потери, %			
	общие		деловой слюды	
	Первая партия	Вторая партия	Первая партия	Вторая партия
3—25	0,39	1,88	0,01	0,02
25—50	0,39	0,84	0,05	0,35
50—100	0,60	0,41	0,15	0,10
100—200	0,23	0,63	0,08	0,06
200 и более	—	0,09	—	0,01
Всего	2,21	3,85	0,29	0,54

В результате анализа меченых кристаллов после прохождения всех процессов добычи выявлено, что наиболее часто встречающимися видами повреждений являются: частичный излом, под которым чаще всего подразумевается потеря слабого края (21 и 19,8%) и расслоение кристаллов на две части (20 и 23%); 46,5% меченых кристаллов при первом опыте и 44,1% при втором прошли производственный процесс без изменений. Общие весовые потери забойного сырья в первом опыте составили 2,21%, во втором 3,85%.

Потери деловой слюды достигали соответственно 0,29 и 0,54%. Таким образом, потери слюды от повреждения кристаллов при системе подэтажных штреков оказались незначительными и мало отличающимися от аналогичных потерь при системе с закладкой.

Работами Иргиредмета установлено также, что при скважинной отбойке потери слюды от повреждений значительно меньше, чем при мелкошпуровой. Относительное снижение потерь при скважинной отбойке для условий опытного блока составляет 1,34 раза¹.

Опытные работы по применению системы разработки подэтажными штреками и скважинной отбойкой руды на руднике «Комсомольско-Молодежный» показали целесообразность ее применения для разработки слюдяных месторождений в соответствующих геологических условиях. Данной системой возможно отработать около 16% всех разведанных запасов слюдяных руд Мамско-Чуйского района, подлежащих подземной разработке.

Месторождения мусковита имеют обычно небольшие размеры, поэтому, как правило, отработка их возможна одним блоком. Длина блока может достигать 70—80 м, а высота этажа 50—60 м. При отработке жилы одним блоком фланговые восстающие следует проходить по пустым породам, что увеличит камерные запасы и уменьшит потери в целиках.

¹ См. статью Б. Г. Мельникова и Б. Д. Бурлуцкого «Изучение причин повреждения слюды при взрывной отбойке» в настоящем сборнике.

Выпуск руды может быть осуществлен на почву откаточного горизонта с последующей механической погрузкой или через лопки с предварительным дроблением на горизонте грохочения. При небольших запасах желателен выпуск по первому способу.

Отбойку камерных запасов целесообразно производить глубокими скважинами. Веерное расположение скважин следует применять при выдержанных элементах залегания рудного тела; в случае же отработки жил со сложными горногеологическими условиями преимущество имеет параллельное расположение скважин. Расстояние между скважинами при параллельном расположении можно принимать равным 1,8—2,5 м. Параметры отбойки веерами глубоких скважин указаны выше.

С целью уменьшения вторичного разубоживания руды работы по отбойке камерных запасов должны вестись интенсивно. Во избежание смерзания руды отбойку последующего слоя нужно производить после полного выпуска руды от предыдущего взрыва. Выемку целиков возможно осуществлять массовым обрушением на незаложенные камеры.

Технико-экономические показатели системы подэтажных штреков при достаточном освоении и нормальном снабжении горных работ электроэнергией и сжатым воздухом безусловно могут быть повышены в 1,5—2 раза по сравнению с полученными при опытной отработке блока.

Систему разработки горизонтальными слоями с закладкой, отличающуюся многочисленными недостатками и во многих случаях не соответствующую горногеологическим условиям, необходимо как можно быстрее заменять другими эффективными системами и применять ее лишь для отработки слюдяных месторождений со сложной морфологией и с крупномерной слюдой.

РАЗДЕЛ III

ОБОГАЩЕНИЕ

И. В. Чипанин, Н. И. Холмовская, Г. П. Азовская

ОБОГАЩЕНИЕ КАРБОНАТИТОВЫХ РУД

Карбонатитовые руды представляют собой новый вид ниобий-танталового сырья. Минералогический состав руд этого типа отличается большим разнообразием. Основными минералами в них являются кальцит, анкерит и другие карбонаты, значительным распространением пользуются слюды, апатит, амфибол, пироксен, магнетит, титаномagnetит, нефелин, полевые шпаты, кварц, сульфиды (пирит, пирротин), гидроокислы железа (лимонит, лимонитизированный пирит). Ниобий-танталовые минералы в этих рудах представлены обычно пирохлором, гатчеттолитом или другими танталсодержащими разновидностями пирохлора.

Для первичного обогащения ниобий-танталовых руд как в отечественной, так и зарубежной практике обычно применяют схемы стадийного гравитационного обогащения, существенно не отличающиеся от обычных гравитационных схем, применяемых в обогащении вольфрамовых и оловянных руд. Схемы обогащения карбонатитовых руд имеют некоторые особенности, связанные с характером их минералогического комплекса.

Примером обогащения карбонатитовых руд является переработка коппитовых руд месторождения Сёве (Южная Норвегия) и провинции Баден (ФРГ).

Высокосортная ниобиевая руда содержит от 0,2 до 0,5% Nb_2O_5 и представлена в основном известняком или доломитом. Коппитовые руды обогащают на концентрационных столах с последующим удалением из грубых гравитационных концентратов пирита флотацией, а магнетита — магнитной сепарацией. Апатит выделяется из концентрата путем выщелачивания азотной кислотой; получающийся при этом азотнокислый кальций используется в качестве удобрений.

Окончательный концентрат содержит около 50% Nb_2O_5 при извлечении, равном 80—90%.

В другом из названных месторождений (ФРГ, провинция Баден) коппит находится совместно с апатитом в скарнах. Руда содержит от 0,2 до 0,5% Nb_2O_5 . Технологическая схема переработки коппитовых руд состоит из операций химического и механического обогащения. Для удаления кальцита руду обрабатывают азотной

кислотой, а получающийся при этом азотнокислый кальций используют в качестве удобрения.

Продукт кислотной обработки обогащают на концентрационных столах. Гравитационные концентраты после магнитной сепарации содержат 16—17% Nb_2O_5 при извлечении, равном 85—90%.

По данным отечественной и зарубежной практики, пирохлорные карбонатные руды обогащают по комбинированному схем [2, 3]. Для карбонатитов одного из месторождений Канады, со-

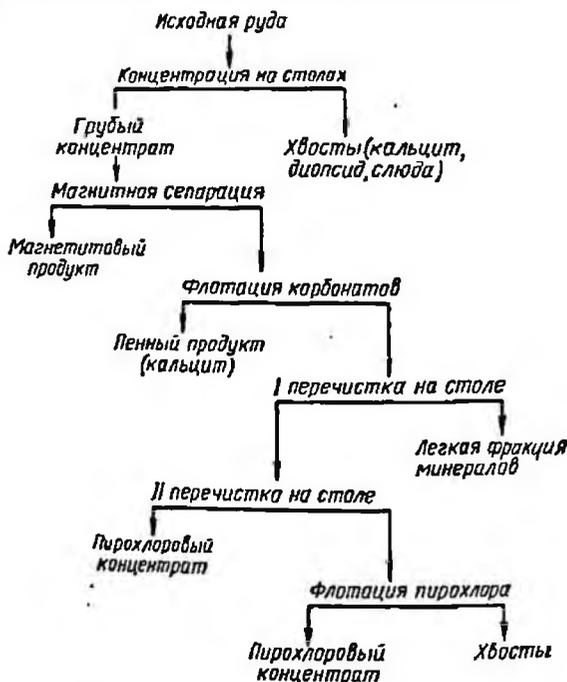


Рис. 1. Схема гравитационного обогащения карбонатитовой руды с доводкой концентрата магнитной сепарацией и прямой флотацией пирохлора

держащих в своем составе кальцит, диопсид, апатит, магнетит, слюду, пирохлор и сульфиды, предложена схема комбинированного гравитационно-флотационного обогащения (рис. 1 и 2).

При обогащении кальцитовых карбонатитов по схеме, показанной на рис. 1, получены высококачественные пирохлорные концентраты с содержанием 50% Nb_2O_5 при общем извлечении, равном 80%. Оригинальным в данной технологии является применение 8-оксихиналина при флотации пирохлора.

Обогащение карбонатитовой руды другого канадского месторождения осуществляют по более сложной гравитационной флотационной схеме (см. рис. 2). В обоих случаях обеспечивается

комплексное использование сырья, так как дополнительно к пироклоровому концентрату получают магнетитовые, пиритные и апатитовые концентраты.

За последние годы проведено много работ, посвященных исследованию отечественных карбонатитовых руд, содержание основных породообразующих минералов в которых колеблется в следующих пределах: кальцита 74—76%, анкерита 12—8%, апатита около 7%, магнетита около 2%, гидроокислов железа около 0,1%, сульфидов железа 0,3—1,7%, слюд 1—4%, ильменита до 1%, амфибола 0,2—1%, гематита и кварца — единичные зерна. Основ-

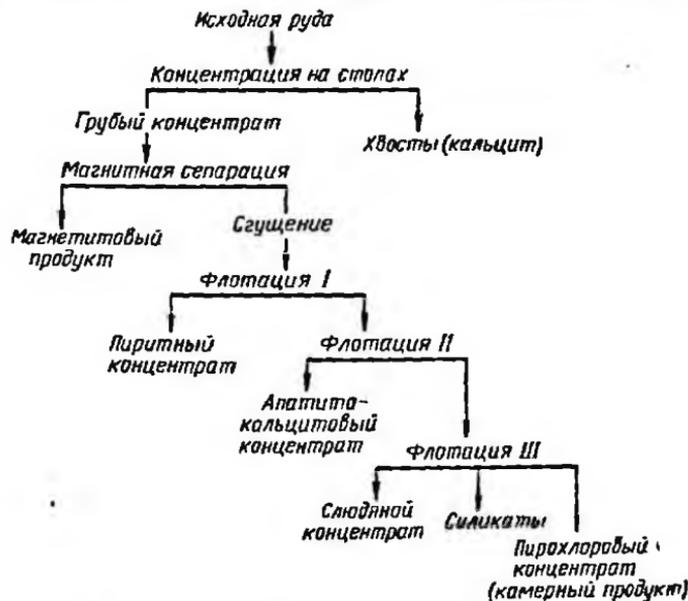


Рис. 2. Схема гравитационного обогащения карбонатитовой руды с доводкой концентрата магнитной сепарацией и обратной флотацией пироклора

выми ценными минералами в рудах являются пироклор, колумбизированный пироклор и гачеттолит.

При попутном извлечении могут представлять интерес магнетит и апатит. Пироклор представлен в виде довольно мелкой вкрапленности с максимальными размерами зерен 2—3 мм. В основном зерна пироклора мельче 0,25 мм (до 80% общего содержания минерала в рудах).

Применительно к данному типу руд разработаны комбинированные схемы обогащения — гравитационно-флотационная и с предварительным термохимическим обогащением [6], обеспечивающие комплексное извлечение ценных составляющих сырья.

Гравитационно-флотационная схема может быть осуществлена в двух вариантах. Гравитационная часть схемы (рис. 3) в первом варианте представляет собой двухстадийное обогащение

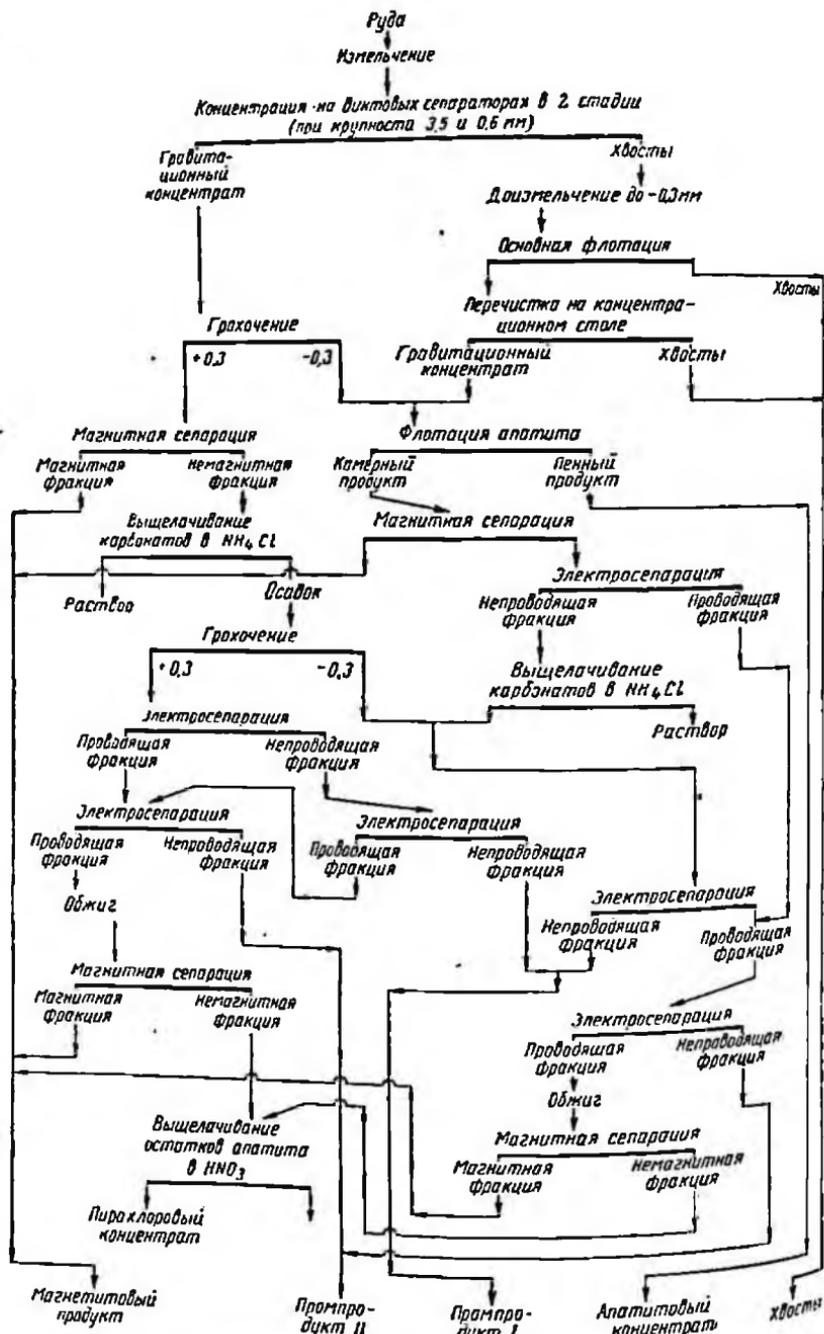


Рис. 3. Схема стадийного гравитационно-флотационного обогащения карбонатитовых руд

на винтовых сепараторах или концентрационных столах, а флотационная — прямую флотацию пирохлора с реагентами катионного типа (аминами).

Грубые флотационные концентраты содержат в своем составе главным образом кальцит, апатит, слюду, пирохлор, амфибол, магнетит и другие железные минералы. Этот концентрат является промпродуктом данной ветви и может подвергаться или перечистке на столе для окончательного выделения из него легкой фракции, или очистке флотационным методом с удалением в голове процесса остатков карбонатов, апатита и слюды.

Последующая доводка флотационного концентрата (его зернистой части) может осуществляться до кондиционного состава по схеме доводки грубого гравитационного концентрата с применением магнитной и электрической сепараций или путем флотации с получением некондиционного продукта, пригодного для металлургической переработки.

При совместной доводке гравитационных и флотационного концентратов по единой схеме получается кондиционный пирохлоровый концентрат, извлечение Nb_2O_5 в который достигает 71,5% (табл. 1).

При раздельной доводке гравитационного и флотационного концентратов схема их обработки также включает магнитную и электрическую сепарации (для гравитационного концентрата), выщелачивание карбонатов в растворах хлористого аммония [7], кислотную обработку и флотацию пирохлора (для грубого флотационного концентрата).

Минералогический состав флотационного концентрата представлен в основном железными минералами (окислы железа, лимонит, магнетит). Дальнейшее повышение качества этих концентратов может быть достигнуто при условии выделения указанных минералов.

Таблица 1

Показатели обогащения карбонатитовых руд по двухстадийной гравитационной схеме обогащения с последующей флотацией

Наименование продуктов	Состав продуктов, %										Извлечение, %		
	Nb_2O_5	Ta_2O_5	P_2O_5	S	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	Fe	Tl	As	Nb_2O_5	P_2O_5
Пирохлоровый концентрат	42,3	0,65	0,039	—	10,6	0,28	7,76	16,3	—	—	—	71,5	—
Апатитовый концентрат	0,16	—	28,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	34,1
Магнетитовый концентрат	0,44	—	0,16	—	—	—	—	—	3,0	—	—	—	—

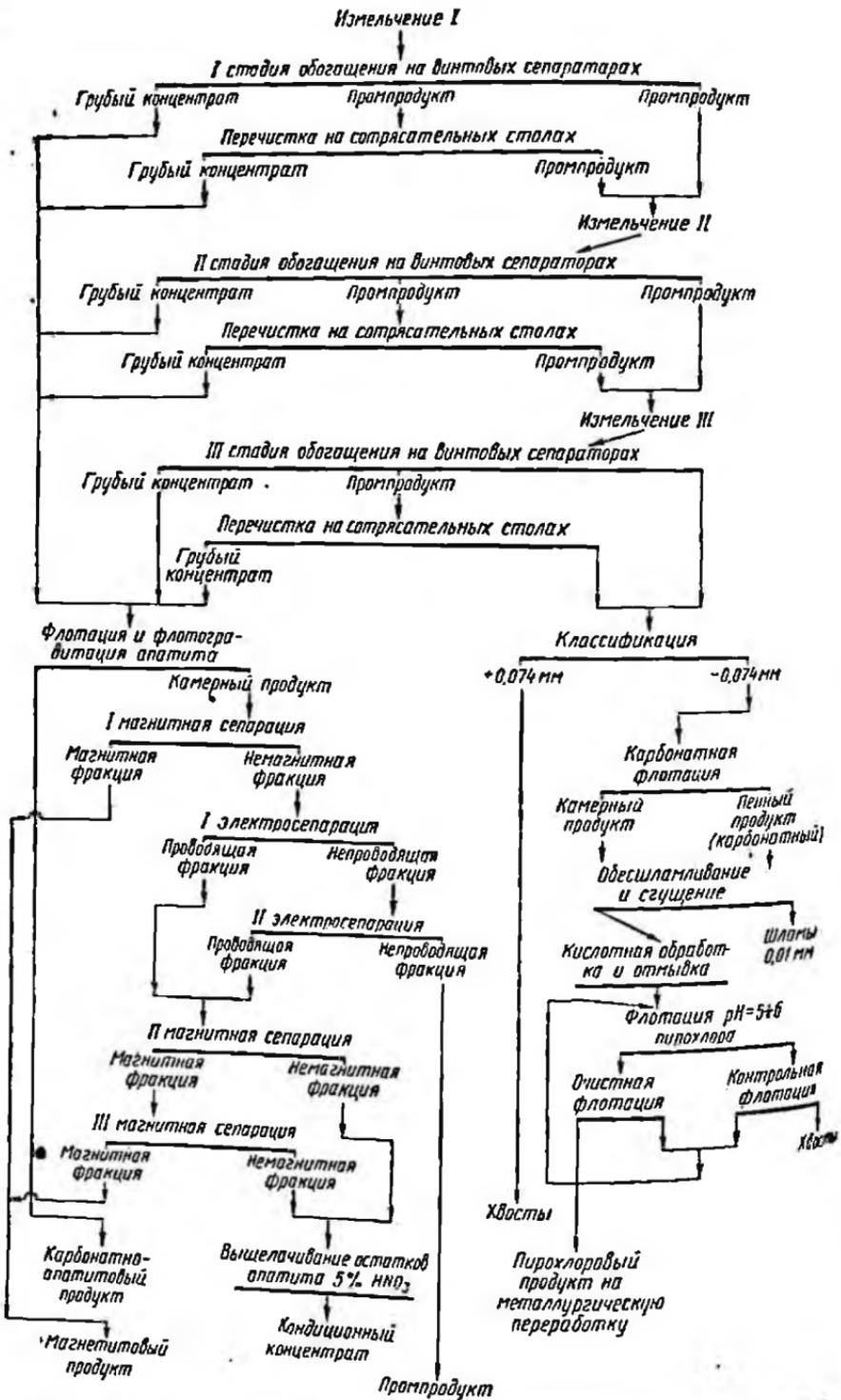


Рис. 4. Схема трехстадийного гравитационно-флотационного обогащения карбонатитовых руд с флотацией шламов

Флотационная селекция пирохлора и окисленных железных минералов, в том числе и магнетита, в настоящее время не достигнута. Кроме пирохлорового концентрата из карбонатитовых руд получается апатитовый концентрат с различным содержанием пятиоксида фосфора, пригодный для производства удобрений электро-термическим методом или путем переработки на преципитат.

Второй вариант гравитационно-флотационной схемы (рис. 4) представляет собой трехстадийное гравитационное обогащение с дополнительной флотацией шламов крупностью $-0,074$ мм.

При стадийном гравитационном обогащении на концентрационных столах или винтовых сепараторах получены грубые концентраты, содержащие около 3% Nb_2O_5 , извлечение Nb_2O_5 в такие концентраты достигает 78%.

Флотационная схема переработки шламов состоит из трех карбонатных флотаций с очистками пенных продуктов. Промпродукты, получаемые в очистных флотациях, возвращаются в голову предыдущих операций. Камерный продукт последней контрольной карбонатной флотации после сгущения и обесшламливания подвергается кислотной обработке с отмывкой до pH промывных вод, равной 5—6. Затем проводится флотация пирохлора с реагентами анионного типа (олеатом или алкилсульфатом натрия).

Таким образом, при флотационном обогащении шламов карбонатитовых руд используется метод «обратной» флотации с концентрацией пирохлора в камерном продукте карбонатной флотации. Флотационный пирохлоровый концентрат содержит около 5% Nb_2O_5 и является приемлемым продуктом для химико-металлургической переработки на техническую пятиокись ниобия.

Грубый гравитационный концентрат доводится до кондиционного состава указанными выше способами. Извлечение ниобия в товарные продукты (кондиционный пирохлоровый концентрат и техническую пятиокись ниобия) составляет в данном случае около 66%.

Одной из оригинальных технологических схем обработки карбонатитовых руд является схема с термохимическим обогащением (рис. 5). Термохимическое обогащение руды осуществляется путем обжига (при температуре $1000^\circ C$). Огарок подвергается гашению водой и грохочению на сите 2 мм. При этом материал крупнее 2 мм доизмельчается и поступает в общий цикл. Нижний продукт грохочения (классы -2 мм) классифицируется дважды в гидроциклоне с выделением известковых шламов в слив и песков в виде первичного концентрата для последующего обогащения [6].

Термохимическое обогащение позволяет получить первичный концентрат со степенью концентрации пирохлора, апатита и магнетита, равной примерно 4—5. В первичном концентрате термохимического обогащения количество карбонатов (в виде неразложившихся карбонатов и известковых шламов) составляет только 36%, содержание апатита возрастает до 29 и магнетита до 9—10%. При флотации первичного концентрата была замечена высокая концентрация ионов кальция в пульпе, что вызывало значительные

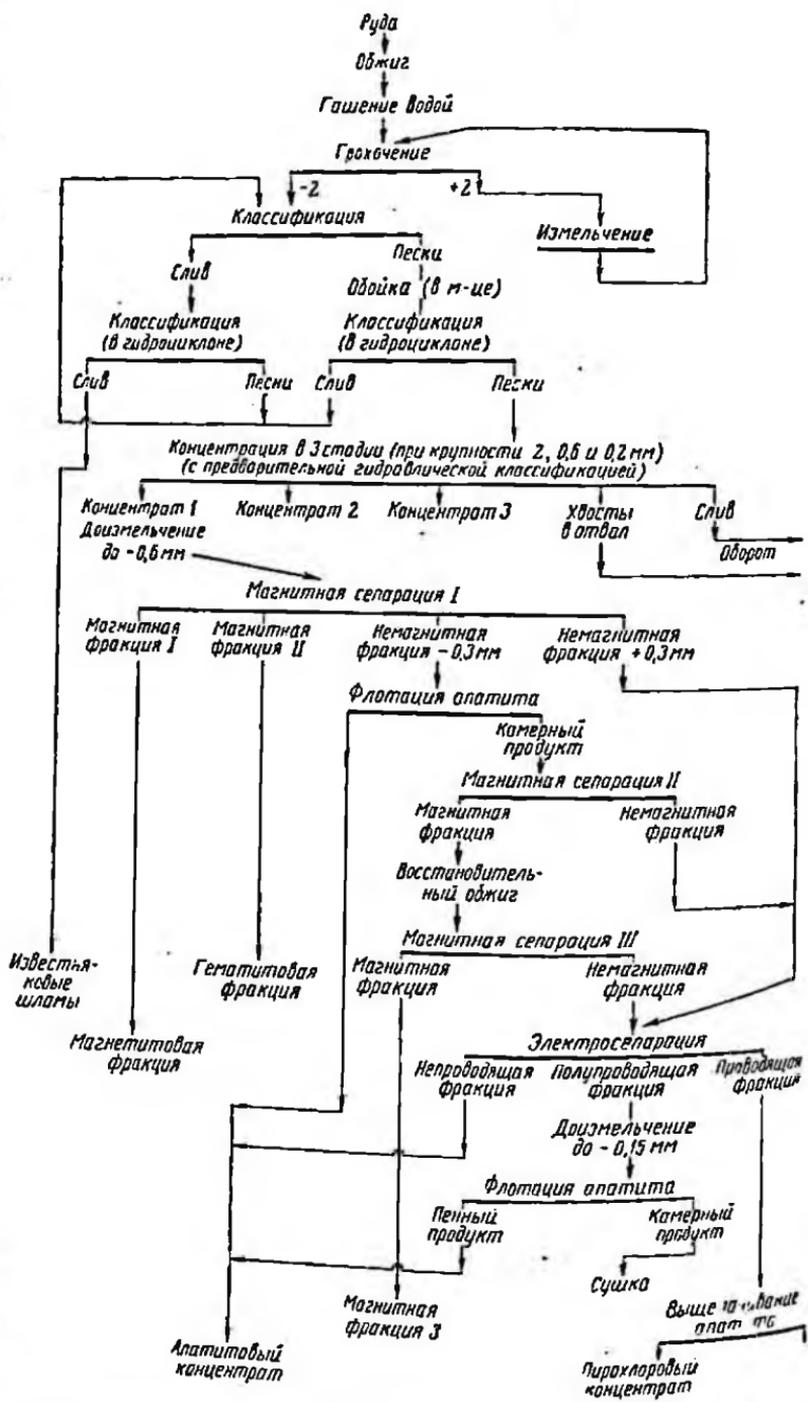


Рис. 5. Схема обогащения карбонатитовой руды с предварительной термохимической подготовкой

затруднения и приводило к нарушению селекции. Поэтому дальнейшее обогащение первичного концентрата осуществлялось трехстадиальной концентрацией классифицированного материала на столах (при крупности —2, —0,6 и —0,2 мм). Полученные гравитационные концентраты доводились до кондиционного состава методами флотации, магнитной и электрической сепараций.

Минералогический состав концентратов изменяется в зависимости от крупности исследуемого класса. Такое различие в их составе позволило разграничить доводочные операции для классов —0,3 и +0,3 мм. Мелкие классы в данном случае являются по существу апатитовым продуктом с невысоким содержанием пирохлора, а в крупных классах апатит и пирохлор находятся почти в равных количествах. Для выделения пирохлорового концентрата из крупных классов оказывается достаточным разделить материал путем электросепарации на непроводниковую (apatитовый продукт) и проводниковую фракции (пирохлоровый концентрат).

Для мелких классов схема окончательной доводки выглядит несколько по-иному: первоначально выделяется путем флотации апатит. Камерный продукт апатитовой флотации направляется на две последовательные магнитные сепарации, немагнитные фракции разделяются путем электросепарации на проводниковую и непроводниковую фракции. Схема обеспечивает получение высококачественных пирохлоровых концентратов, содержащих до 50% Nb_2O_5 при извлечении в них 67% Nb_2O_5 и апатитовых кондиционных концентратов (табл. 2).

Таблица 2

Показатели обогащения карбонатитовых руд по комбинированной схеме с термохимическим обогащением

Наименование продуктов	Состав продуктов, %						Извлечение, % (от исходной руды)	
	Nb_2O_5	P_2O_5	Ta_2O_5	S	SiO_2	TiO_2	Nb_2O_5	P_2O_5
Пирохлоровый концентрат	51,0	0,15	0,67	0,1	5,05	5,30	67,4	—
Апатитовый концентрат	—	38,4	—	—	—	—	—	55,0

Выводы

1. Карбонатитовые пирохлоровые руды имеют сложный минералогический состав: основными породообразующими минералами в них являются карбонаты, апатит, флогопит, магнетит, сульфиды, пирохлор, амфибол, пироксен, диопсид, иногда кварц и полевой шпат. Вкрапленность ценного минерала — пирохлора в рудах этого типа весьма неравномерная и изменяется в широких пределах даже для руд одного месторождения.

2. В соответствии с вещественным составом карбонатитовых руд рациональными схемами для их обогащения являются схемы стадийного обогащения с извлечением ценных минералов по мере их освобождения от сростков. Особое значение для руд данного типа приобретает предварительное термохимическое обогащение.

3. В процессах первичного обогащения получают грубые концентраты с невысоким содержанием в них ценных минералов. Доводка этих грубых концентратов осуществляется или путем флотации (выделение легкофлотируемых минералов и пирохлора в отдельные концентраты), или методами магнитной и электрической сепарации в сочетании с флотационным обогащением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург А. И., Нечаева Е. А., Лавренов Ю. Б., Пожарническая Л. К. Редкометалльные карбонатиты. Сб. «Геология месторождений редких элементов», вып. 1. Госгеолтехиздат, 1958.

2. Полькин С. И., Быков Ю. А., Шаповалов Г. М. Флотация пирохлора и шпркона. Бюллетень, 1959, № 5.

3. Ниобиновая обогатительная фабрика (Квебек, Канада). Экспресс-информация. «Цветная металлургия», 1962, № 4.

4. Производство и применение редких металлов в США. Бюллетень технико-экономической информации № 8, 1961.

5. Метод обогащения руд, содержащих редкоземельные элементы. «Горное дело», 1961, № 1.

6. Черняк А. С., Черных В. П. Термохимическое обогащение редкометалльных карбонатитовых руд. Ирриредмет, Научные труды, вып. 10. Госгортехиздат, 1961.

7. Черняк А. С. Химическое обогащение карбонатных руд редких металлов. Ирриредмет, Научные труды, вып. 10. Госгортехиздат, 1961.

И. В. Чипанин, Н. И. Холмовская, Б. В. Левинский

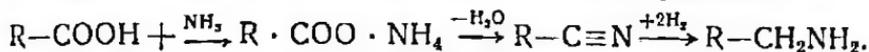
ПРЯМАЯ ФЛОТАЦИЯ ПИРОХЛОРА ИЗ КАРБОНАТИТОВЫХ РУД С РЕАГЕНТОМ ОРА*

Развитие флотации руд редких металлов задерживается ограниченностью ассортимента катионных реагентов и их высокой стоимостью. Поэтому создание новых реагентов на базе дешевого сырья и их испытание представляют большой интерес для редкометалльной и в первую очередь для перерабатывающей карбонатитовые руды промышленности.

Большинство катионных реагентов являются солями аминов, в их отличительные свойства определяются как методом получения, так и исходным сырьем. Промышленный синтез аминов развивается в основном по двум направлениям, в результате чего получается либо техническая смесь первичных, вторичных и третичных аминов, либо преимущественно первичные амины. Получение

* Окисленный рисайкл аминированный.

первичных аминов производится путем обработки соответствующих жирных кислот аммиаком и водородом в присутствии катализаторов дегидратации и гидрирования по следующей схеме:



При надлежащем подборе условий и катализаторов процесс протекает непрерывно в одну стадию.

Получение технической смеси аминов различного строения осуществляется на основе фракций синтина либо через хлорсинтин по реакции Гофмана (ИМ-11), либо через нитросинтин путем последующего восстановления в АНП (аминонитропарафин).

Советскими и зарубежными исследователями установлено, что в качестве флотационных реагентов наибольший интерес представляют первичные амины, полученные путем каталитического аминирования жирных кислот, несмотря на то, что они дороже технических аминов ИМ-11 и АНП. Высокая стоимость первичных аминов в значительной мере определяется стоимостью сырья — синтетических жирных кислот. Поэтому использование для этой цели дешевых технических продуктов, содержащих карбоновые кислоты, представляет практический интерес. Таким сырьем может служить окисленный рисайкл, в состав которого входят как карбоновые кислоты, так и спирты, тоже способные аминироваться.

Процесс восстановительного аминирования окисленного рисайкла¹ осуществлялся в одну стадию на установке, работающей под высоким давлением в присутствии катализатора. Полученный продукт — смесь аминов с углеводородами — подвергался вакуумной разгонке с выделением целевой фракции 94°/атм. давл. — 234°/5 мм рт. ст., содержащей 36,2% первичных аминов (в пересчете на C₁₅) и 50,8% углеводородов.

Выбор объекта исследования флотационных свойств ОРА определялся тем, что за последние годы большое внимание исследователей привлекла возможность флотационного обогащения пироклоровых руд с применением катионных реагентов. Так, М. А. Эйгелес [1] предложил использовать амины для разделения пирохлора и слюды; С. И. Полькин [2] с сотрудниками показал, что катионный реагент ИМ-11 хорошо флотирует пирохлор, циркон и альбит; Тангел и др. [3] нашли, что пирохлор можно успешно флотировать, используя различные сочетания аминов с длинной цепью, диаминов и смачивателей. Это направление, очевидно, является перспективным, так как годом раньше Берксом [4] был получен патент на способ отделения пирохлора от кальцита, апатита и кварца по схеме, предусматривающей применение диаминов и моноаминов.

¹ Разработка метода и получение образцов аминов для испытаний осуществлялась группой сотрудников Центральной лаборатории Ангарского нефтеперерабатывающего завода под руководством канд. техн. наук Д. Б. Оречкина и О. Ф. Шепотько.

Большой практический интерес представляют работы по использованию для флотации пирохлора аминов в сочетании с органическими комплексообразователями типа ортооксихинолина. Так, Беснер [5] предложил использовать для этой цели гидрооксихинолин, а фирма «Кеннекот Коппер Корпорейшен» разработала процесс (с применением ортооксихинолина), который дает возможность использовать огромные запасы ниобия, заключенного в низкосортных рудах пирохлора и перовскита [6]. Это направление в настоящее время детально разрабатывается в Иргиредмете применительно к пирохлорсодержащим карбонатитовым рудам.

Одной из важнейших задач, возникающих при разработке схемы флотационного обогащения этих руд, является отделение

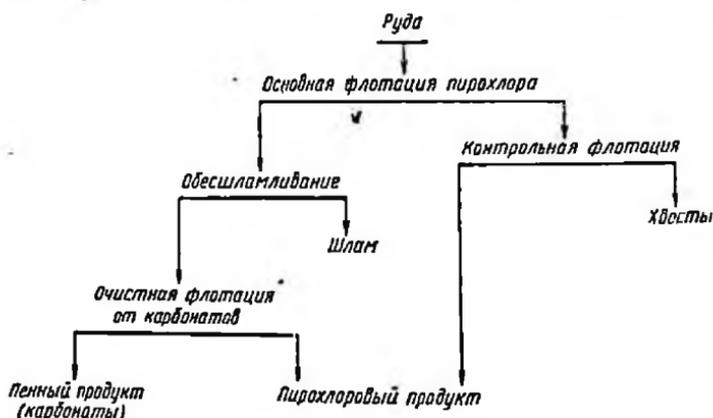


Рис. 1. Опыты по флотации руды реагентом ОРА. Схема № 1

пирохлора от основной массы карбонатов, на долю которых приходится свыше 80% обогащаемого материала.

Опыты по флотации с реагентом ОРА проводились на исходных карбонатных рудах и различных продуктах, получаемых в процессе обогащения этих руд. Предназначаемый для флотации материал предварительно подвергался перемешиванию с ортооксихинолином, взятым во всех случаях в количестве 0,1 кг на 1 т обрабатываемого продукта. Затем флотировался пирохлор (основная и контрольная флотация) с дробной загрузкой ОРА (по 0,2—0,1 кг/т) в каждый прием и общей продолжительностью флотации около 20 мин (рис. 1).

Как показывают результаты флотации, реагент ОРА (табл. 1) обладает хорошими собирательными свойствами по отношению к пирохлору и извлечение Nb_2O_5 в грубый флотационный концентрат достигает 95,7%. Однако при этом состав грубого концентрата получается довольно сложным; кроме пирохлора в нем содержатся слюды (до 40%), амфиболы (30—40%), а также кварц, апатит и гидроокислы железа (до 2%).

Таблица 1

Результаты флотации карбонатной руды и шламов с ОРА

Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %		Расход реагентов, кг/т			
		пятиокиси ванадия	карбонатов (кальцит, анкерит)	пятиокиси ванадия	карбонатов (кальцит, анкерит)	ОРА	сода	жидкого стекла	мыла окисленного рисайкла
Пирохлоровый	22,8	1,0	25,0	88,0	8,2	1,2	0,5	0,5	0,8
Карбонатный (пенный)	28,9	0,07	67,0	7,7	27,4	—	—	—	—
Хвосты	45,8	0,008	96,0	1,4	62,2	—	—	—	—
Шламы крупностью 10 мк	2,5	0,3	56,5	2,9	2,2	—	—	—	—
Исходный материал	100,0	0,26	70,7	100,0	100,0	—	—	—	—
Пирохлоровый	29,5	0,21	—	93,2	—	0,7	—	—	—
Хвосты	69,3	0,0063	—	6,7	—	—	—	—	—
Шламы крупностью 10 мк	1,2	0,085	—	0,1	—	—	—	—	—
Шламы крупностью 0,074 мм	100,0	0,07	—	100,0	—	—	—	—	—

Примечание. Шламовый флотационный концентрат не перечислялся, тонкие шламы крупностью 10 мк выделены из исходного материала.

Для более полного выделения карбонатных минералов из грубого флотационного концентрата после предварительного обесшламливания проводилась очистная флотация в присутствии соды, жидкого стекла и мыла окисленного рисайкла. Как показали опыты, эта операция позволяет выделить карбонаты в пенный продукт.

Таким образом, путем флотации с реагентом ОРА в основном процессе и очистке полученного концентрата с анионным собирателем удается удалить 90% карбонатов в отвальный продукт (хвостов контрольной и пенный продукт очистной флотации), в котором теряется всего 9% пирохлора.

Та часть карбонатов (около 30% их общего количества), которая увлекается в пирохлоровый продукт с реагентом ОРА, а затем отделяется в процессе перемешивания, представляет собой шламистый, легкофлотуемый материал. Естественно было предположить, что предварительное его выведение должно резко улучшить флотацию пирохлора. С этой целью были поставлены опыты по

флотации карбонатов в голове процесса с анионным собирателем ОРС [7] по схеме, приведенной на рис. 2. В результате было установлено, что во избежание потерь ценного компонента дозировка

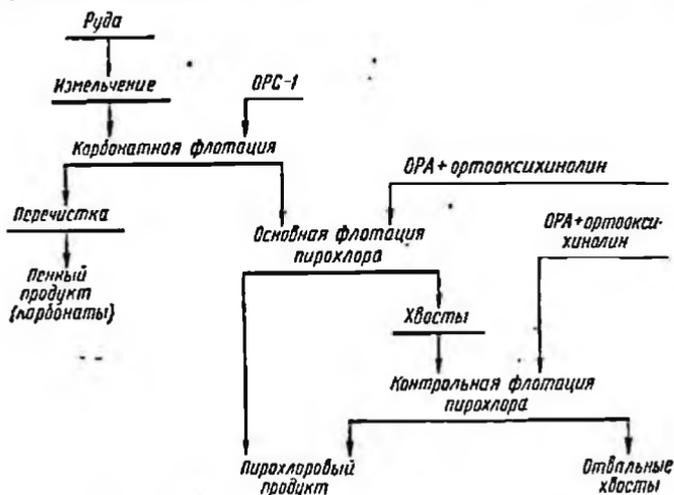


Рис. 2. Опыты по флотации руды реагентом ОРА

ОРС должна строго регламентироваться, так как при ее увеличении сверх допустимого предела резко возрастают выход карбонатного продукта и потери пирохлора (рис. 3).

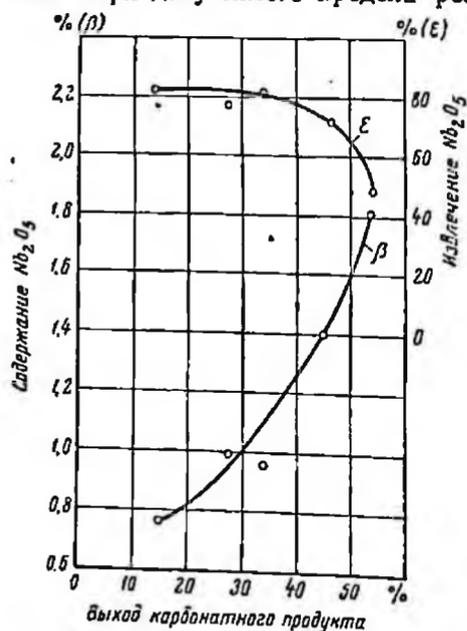


Рис. 3. Зависимость показателей флотации пирохлора от выхода карбонатного продукта

Из приведенной на рис. 3 зависимости видно, что выход карбонатного продукта не должен превышать 30%, при этом обеспечивается получение 1% ниобиевых продуктов с высокой степенью извлечения. Такое же количество карбонатов выводится при очистной флотации пирохлорового продукта по схеме 1, что свидетельствует о том, что эта часть карбонатов неизбежно увлекается в пенный продукт при прямой флотации пирохлора с реагентом ОРА. От оставшейся части карбонатов отделение пирохлора протекает удовлетворительно по обоим вариантам схемы.

Таблица 2

Флотация пирохлора с различными катионными собирателями

Собиратель	Расход собирателя, кг/т	Содержание Nb, O ₂ , %			Извлечение Nb ₂ O ₅ , %	Примечания
		в концентрате	в хвостах	в питании флотации		
Октадециламин + АНП	1,0 + 1,0	0,77	0,04	0,37	94,3	Опыты проводились на руде, измельченной до 65% класса —0,074 мм
ОРА	0,5	1,11	0,04	0,41	98,2	
АНП	0,6	0,34	0,15	0,18	21,4	Опыты проводились на хвостах гравитация крупностью 72% класса —0,074 мм
Октадециламин	1,2	0,42	0,035	0,14	45,0	
ОРА	0,6	0,60	0,08	0,18	64,0	

Сравнение аминов ОРА с другими катионными собирателями (табл. 2) показывает, что реагент ОРА обеспечивает получение технологических показателей значительно более высоких, чем реагент АНП, и аналогичных октадециламину, при этом расход ОРА в три раза меньше, чем октадециламина, что, очевидно, связано с лучшей растворимостью в воде его солянокислых солей¹.

Таким образом, применение нового катионного реагента ОРА при флотации пирохлора из карбонатитовой руды позволяет отделить этот минерал от карбонатов по двум вариантам схемы.

Первый вариант предусматривает прямую флотацию пирохлора с реагентом ОРА в сочетании с ортооксихинолином с последующей очисткой от карбонатов с анионным собирателем. Второй — выведение легкофлотируемой части карбонатов в голове процесса с последующей прямой флотацией пирохлора реагентом ОРА и ортооксихинолином. При этом новый катионный реагент ОРА оказался более флотоактивен, чем октадециламин, и более селективен, чем АНП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горловский С. И. Применение и производство катионных собирателей. «Обогащение руд», 1960, № 1.
2. Полькин С. И. Флотация руд редких металлов и олова. Госгортехиздат, 1960.
3. Tangel O. F., R. J. Brison, J. Shea, Mining Engin., № 12, p. 12, 1960.
4. Berks. Англ. патент 800717, 3.09.58.
5. Wesner Adaml, Mining World, № 5, p. 22, 1960.
6. Mining Engin, dec., 1959.
7. Чипанин И. В., Левинский Б. В. Флотация некоторых несulfидных минералов реагентом ОРС. Иргиредмет, Сборник научных трудов, вып. 11. Госгортехиздат, 1963.

¹ Дозировка ОРА во флотацию осуществлялась в виде 1%-ного раствора в слабой соляной кислоте, взятой в эквивалентном количестве по аммиачному числу.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РЕАГЕНТОВ ОРС И АЛКИЛСУЛЬФАТОВ НАТРИЯ

Флотация несulfидных минералов, как правило, протекает без применения пенообразователей, так как используемые реагенты-собиратели обладают также и вспенивающими свойствами. При этом часто возникают затруднения с регулировкой пенообразования, так как расход реагента обычно определяется степенью его собирательной способности. Поэтому каждый собиратель должен обладать каким-то оптимальным соотношением коллектирующих и вспенивающих свойств, определяющим качество реагента в целом.

Однако большая часть собирателей, применяемых в «мыльной» флотации, не удовлетворяет этому требованию ввиду явной диспропорции между силой собирательного действия и возникающим при этом пенообразованием, что является серьезным недостатком и вызывает нарушение операций сгущения, транспортировки продуктов обогащения, а иногда и селекции минералов. Это особенно характерно для алкилсульфатов натрия, которые находят все более и более широкое применение при флотации несulfидных минералов [1—4]. Как известно, алкилсульфаты натрия обладают чрезвычайно высокой пенообразующей способностью, что вызывает затруднения при их практическом использовании во флотационных процессах и требует введения специальных пеногасящих добавок. Например, Г. Е. Соколова и С. И. Митрофанов [5] предлагают использовать для этой цели высокомолекулярные карбоновые кислоты фракции C_{17} — C_{20} .

Поэтому для более детального изучения флотационных свойств реагентов ОРС, рекомендованных ранее для флотации некоторых несulfидных минералов [6] и имеющих подобно алкилсульфату активную сульфогруппу, необходимо было провести оценку их пенообразующей способности в сопоставлении с алкилсульфатами натрия.

В качестве продуктов, содержащих алкилсульфаты натрия, были использованы моющий порошок «Новость» казанского завода и паста Шебекинского комбината синтетических жирных кислот (СЖК). Исследуемые образцы реагентов ОРС-1 и ОРС-2 приготовлялись из оксида с кислотным числом 56,6 [6].

Характеристика указанных реагентов приведена в табл. 1. Оценка пенообразующей способности изучаемых собирателей проводилась путем сравнения свойств образуемых ими двухфазных пен в приборе Алейникова [7].

Исследовалась пенообразующая способность растворов собирателей в зависимости от их концентрации и pH среды.

Характеристика реагентов ОРС и алкилсульфатов

Реагент	Содержание, %			
	активного вещества	несульфированных	сульфата натрия	влаги
Новость*	33,8	7,2	56,3	1,0
Паста	12,0	9,0	23,0	56,0
ОРС-1	26,1	6,9	67,0	2,2
ОРС-2	25,0	1,2	71,3	1,3

Общепринятая методика подобных исследований двухфазных пен предусматривает измерение максимального объема пены, образуемой при пропускании воздуха через пористую пластинку, и времени разрушения этого объема пены до появления «зеркальной» поверхности.

Однако при работе с растворами алкилсульфатов натрия, концентрации которых близки к реальным (в условиях флотационного процесса), данная методика оказалась неприменимой, так как объем пены был очень большим и разрушение пенного слоя протекало настолько медленно, что «зеркальная» поверхность не наблюдалась даже по истечении 24—30 ч. Поэтому опыты проводились по «ускоренной» методике, которая давала воспроизводимые результаты и заключалась в следующем.

В 50 мл раствора собирателя в дистиллированной воде, помещенного в цилиндр с пористым дном (тигель Шотта № 3) объемом 700 см³, в течение 30 сек пропускался воздух под постоянным давлением 150 мм рт. ст. После этого замерялся объем V образовавшейся в цилиндре пены и ее продолжительность существования t . По этим данным рассчитывалась величина кинетики устойчивости K двухфазных пен изучаемых собирателей: $K = \frac{t}{V}$, т. е. время разрушения единицы объема пены.

Как указывалось выше, пена, образованная алкилсульфатами, не разрушалась более суток. При этом после продолжительности существования пены в течение 5—10 мин, необходимых для вытекания воды из межпузырьковых прослоек, наблюдалось образование «сухой» пены, разрушающейся очень медленно. Поэтому за время разрушения пены принималось время полного истечения воды из пенного слоя, которое в опытах с алкилсульфатами изменялось от 0,2 до 10 мин и зависело как от рН среды, так и от концентрации собирателя-вспенивателя. Что касается реагентов ОРС, то для них в большинстве случаев это время совпадало с истинной величиной продолжительности существования пены.

Изменение объема и кинетики устойчивости пены в зависимости от концентрации собирателей отражено на рис. 1.

Из приведенных данных видно, что объем и устойчивость двухфазных пен, образованных алкилсульфатами, значительно выше, чем аналогичные параметры пен, образованных реагентами ОРС.

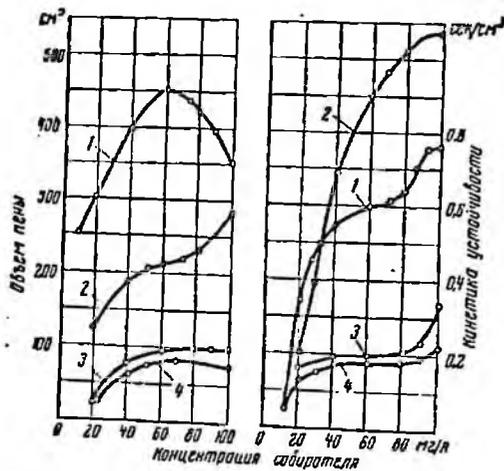


Рис. 1. Зависимость объема и устойчивости двухфазной пены от концентрации реагентов: 1 — алкилсульфат натрия («Новость» казанского завода); 2 — алкилсульфат натрия (паста Шебинского завода); 3 — ОРС-2; 4 — ОРС-1

Это является важным положительным фактором, так как дает возможность для достижения оптимальных

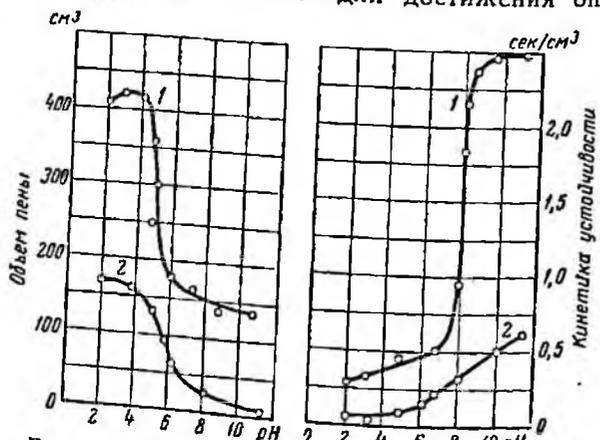


Рис. 2. Зависимость объема и устойчивости двухфазной пены от pH среды: 1 — алкилсульфат натрия («Новость»); 2 — ОРС-2

условий флотации изменять его дозировку в довольно широких пределах, не вызывая при этом слишком обильного пенообразования.

Далее изучалось изменение свойств двухфазных пен, образованных исследуемыми реагентами, в зависимости от pH среды. Концентрация реагентов 60 мг/л. Регуляторы среды — растворы соляной кислоты и едкого натра.

Анализируя результаты опытов (рис. 2), необходимо в первую очередь отметить, что свойства двухфазных пен всех исследуемых реагентов подчиняются одной общей закономерности: в кислой среде образуются наиболее объемистые и легко разрушающиеся пены, а в нейтральной и щелочной средах, наоборот, объем пены резко падает, а кинетика ее устойчивости возрастает. Однако и здесь наиболее резкое изменение свойств двухфазных пен с изменением pH среды проявляет алкилсульфат натрия. Применение его целесообразно в кислой среде, во время как реагент ОРС можно использовать в более широких пределах pH.

При проведении опытов отмечалось изменение самой структуры пены во время перехода от кислой к нейтральной и щелочной средам; если в кислой среде образовывались пузырьки довольно крупных размеров, которые после прекращения подачи воздуха интенсивно разрушались, то в средах с более высоким значением pH наблюдалось образование мелкопузырчатой, трудноразрушающейся пены.

Полученные данные объясняют причины затруднений, которые возникли у исследователей при практическом использовании алкилсульфатов натрия во флотационных процессах. Несмотря на то, что трехфазная флотационная пена по структуре и условиям образования отличается от двухфазной, определенное качественное сходство проявляется всегда. Поэтому большой объем и устойчивость двухфазных пен алкилсульфатов могут в реальных условиях флотации сделать процесс практически неосуществимым.

Так как для борьбы с пенообразованием в качестве пеногасителей были предложены высокомолекулярные карбоновые кислоты, изучалось влияние их присадок на свойства двухфазных пен, образованных растворами алкилсульфатов. Кривые, изображенные на

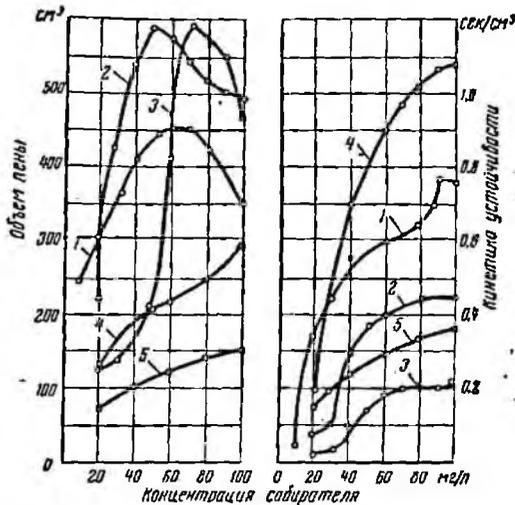


Рис. 3. Влияние карбоновых кислот на свойства пены, образованной алкилсульфатами:

1 — «Новость»; 2 — «Новость» + карбоновые кислоты (2:1); 3 — «Новость» + карбоновые кислоты (1:1); 4 — паста; 5 — паста + карбоновые кислоты (1,5:1)

рис. 3, показывают, что в присутствии карбоновых кислот устойчивость двухфазных пен, образованных алкилсульфатами, снижается, приближаясь к значениям, полученным с реагентами ОРС (см. рис. 1). Однако уменьшения объема пены у алкилсульфатов первичных спиртов (порошок «Новость») не наблюдается. Это свидетельствует о том, что структура пен, образуемых этими реагентами, остается различной.

Сравнительно небольшой объем и быстрое разрушение пен, образованных реагентами ОРС, можно объяснить присутствием в их составе натриевых мыл высокомолекулярных кислот, перешедших при сульфировании исходного оксидата.

Выводы

1. Реагенты ОРС образуют менее обильную и легче разрушающуюся пену, чем алкилсульфаты натрия, и не требуют пеногасящих добавок.

2. В отличие от алкилсульфатов объем и устойчивость пен, образованных реагентами ОРС, меньше зависят от их концентрации и рН среды. Это значительно расширяет сферу их применения во флотации.

Таким образом, сопоставление свойств двухфазных пен, образуемых исследуемыми собирателями, показало наличие у реагентов ОРС ряда важных преимуществ перед алкилсульфатами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горловский С. И. Алкилсульфаты, алкилсульфонаты и алкиларилсульфонаты и перспективы их использования. Научн. информ. бюллетень Механобр, 1956, № 3.
2. Гроссман Л. И. Флотационное разделение коллективных концентратов и полупродуктов несulfидных минералов. «Обогащение руд», 1957, № 6.
3. Пиченюк Я. Д., Троянова Г. Е. Промышленная флотация барита алкилсульфатами. «Цветные металлы», 1960, № 2.
4. Митрофанов С. И., Соколова Г. Е., Харитонов М. И., Трофимова В. И. Усовершенствование технологии флотации барита на Миргалимсайской фабрике. «Цветные металлы», 1962, № 6.
5. Соколова Г. Е., Митрофанов С. И. Испытания алкилсульфатов для разделения барита, кальцита и доломита. «Цветные металлы», 1962, № 1.
6. Чипанин И. В., Левинский Б. В. Флотация некоторых несulfидных минералов с реагентом ОРС. Иргиредмет, Научные труды, вып. 11. Госгортехиздат, 1963.
7. Алейников Н. А. Диспергирование воздуха в водных растворах. «Цветные металлы», 1961, № 12.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКИ НА ФЛОТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИЛЬМЕНИТА И МАГНЕТИТА

Предварительная кислотная обработка при флотации несulfидных минералов получает все более широкое распространение в практике обогащения руд [1—3].

В данной работе для изучения некоторых вопросов механизма предварительной кислотной обработки минералов железа и титана — магнетита и ильменита — применен ряд методов исследования. В связи с тем, что поверхностные свойства ильменита и магнетита зависят от условий минералообразования, то для исследования взяты минералы нескольких месторождений.

Флотиремость ильменита и магнетита различных месторождений

Известно, что процесс флотации основан на использовании различий в физико-химических свойствах поверхности минеральных частиц. Существование этих различий, очевидно, обуславливается специфичностью состава минералов и строения поверхностных слоев их кристаллической решетки. Роль кристаллической структуры минералов в процессах флотации рассматривается в ряде работ [4, 5, 6].

Исходя из известного положения, что разрушение минералов при их измельчении происходит преимущественно по плоскостям, имеющим определенный кристаллографический и кристаллохимический смысл и определяющимся структурой минералов, авторы этих работ указывают на необходимость строго индивидуального подхода при рассмотрении процессов взаимодействия реагентов с минералами.

Сотрудниками института изучалась сравнительная флотиремость ильменита и магнетита трех месторождений: Кручининского (К), Арсентьевского (А) и Слюдянского (С), а также магнетита Рудногорского (Р) месторождения. Химический состав минералов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав минералов, %

Минералы	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	V ₂ O ₅
Ильменит К	50,2	2,58	35,7	1,2	0,45	0,52	4,3	0,08	0,02
Ильменит А	50,6	3,99	35,0	1,4	1,15	0,26	3,0	0,07	—
Ильменит С	39,4	32,10	23,8	1,15	1,20	0,36	1,7	0,05	0,06
Магнетит К	8,0	52,42	35,7	1,05	1,15	0,35	0,8	0,05	0,10
Магнетит А	5,3	58,44	32,3	1,06	1,70	0,21	0,4	0,05	0,02
Магнетит С	1,5	68,32	23,5	1,0	1,20	0,36	0,7	0,02	0,21
Магнетит Р	—	70,26	18,0	1,03	1,90	0,70	5,2	0,06	—

Флотационными опытами сравнивались влияния концентрации собирателя (рис. 1 и 2) и области флотиремости каждого минерала в зависимости от рН среды (рис. 3 и 4). В качестве собирателя применялся окисленный ривсайкл.

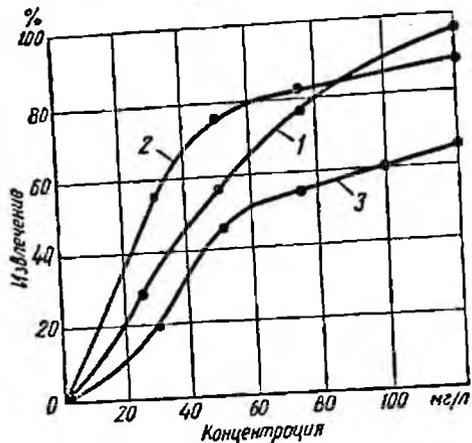


Рис. 1. Флотиремость ильменита окисленным ривсайклом месторождений: 1 — К; 2 — А; 3 — С

Флотационные опыты в зависимости от рН среды показали, что все ильмениты флотируются в слабнокислой среде, хотя различия в извлечении и колеблется до 30%. Характер изменения всех кривых аналогичен. В более кислой среде активность минералов резко различается. Извлечение ильменита К при рН=4,4 составляет около 10%, а ильменита А 60%. В щелочной среде ильмениты всех месторождений теряют свою флотационную активность и при рН=9 практически не извлекаются. Магнетит флотируется в более широком диапазоне рН (см. рис. 4).

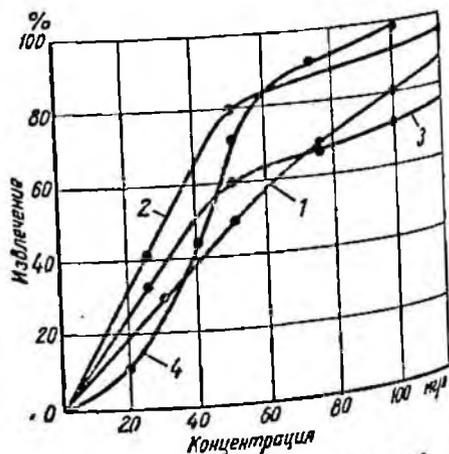


Рис. 2. Флотиремость магнетита окисленным ривсайклом месторождений: 1 — К; 2 — А; 3 — С; 4 — Р

Наиболее благоприятными средами для флотации магнетитов, за исключением магнетита А, являются нейтральная и слабощелочная. Даже при рН=9 магнетиты сохраняют еще свои флотационные свойства. Несколько иная картина флотиремости

минералов наблюдается при рН < 5. Магнетиты К и Р при данных значениях рН перестают флотироваться, в то же время магнетиты А и С незначительно теряют свою флотационную активность.

Таким образом, для каждого однотипного минерала характерна своя собственная зона оптимальной величины рН, т. е. каждый минерал обладает индивидуальными флотационными свойствами.

Своеобразие флотационного поведения ильменита и магнетита каждого месторождения можно объяснить либо различным составом поверхности, либо особенностями их кристаллической структуры и ее дефектов, обусловленных условиями и геохимической обстановкой минералообразования. Как отмечают И. Н. Плаксин [7], В. А. Глембоцкий и Г. М. Дмитриева [8], по-

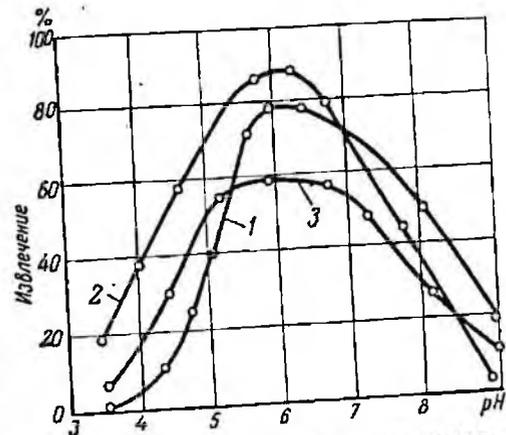


Рис. 3. Влияние рН на флотацию ильменита окисленным ривсайклом (70 мг/л) месторождений: 1 — К; 2 — А; 3 — С

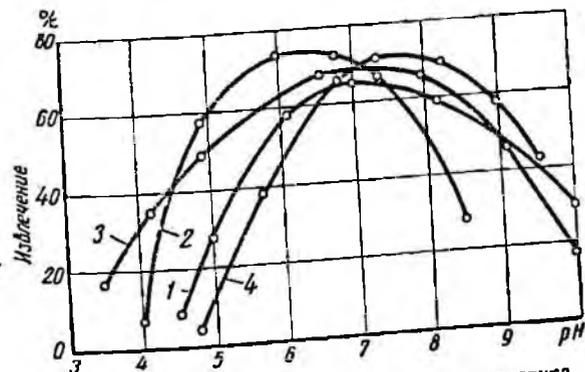


Рис. 4. Влияние рН на флотацию магнетита окисленным ривсайклом (70 мг/л) месторождений: 1 — К; 2 — А; 3 — С; 4 — Р

верхность каждого минерала отличается определенной сорбционной способностью и обладает ненасыщенными поверхностными силами. Она сорбирует из растворов посторонние вещества и может в той или иной мере покрываться пленками новых химических соединений, которые изменяют свойства поверхности.

По данным химического анализа (табл. 1), ильмениты по содержанию титана и железа близки, за исключением сильно железнистого ильменита С. Но каждый ильменит содержит примеси в различном количественном соотношении.

Магнетиты содержат различное количество двуокиси титана, а также окислы алюминия, кремния, магния. И. И. Малышев [9] и другие исследователи [10, 11] считают, что чистые, отвечающие теоретической формуле, ильменит и магнетит, по-видимому, не существуют. Чаще всего эти минералы, в зависимости от условий их образования, содержат изоморфные примеси, присутствующие в различных количествах. Поэтому наблюдаемое различие в поверхностных свойствах ильменитов и магнетитов может быть обусловлено влиянием колеблющегося состава и дефектов кристаллической структуры минералов, связанных с наличием разнообразных примесей.

В связи с этим для сравнения кристаллической структуры различных образцов минералов был проведен рентгеновский фазовый анализ (анализ проводился в физической лаборатории института В. Н. Смагуновым). Анализом установлено, что ильмениты и магнетиты разных месторождений по своей структуре не отличаются от соответствующих эталонных образцов. Таким образом, нет оснований считать основной причиной изменения флотационных свойств каждого минерала влияние различий структуры. Очевидно, различное флотационное поведение отдельных образцов ильменита и магнетита следует искать в различиях их поверхностных свойств.

В опубликованных в последнее время работах [12—16] отмечается, что в зависимости от генезиса минералы титана и железа в зоне их контакта с другими минералами образуют взаимные прораствания и тончайшие сегрегации со шпинелью, пироксенами и т. п. за счет диффузии атомов. Это должно приводить к загрязнению поверхностей граней кристаллов, что может сказаться на их технологических свойствах. Интересные данные приведены в работе [17]. Установлено, что действие кислот на ильмениты различных месторождений проявляется в различной степени. В большой степени оно зависит от химического состава минералов. Следовательно, технологический процесс обогащения ильменитовых руд разных месторождений может протекать по-разному. Условия миграции элементов в каждом отдельном случае отличаются [18], поэтому минералы из разных месторождений могут иметь различные сорбционные, а следовательно, и флотационные свойства.

Воздействие кислотной обработки на поверхность минералов

В наших опытах ильмениты и магнетиты обрабатывались серной кислотой при различной концентрации в условиях: навеска минерала 5 г, отношение Т:Ж=1:10, перемешивание 20 мин при температуре 18°С; после перемешивания раствор декантировался.

фильтровался и из него отбирались аликвотные части для определения железа и титана. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Анализ растворов после обработки серной кислотой
ильменитов и магнетитов

Минералы	Концентрация кислоты, г/л	Перешло в раствор Fe после обработки минералов	
		г/л	г/т
Ильменит К	10	0,0058	58
	50	0,0112	112
	100	0,0182	182
Ильменит А	10	0,0084	84
	50	0,0154	154
	100	0,0217	217
Ильменит С	10	0,0049	49
	50	0,0145	145
	100	0,023	230
Магнетит К	10	0,0454	454
	50	0,090	900
	100	0,105	1050
Магнетит А	10	0,0147	147
	50	0,044	440
	100	0,086	860
Магнетит С	10	0,03	300
	50	0,07	700
	100	0,10	1000
Магнетит Р	10	0,053	530
	50	0,10	1000
	100	0,126	1260

Анализ показал, что растворимость магнетитов значительно выше, чем ильменитов. Содержание железа в фильтратах, полученных от обработки магнетитов, достигает 100—126 мг/л. Растворы после обработки ильменитов также содержат определенное количество железа за счет растворения окиси железа, но концентрация растворенного железа не превышает 20 мг/л. При принятых концентрациях серной кислоты титан в растворах не обнаружен.

Во второй серии опытов проводилась более глубокая кислотная обработка поверхности минералов — в кипящем 10%-ном растворе серной кислоты в течение 30 мин при постоянном перемешивании. После отстаивания (30 мин) раствор декантировался, а затем осветлялся фильтрованием. Фильтрат выпаривался и осадок анализировался. Тончайшие шламы, оставшиеся на фильтре при осветлении раствора, после сушки также были отданы на спектральный анализ (табл. 3).

Анализ шламов и раствора, полученных при сернокислотной обработке минералов, показывает, что в результате действия кислоты с поверхности минералов удаляются тончайшие шламы и различные примеси, а также происходит частичное растворение

поверхности. Фильтраты, полученные после обработки кислотой ильменитов, практически не содержат титана или присутствие его очень незначительное, и можно сделать вывод, что титан очень прочно удерживается в кристаллической решетке. Но поверхность ильменитов все же подвергается изменениям, так как присутствие в фильтрате железа свидетельствует о том, что не только растворяется железистая пленка или поверхностные примеси железа, но и возможно взаимодействие кислоты с железом, входящим в кристаллическую решетку минерала.

Таблица 3
Спектральный анализ шламов и фильтрата, полученных при обработке минералов серной кислотой

Минералы	Больше десяти процентов		Проценты		Десятые доли процента		Сотые доли процента и следи	
	шламы	фильтрат	шламы	фильтрат	шламы	фильтрат	шламы	фильтрат
Ильменит К	Fe, Ti	Fe	—	Ca	Si, Mg	Ti, Si,	Ca, Al,	Cu, V,
Ильменит А	Fe, Ti	Fe	Si	Mg, Ca	Mg, Al	Mg, Al, P	V, Mn	Mn
Ильменит С	Fe, Ti	Fe	Si	—	Al	Si, Ti, Al, P	Ni, Ca, Mn	Ni, Na, Mn
Магнетит К	Fe	Fe	—	—	Si, Ti	—	Mg, Ca, Zn, V, Mn	Si, Mg, Ti, Al, Ca, Co, V
Магнетит А	Fe	Fe	—	—	—	Ti, Mg, Ca, Al	Mg, V, Ca, Al, Mn	Si, Na, V, Co, Mn
Магнетит С	Fe	Fe	—	—	Si, Ti, Al	Mg, Al, P	Mn, Ca	Si, Ti, Na, Ca, Mn, V, Co
Магнетит Р	Fe	Fe	—	—	Si	Al	Mg, Ti, Ca, Al	Si, Mg, Ti, Ni, Ca, V, Co, Si, Cu, Zn, Mn

Значительное присутствие железа в растворах после обработки магнетитов свидетельствует о большей растворимости их поверхности по сравнению с ильменитами. Более легкую растворимость магнетитов можно объяснить тем, что расположение атомов железа приурочено главным образом к плоскости раскола, т. е. к наружному слою, что делает их более доступными для воздействия кислоты.

Исследование сорбции серной кислоты на минералах

Для более детального изучения характера воздействия кислоты на изучаемые минералы были проведены опыты с серной кислотой, меченой радиоактивным изотопом S^{35} . Закрепление радиоактивной серы из серной кислоты на ильменитах (рис. 5) показало, что с повышением концентрации кислоты

сорбция анионов SO_4^{2-} увеличивается. Наиболее активным сорбентом по отношению к кислоте является ильменит А. При концентрации серной кислоты до 5 г/л сорбция серы остается постоянной, за исключением ильменита С. Начиная с концентрации кислоты 3 г/л и выше сорбция серы на нем понижается и составляет $90 \text{ мг/г} \times 10^{-4}$.

Сорбирующие свойства магнетитов (рис. 6) по отношению к серной кислоте весьма различны. При малых концентрациях кислоты сорбция серы повышается до определенных значений, причем для каждой разновидности магнетита наблюдается свой мак-

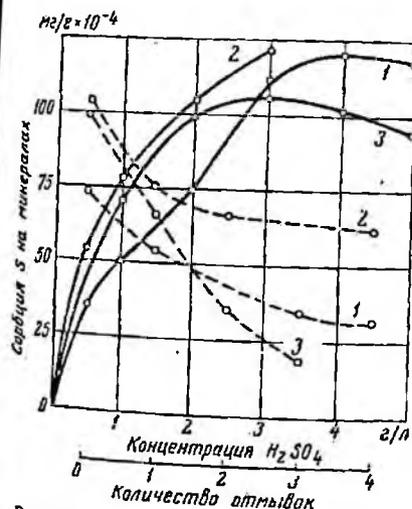


Рис. 5. Влияние концентрации серной кислоты на закрепление серы на ильменитах (сплошные линии) и десорбция анионов SO_4^{2-} после отмывки при исходной концентрации кислоты 2 г/л (пунктир): 1 — К; 2 — А; 3 — С

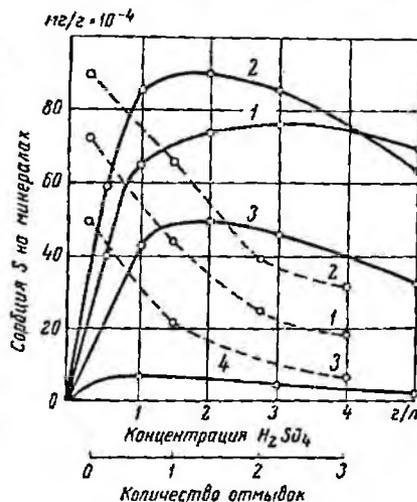


Рис. 6. Влияние концентрации серной кислоты на закрепление серы на магнетитах (сплошные линии) и десорбция анионов SO_4^{2-} после отмывки при исходной концентрации кислоты 2 г/л (пунктир): 1 — К; 2 — А; 3 — С; 4 — Р

симум. Так, при концентрации серной кислоты 2 г/л сорбция серы на магнетите А составила $90 \text{ мг/г} \times 10^{-4}$, на магнетите С $50 \text{ мг/г} \times 10^{-4}$, на магнетите Р только $8 \text{ мг/г} \times 10^{-4}$. При концентрации серной кислоты больше 2 г/л наблюдается снижение закрепления серы на всех магнетитах, что можно объяснить растворением поверхности минералов.

Известно [19], что в результате разложения ильменита и магнетита серной кислотой получают растворы, содержащие сульфат титанила, нормальный сульфат титана и сульфаты двух- и трехвалентного железа. При тех концентрациях кислоты, которые были приняты, конечно, не происходит глубокого разложения минералов. Но вполне возможно, что и при обработке кислотой только

поверхности ильменита и магнетита образуются растворимые соединения и поэтому с увеличением расхода серной кислоты сорбция серы непосредственно на поверхности минералов должна снижаться.

Таким образом, нет оснований считать, что в этих условиях анионы SO_4^{2-} будут прочно закрепляться на поверхности минералов. Для проверки этого положения были поставлены опыты по десорбции анионов SO_4^{2-} с поверхности ильменитов и магнетитов путем отмывки в воде. Отмывку проводили при 20-кратном отношении воды к весу минерала, перемешивая в каждом опыте в течение 5 мин. Минералы обрабатывались постоянным количеством меченой серной кислоты (2 г/л), после этого раствор декантировался, а минерал отмывался водой определенное количество раз. Результаты десорбции анионов SO_4^{2-} в зависимости от числа отмывок показаны на рис. 5 и 6.

Из этих данных следует, что адсорбированные анионы SO_4^{2-} легко десорбируются с поверхности ильменитов и магнетитов. Однако устойчивость закрепления анионов кислоты в каждом случае несколько отлична, особенно это заметно на ильменитах.

Влияние кислотной обработки на электрокинетический потенциал минералов

Были замерены значения электрокинетических потенциалов изучаемых образцов ильменита и магнетита в дистиллированной воде, а также после обработки их серной кислотой (100 г/л). Перед замером в случае кислотной обработки каждый минерал промывался до удаления анионов кислоты в фильтрате и до pH дистиллированной воды. Присутствие в фильтрате анионов SO_4^{2-} контролировалось хлористым барием.

Значения электрокинетических потенциалов минералов показывают, что после обработки серной кислотой величина заряда поверхности всех минералов изменяется (табл. 4).

Таблица 4

Значения электрокинетического потенциала ильменита и магнетита различных месторождений, мв

Минералы	Не обработанные кислотой	После кислотной обработки
Ильменит К	-7,44	-0,78
Ильменит А	-8,85	-1,10
Ильменит С	-10,90	-3,32
Магнетит К	-13,46	-2,97
Магнетит А	-16,30	-2,42
Магнетит С	-18,00	-4,00
Магнетит Р	-20,55	-5,70

После обработки ильменитов и магнетитов дистиллированной водой электрокинетический потенциал минералов имеет значительные отрицательные значения, что может быть связано с преимущественной сорбцией гидроксильных групп минералами.

После кислотной обработки численная величина электрокинетического потенциала минералов, имеющего отрицательное значение, уменьшается, а для ильменитов К и А отрицательный заряд имеет минимальные величины, что вызвано снятием поверхностных загрязнений и удалением ионов с поверхности минералов.

Известно, что изменение электрокинетического потенциала в положительную сторону должно способствовать сорбции анионных собирателей. Значительное снижение отрицательного заряда на ильмените и магнетите после предварительной кислотной обработки свидетельствует о появлении на поверхности минералов некомпенсированных катионных участков, которые, вступая во взаимодействие с анионами собирателей, способствуют прочному их закреплению.

Влияние кислотной обработки на флотационные свойства ильменита и магнетита

Установлено (см. рис. 3 и 4), что наибольшая разница во флотиремости ильменитов наблюдается при $pH=4,5-4,8$. В этих же пределах pH магнетиты также флотируются по-разному.

После обработки серной кислотой (50 г/л) и тщательной отмывки минералы подвергались флотации при $pH=4,8$ с подачей того же количества окисленного рисайкла, что и до обработки (70 мг/л).

Из результатов, приведенных в табл. 5, следует, что флотиремость всех минералов после кислотной обработки значительно возросла.

Таблица 5
Флотиремость минералов до и после кислотной обработки (флотация при $pH = 4,8$)

Минералы	Извлечение минералов, %	
	не обработанных кислотой	после обработки серной кислотой
Ильменит К	30,0	94,0
Ильменит А	62,0	96,0
Ильменит С	43,0	87,0
Магнетит К	23,0	72,0
Магнетит А	58,0	83,0
Магнетит С	48,0	70,5
Магнетит Р	4,0	69,5

Сопоставляя эти данные, можно заключить, что кислотная обработка способствует удалению с поверхности минералов

различных ионов и гидроокислов, изменяющих их флотационные свойства. Возрастание извлечения минералов свидетельствует об активации поверхности, возможном обнажении естественной поверхности, химически более активной, чем первоначальная.

Поэтому после удаления продуктов растворения, которые, изменяя ионный состав пульпы, предотвращают действие собирателей, флотация ильменитов и в отдельности магнетитов улучшается.

Следовательно, обработанная поверхность минералов более активно взаимодействует с ионами собирателя.

Определение величины сорбции окисленного рисайкла нефелометрическим методом на минералах после кислотной обработки показало (рис. 7), что с увеличением расхода кислоты количество закрепляемого окисленного рисайкла уменьшается, а извлечение минералов не снижается, наоборот, флотуемость ильменита и магнетита улучшается. Видно, удаляя тончайшие шламы и пленочные покрытия, являющиеся в какой-то мере сорбентами, кислота вскрывает химически активные участки поверхности минералов, способные к устойчивому закреплению анионов собирателя. И как результат суммарного воздействия серной кислоты при обработке является усиление гидрофобных свойств поверхности минералов и, следовательно, улучшение флотации.

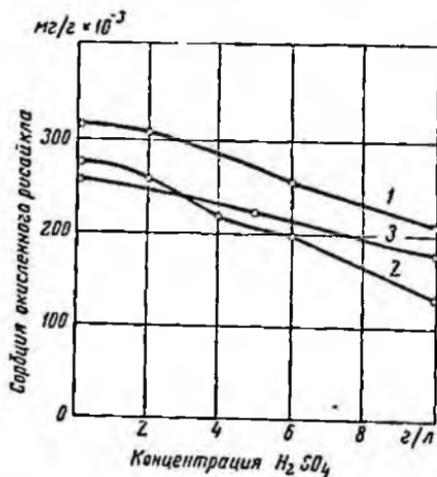


Рис. 7. Влияние предварительной кислотной обработки на сорбцию окисленного рисайкла (расход 450 г/т):

1 — ильменит К; 2 — магнетит К; 3 — магнетит Р

Выводы

1. Установлено, что ильменит различных месторождений наиболее эффективно флотуруется в слабокислой среде, а магнетит в нейтральной, но минералы из отдельных месторождений обладают несколько отличными флотационными свойствами.

2. Показано, что магнетит обладает большей растворимостью по сравнению с ильменитом при обработке растворами серной кислоты (до 100 г/л). При этом с поверхности минералов удаляются тончайшие шламы и примеси, а также происходит частичное растворение поверхности, что способствует активной адсорбции анионов собирателя на поверхности рассматриваемых минералов и улучшает их флотационные свойства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Польшкин С. И. Флотация руд редких металлов и олова. Госгортехиздат, 1960.
2. Эйгелес М. А. Некоторые вопросы теории флотации силикатов и оксидов. Флотация силикатов и оксидов. Труды ВИМСа, вып. 6. Госгеолтехиздат, 1961.
3. Белаш Ф. Н. Теория и практика флотации минералов в слабощелочных средах. Сборник научных трудов Криворожского института, вып. 8. Госгортехиздат, 1960.
4. Бетехтин А. Г. Минералогия. Госгеолтехиздат, 1950.
5. Плаксин И. Н., Бакакин В. В., Чаплыгина Е. М. Влияние газов на флотированность некоторых несulfидных минералов в зависимости от их кристаллической структуры. ДАН СССР, т. 116, 1957, № 4.
6. Стрельцын Г. С. Об естественной флотированности минералов с точки зрения их структурной характеристики. Труды 2-й научно-технической сессии института Механообр. Металлургиздат, 1952.
7. Плаксин И. Н. Влияние состава и структуры минералов при обогащении и гидрометаллургической обработке руд. Сборник научных трудов института им. Калинина, вып. 20. Metallurgizdat, 1950.
8. Глембоцкий В. А., Дмитриева Г. М. Исследование зависимости флотационных свойств минерала от условий его генезиса и геохимических особенностей. Научные сообщения ИГД им. А. А. Скочинского, № 16. Изд. АН СССР, 1962.
9. Малышев И. И. Закономерности образования и размещения месторождений титановых руд. Госгеолтехиздат, 1957.
10. Гребенникова О. Т. Руды титана. Минералогическое исследование руд цветных и редких металлов. Госгортехиздат, 1960.
11. Штейнберг Д. С., Фоминых В. Г. О распределении элементов-примесей в титаномагнетитах Урала. ДАН СССР, т. 139, 1961, № 6.
12. Ли А. Ф., Гребенникова О. Т., Ясус Н. С. Микроструктуры ильменитов и их практическое значение. Записки Восточно-Сибирского отделения, минер. об-ва, 1959, вып. 1.
13. Штейнберг Д. С., Фоминых В. Г. Состав акцессорного титаномагнетита в различных генетических типах гранитоидов Урала. ДАН СССР, т. 139, 1961, № 5.
14. Соколов Г. А., Павлов Д. И. К геохимии титана в метасоматическом процессе. ДАН СССР, т. 142, 1962, № 2.
15. Зак С. И. Вопросы генезиса магматических ильменито-магнетитовых руд на примере Елетьозерской интрузии. «Советская геология», 1960, № 3.
16. Ramdoug P. Ulvospinel and its significance in titaniferrous iron ores. Econ. geol., 1953, N 8.
17. Жердева А. Н. Сравнительная характеристика ильменитов из россыпей. Минеральное сырье. ВИМС, 1961, вып. 2.
18. Бетехтин А. Г. и др. Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях. Изд. АН СССР, 1958.
19. Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Metallургия редких металлов. Metallurgizdat, 1955.

Ю. М. Чикин, Г. П. Тумаш, Г. В. Малего

НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИИ ОКИСЛЕННОГО РИСАЙКЛА ПРИ ФЛОТАЦИИ ОКИСЛОВ

В теории и практике флотации широко применяются различные методы оценки взаимодействия реагентов с минералами [1, 2 и др.].

При изучении одного из основных вопросов флотации — влияния собирателей — большинство исследований посвящается выяснению механизма их действия и характера закрепления на поверхности различных минералов. В настоящее время известны различные химические методы определения поглощения реагентов поверхностью минералов и метод радиоактивных изотопов. Последний основан на том, что по интенсивности излучения радиоактивного изотопа, введенного в состав флотационного реагента, можно судить о количестве реагента, находящегося на поверхности минерала или в объеме раствора [3]. Однако пока не все реагенты «метятся» радиоактивными изотопами и ассортимент их мал.

Химические методы определения количества реагентов основаны на определении разности концентраций реагентов в воде до и после ее контакта с минералом. Примерами химических методов, применяемых для определения концентрации олеиновой кислоты в растворе, являются весовой и объемный, а также окисление олеиновой кислоты перманганатом калия в щелочном растворе [4, 5, 6].

В последние годы для флотации многих несulfидных минералов в качестве заменителей олеиновой кислоты используются многочисленные продукты мыловаренных и нефтеперерабатывающих предприятий. Но отсутствие методов оценки взаимодействия этих собирателей с минералами в большинстве случаев не дает возможности сопоставить сорбционную способность различных минералов с их флотиремостью, установить распределение реагентов на поверхности и т. д.

Для изучения адсорбции таллового и нефтяного масел на поверхности минералов Рунолина [7] применил методику, по которой флотационный концентрат и хвосты после отделения влаги высушивались при температуре 50°С и обрабатывались эфиром для экстрагирования масла. Экстракция проводилась до исчезновения следов масла в эфирном фильтрате. Из фильтрата эфир выделялся вакуумной дистилляцией и нагревом остатка от дистилляции при температуре 105°, оставшиеся масла взвешивались и растворялись в спиртовом растворе едкого калия. Титрованием этого раствора определялось количество таллового масла. Количество нефтяного масла определялось по разности общего количества масел и таллового масла.

Для изучения характера взаимодействия окисленного рисайкла при флотации железных и титановых минералов был применен нефелометрический метод определения малых концентраций нефтепродуктов, разработанный Ю. Ю. Лурье и В. А. Щербаковым для анализа сточных вод [8]. Возможность определения концентрации окисленного рисайкла этим методом основана на общем свойстве нефтепродуктов растворяться в эфире и образовывать мутные растворы с уксуснокислым раствором желатина в присутствии спирта, причем степень помутнения раствора зависит от концентрации нефтепродуктов.

Навеска минерала помещалась в стакан с дистиллированной водой при Т:Ж=1:15; пульпа перемешивалась с определенным количеством 1%-ной эмульсии собирателя в течение 3 мин. После 15-минутного отстаивания жидкая часть декантировалась, и 100—200 мл анализируемого раствора (в зависимости от содержания окисленного рисайкла) помещали в делительную воронку емкостью 250 мл. Для уменьшения растворимости в воде собирателя и эфира в воронку добавляли сухую поваренную соль до насыщения. Затем прибавляли 5 мл серной кислоты для разложения солей нафтяных и сульфонафтяных кислот, 20 мл этилового эфира, закрывали делительную воронку пробкой и осторожно взбалтывали. Водный слой переливали в другую воронку, эфирный — в коническую колбу. Экстрагирование повторяли пять раз, прибавляя по 10 мл эфира. Все эфирные вытяжки собирались в одну колбу, а затем выливали в колбочку прибора, которую помещали в стакан с нагретой до 45°С водой и отгоняли эфир до определенной метки. Содержимое колбочки обрабатывали 10 мл 96%-ного спирта, сливали жидкость в мерный цилиндр емкостью 50 мл, в который предварительно наливали 30 мл 0,1%-ного раствора желатина. Жидкость в цилиндре доливали до метки тем же раствором желатина, взбалтывали и оставляли на 15 мин, после чего интенсивность мутности исследуемого раствора определяли на фотоэлектрическом микроколориметре-нефелометре (ФЭК-Н-54). Определения содержания окисленного рисайкла проводились по градуировочной кривой, построенной по стандартному раствору, содержащему в 1 мл 0,5 мг окисленного рисайкла.

По разности концентрации реагента находили процент сорбции собирателя на минералах. В табл. 1 приведены данные по флотации и определению количественного закрепления собирателя на минералах, из которых видно, что по мере увеличения расхода собирателя сорбция последнего на минералах возрастает; абсолютные количества закрепленного окисленного рисайкла ильменитом и магнетитом примерно одинаковы.

Таблица 1

Влияние окисленного рисайкла на флотацию минералов и закрепление его в зависимости от концентрации

Минерал	Расход собирателя		Извлечение при флотации, %	Остаточная концентрация собирателя в растворе, мг/л	Закрепление собирателя	
	мг/л	г/т			мг/г	% от введенного
Ильменит	6,7	100	12,5	5,0	0,025	25,0
	30,0	450	50,6	9,25	0,31	69,2
	60,0	900	77,8	14,25	0,685	76,3
Магнетит	6,7	100	8,0	6,5	0,003	3,0
	30,0	450	51,7	11,5	0,275	61,7
	60,0	900	64,5	17,8	0,63	70,3

Таким образом, флотирuemость минералов пропорциональна сорбции собирателя.

Прочность закрепления собирателя на поверхности минералов определялась путем десорбции при разбавлении водой. Навеска минералов флотировалась собирателем при расходе 450 г/т. Пенный продукт после фильтрации промывали 10-кратным по отношению к весу минерала количеством воды от одного до трех раз, затем переводили во флотационную машину и вновь флотировали без добавления собирателя. Опыты показали, что даже после трехкратной отмывки пенных продуктов наблюдается незначительное снижение извлечения при повторной флотации на 8—10%. Количественные результаты по десорбции собирателя приводятся в табл. 2. Из этих данных следует, что десорбция окисленного рисайкла после одной отмывки незначительная; лишь при трехкратной промывке десорбируется 40—50% собирателя. Таким образом, основная часть собирателя фиксируется на поверхности минерала достаточно прочно.

Таблица 2

Влияние количества отмывок на десорбцию окисленного рисайкла с поверхности минералов (расход собирателя 450 г/т)

Минерал	Количество отмывок	Десорбировалось собирателя		
		мг/г	%	Σ %
Ильменит	0	0,31	0	0
	1	0,052	16,8	16,8
	2	0,045	14,5	31,3
Магнетит	3	0,046	14,9	46,2
	0	0,275	0	0
	1	0,058	21,3	21,3
	2	0,041	14,8	36,1
	3	0,041	14,9	51,0

Многие исследователи [9, 10] предполагают, что на поверхности минерала сорбируется мономолекулярный слой жирной кислоты или ионов мыла, который прочно связан с поверхностью и обеспечивает ее гидрофобность. Одни из них считают, что при больших концентрациях собирателя на первом закрепленном слое образуются вторичные слои молекул, ориентированные в обратную сторону, которые легко отмываются водой. Другие — что собиратель во вторичных слоях расположен беспорядочно, благодаря чему при послыном покрытии сохраняется гидрофобизация поверхности.

В данном случае прочное закрепление основного количества окисленного рисайкла можно объяснить образованием железных мыл на поверхности минералов, что согласуется с работами С. И. Полькина [4], О. С. Богданова [3] и В. И. Классена [11], ко-

торые изучали сорбцию олеата натрия и тридецилата на железных минералах.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности применения нефелометрического метода для определения величины сорбции окисленного рисайкла при флотации железных и титановых минералов.

Дальнейшее изучение и совершенствование этого метода при определении сорбционной способности нефтепродуктов, применяемых при флотации окислов и силикатов, представляет определенный интерес.

ЛИТЕРАТУРА

1. Классен В. И., Мокроусов В. А. Введение в теорию флотации. Госгортехиздат, 1959.
2. Глембоцкий В. А., Классен В. И., Плаксия И. Н. Флотация. Госгортехиздат, 1961.
3. Исследование физико-химических основ процесса флотации с применением радиоактивных изотопов. Труды института Механобр, вып. 128. Л., 1961.
4. Полькин С. И. Флотация руд редких металлов и олова. Госгортехиздат, 1960.
5. Демьянова Е. А. Определение малых концентраций олеиновой кислоты при изучении ее адсорбции на минералах «Цветные металлы», 1956, № 4.
6. Суховольская С. Д. К вопросу об определении содержания олеиновой кислоты в продуктах флотации. Научно-информационный бюллетень института Механобр, 1948, № 3.
7. Флотация ильменитовой руды на фабрике «Отанмаки». «Экспресс-информация, горнорудная промышленность», 1960, № 42.
8. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. Госхимиздат, 1958.
9. Ребиндер П. А. Физико-химия флотационных процессов, ОНТИ, 1933.
10. Эйгелес М. А. Основы флотации несulfидных минералов. Металлургия, 1950.
11. Классен В. И., Мао - Цзи - Фань. Изучение взаимодействия реагентов с гематитом с помощью радиоактивных изотопов. «Изв. высш. учебн. завед. Горный журнал», 1960, № 9.

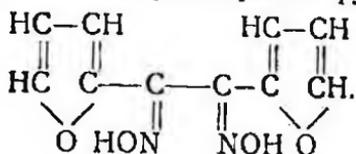
В. И. Соколова, Ю. М. Чикин

ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ПРИ ФЛОТАЦИИ ЖЕЛЕЗНЫХ И ТИТАНОВЫХ МИНЕРАЛОВ

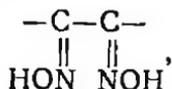
За последние годы все большее применение находит флотационное обогащение железных, титановых, марганцевых и редкометаллических руд, полезные минералы которых представлены оксидами и силикатами.

При селективной флотации этих руд особое значение имеют реагенты-регуляторы, с помощью которых осуществляется флотационное разделение минералов.

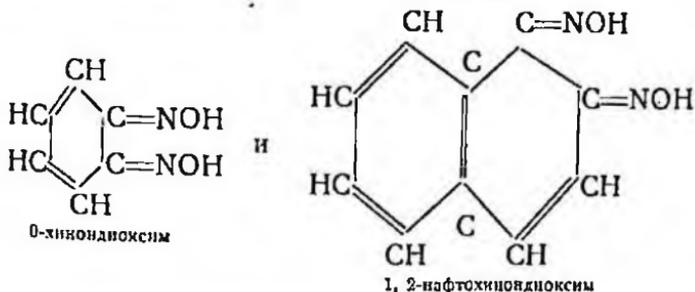
Соул [3] рекомендовал более растворимый фурилдиоксим



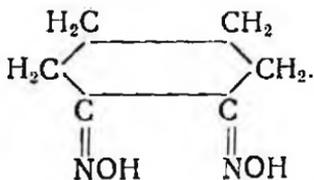
Таким образом, на первый взгляд, кажется, что специфичность в отношении никеля определяется атомной группировкой —



но что это справедливо лишь в ограниченной мере, показывает поведение ароматических диоксимов, например,



У этих соединений специфичность в отношении никеля утрачена, они ведут себя как двусосновые кислоты. Ароматическое кольцо, следовательно, устраняет специфические свойства двух оксимных групп. Никелевая специфичность, однако, восстанавливается при удалении двойных связей в ароматическом кольце, как это показывает поведение циклогександиоксима

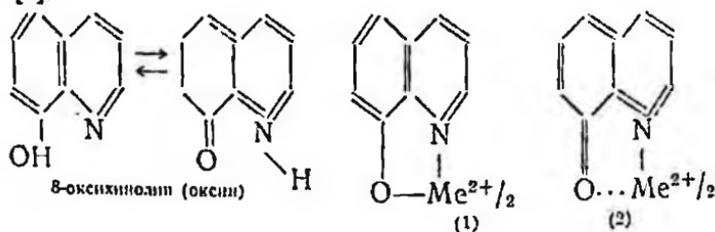


На примере диоксимов видно, что путем изменения молекулы органического реактива можно повысить его аналитическую ценность, если специфически действующая группа известна и сохраняется неизменной при варьировании остальной части молекулы [12, 14].

В этом отношении органические реагенты вообще существенно отличаются от неорганических, в которых имеются в большинстве случаев «голые» реагирующие группировки, не позволяющие производить какого-либо улучшения их.

Специфичность органических соединений пытались использовать в обогащении руд еще в 20—30 годах, но применение при флотации сульфидных руд оказалось нерентабельным, так как стоимость их была высокой и только в последнее десятилетие, когда стала развиваться селективная флотация силикатов и окислов, вновь обратили внимание на специфические органические реагенты. Стало очевидным, что систематические исследования, направленные по этому пути, могут привести к хорошим результатам. Так, например, Гольман [4] применял для флотации никеля диметилглиоксим, а де-Витт [4] в ряде систематических опытов показал, что многие диоксими являются селективными собирателями для сульфидов никеля. Производные гуанидина (реактива на цинк) рекомендуют применять в качестве собирателей при флотации сфалерита [5]. Г. Гутпейт [6] в своих лабораторных опытах испытывал 8-оксихинолин, фенилтиокарбамид, фенилтиогуанидиновую кислоту и аналогичные им соединения при флотации ряда минералов.

В настоящее время в практике обогащения наиболее известен 8-оксихинолин, коммерческое название которого оксин было введено в аналитическую практику Ганом (1926 г.) и Бергом (1927 г.). Оксин образует с большинством катионов комплексные соли, у которых побочная валентность центрального атома насыщена координационно ненасыщенным азотом (1) либо карбонильной группой (2). В обоих случаях образуется стабильное шестичленное кольцо [7]:



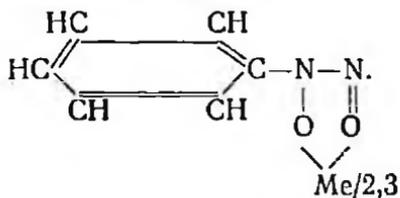
Как известно, в аналитической практике оксин не является селективным реактивом, им можно определить 31 элемент. Однако соответствующим выбором условий кислотности разработано большое число методов определения различных элементов.

В последнее время оксин в сочетании с жирными кислотами [8, 9] находит применение при флотации ниобийсодержащих и титановых руд.

Вивиан [10] производил концентрацию касситерита при помощи нитрозофенилгидроксиламинаммония, который применяют в аналитической химии при весовом определении Sn^{4+} . За этим соединением сохранилось название купферона потому, что вначале была обнаружена хорошая применимость его для отделения меди и железа от других металлов.

В настоящее время известно, что купферон образует со многими элементами (Al, Fe, Cu, Ti, Nb, Sn, Ta, U, Zr) труднораство-

римые комплексные соли и используется для их весового определения и отделения в аналитической химии. В этих случаях образуется комплексная соль по формуле



Ввиду того, что купферон, специфически реагируя с титаном, образует труднорастворимые комплексные соли, в институте Механобр была проведена работа, в которой применение купферона при флотации коллективного концентрата позволило удовлетворительно отделить сфен, титаномагнетит и ильменит от эгирина. Флотация проводилась в слабокислой среде при pH=5,5÷6 [11].

Однако купферон применяли совместно с сульфатным мылом и крезолом, что свидетельствует о низких собирательных свойствах первого. И действительно, как указывают авторы работы, применение купферона даже с сосновым маслом или крезолом, но без добавления жирных кислот не позволяет полностью извлечь титановые минералы.

В другой работе [12] были проведены опыты по выявлению селективного действия Na_2SiF_6 при флотации несulfидных минералов смесью купферона и олеата натрия. Опыты показали, что с помощью этих реагентов возможно отделение полевого шпата и эгирина от пироклора и циркона.

При флотации титановых и железных минералов был испытан

пирокатехин или ортодиоксибензол  COH , который в аналитической химии рекомендуют для определения Ti^{4+} и Fe^{3+} [13, 14].

Однако необходимо отметить, что в литературе часто называют все эти и подобные им органические реагенты собирателями, но это совсем правильно. Органические реагенты, применяемые при флотации силикатов и окислов, используют либо в переносных операциях, где поверхность минералов уже обработана собирателем, либо совместно с жирными кислотами или аминами.

Авторами статьи было изучено влияние 8-оксихинолина, купферона и пирокатехина в сочетании с анионным и катионным собирателями при флотации ильменита и магнетита. Для исследования были взяты две разновидности магнетита: магнетит с содержанием до 8% TiO_2 (магнетит I) и магнетит, не содержащий посторонних примесей (магнетит II). В качестве собирателя применялись окисленный рисайкл и АНП.

Как показали исследования, 8-оксихинолин, пирокатехин и купферон в отдельности собирательными свойствами по отношению к изучаемым минералам не обладают. Только в сочетании с жирными кислотами или аминами они оказывают при различных соотношениях активизирующее или депрессирующее действие.

На рис. 1—5 приведены данные по флотации минералов окисленным рисайклом и АНП в зависимости от рН среды с применением 8-оксихинолина, купферона и пирокатехина.

Результаты опытов показывают, что при применении органических соединений гидрофобизация поверхности минералов сохра-

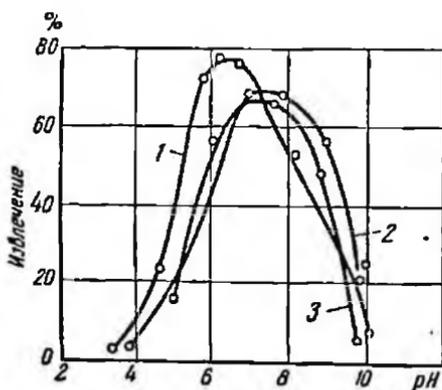


Рис. 1. Влияние рН на флотацию минералов окисленным рисайклом при концентрации его 75 мг/л:

1 — ильменит; 2 — магнетит I; 3 — магнетит II

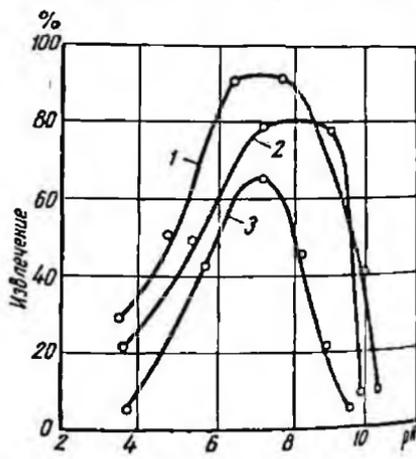


Рис. 2. Влияние рН на флотацию минералов АНП при концентрации его 75 мг/л:

1 — ильменит; 2 — магнетит I; 3 — магнетит II

няется в более широких пределах рН среды, чем без них. В то же время различная природа и характер испытанных соединений, а также особенности минералов обуславливают специфические особенности действия реагентов.

Так, например, в присутствии 8-оксихинолина максимальная флотируемость минералов анионным собирателем наблюдается в нейтральной и щелочной среде, а применение катионного собирателя позволяет вести флотацию их в слабокислых средах (рис. 3).

Пирокатехин же практически не оказывает заметного влияния на флотацию ильменита и магнетита при применении в качестве собирателя окисленного рисайкла. С применением АНП более активно флотация происходит в щелочной среде (рис. 4).

Отличительной особенностью купферона (рис. 5) в сочетании с анионным собирателем является расширение пределов флотации минералов в сторону более низких значений рН.

Если без применения купферона минералы практически не флотуются при $pH=3,5-4$, то введение незначительных количеств

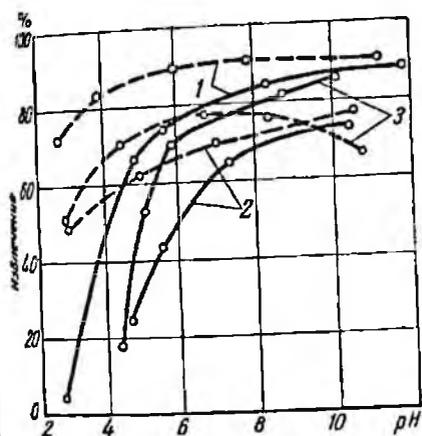


Рис. 3. Влияние 8-оксихинолина (50 мг/л) на флотлируемость минералов окисленным рисайклом — 75 мг/л (—) и АНП — 75 мг/л (---) в зависимости от pH: 1 — ильменит; 2 — магнетит I; 3 — магнетит II

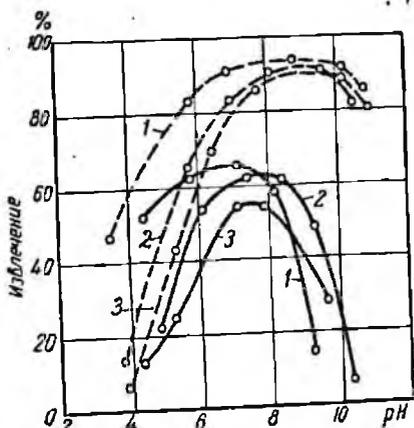


Рис. 4. Влияние пирокатехина (50 мг/л) на флотлируемость минералов окисленным рисайклом — 75 мг/л (—) и АНП — 75 мг/л (---) в зависимости от pH: 1 — ильменит; 2 — магнетит I; 3 — магнетит II

его позволяет сфлотировать ильменит почти полностью, а магнетит на 60—70%. Это, очевидно, происходит за счет связывания ионов железа и титана с купферонами, которые появляются в кислой пульпе за счет повышенного растворения магнетита и возможно ильменита.

Применение купферона в сочетании с катодным собирателем (см. рис. 5) позволяет несколько расширить границы флотлируемости минералов в зависимости от pH среды. Приведенные экспериментальные данные показывают, что несмотря на различие флотлируемости минералов с применением того или другого органического реагента, достаточно выраженной избирательности флотации по отношению к ильмениту и магнетиту не наблюдается. Но возможность флотации минералов в очень

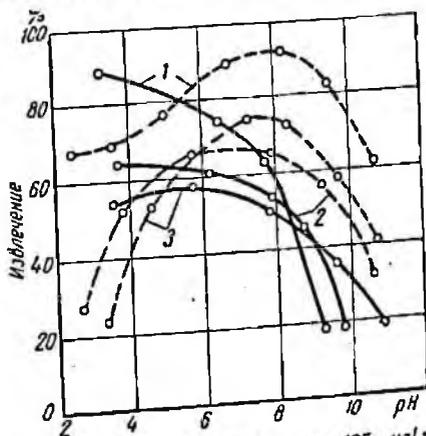


Рис. 5. Влияние купферона (25 мг/л) на флотлируемость минералов окисленным рисайклом — 75 мг/л (—) и АНП — 75 мг/л (---) в зависимости от pH: 1 — ильменит; 2 — магнетит I; 3 — магнетит II

широких диапазонах pH может сыграть положительную роль при селекции ильменита или магнетита, например, от нерудных минералов.

Купферон применялся при коллективной флотации ильменита и магнетита из бедной по содержанию титана и железа ильменито-магнетитовой руды. Лучшие результаты при основной флотации получены с применением купферона (0,2 кг/т) и окисленного рисайкла (0,6 кг/т). В этом случае при содержании в исходной руде 8,5% двуокиси титана и 22% железа был получен коллективный концентрат с содержанием 17,5% TiO_2 и 40% Fe при извлечении соответственно 90 и 81 и выходе 43,8% (см. таблицу).

Таблица

Результаты сравнительных опытов по основной флотации ильменито-магнетитовой руды

Продукт	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %		Условия опытов
		TiO_2	Fe	TiO_2	Fe	
Коллективный концентрат	43,8	17,5	44,2	89,6	87,8	pH = 5,7; Na_2SiF_6 — 0,5 кг/т; окисленный рисайкл — 0,6 кг/т; купферон — 0,2 кг/т; время флотации — 10 мин
Хвосты	56,2	1,6	4,75	10,4	12,2	
Руда	100,0	8,55	22,0	100,0	100,0	
Коллективный концентрат	34,6	15,8	42,8	64,4	69,0	То же, но без купферона
Хвосты	65,4	4,6	10,5	35,6	31,0	
Руда	100,0	8,5	22,1	100,0	100,0	
Коллективный концентрат	58,1	12,8	32,0	88,2	83,8	То же, без купферона, но расход окисленного рисайкла 1,1 кг/т
Хвосты	41,9	2,4	8,6	11,8	16,2	
Руда	100,0	8,45	22,2	100,0	100,0	

Результаты исследования показали, что применение купферона в сочетании с жирнокислотным собирателем в слабокислой среде позволяет увеличить содержание титана и железа в коллективном концентрате при высоко извлечении и снизить расход основного собирателя на 40—45%. Без подачи купферона потери титана и железа значительно увеличиваются.

Выводы

1. Применение в качестве реагентов-регуляторов таких органических комплексообразователей, как 8-оксихинолин, пирокатехин и купферон в сочетании с анионным и катионным собирателями позволяет осуществить флотацию ильменита и магнетита в широких диапазонах pH.

Установлено, что эти органические соединения в отдельности практически не обладают собирательными свойствами по отношению к окислам железа и титана.

2. Использование комплексообразующих соединений представляет интерес. При их применении возможно достижение более высоких показателей селективности разделения. Примером может служить применение купферона при флотации ильменита и магнетита из руды.

Механизм действия этих соединений можно представить как процесс начальной стадии гидрофобизации поверхности минералов, способствующий закреплению собирателей за счет образования нерастворимых комплексных соединений при взаимодействии ионов железа и титана с комплексообразующей группой регуляторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кульберг М. Л. Органические реактивы в аналитической химии, Госхимиздат, 1950.
2. Atack F. W. Analyst, 1913, 38, 316.
3. Soule B. A. J. Am. Chem. Soc., 1925, 47, 981.
4. Holman B. W. Bull. Instr. Min., Metallurg., 1930, 314, 7084.
5. Heines P. R. Mining Engng., 1959, 11, № 2, 219.
6. G. Gutzeit. Mining Technology, 1946, 10, № 6, 1127.
7. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе, 2-е изд., Изд. ин. лит-ры, М., 1960.
8. Патент Кеннекотта Коппер Корпорейшен. Engineering and Mining Journal, 1959, May, 105.
9. Сырейщиков Д. Д. Бюллетень ЦИИН цветной металлургии, 1960, № 11, 26.
10. Vivian B. A. J. Am. Chem. Soc., 1925, № 47, 981.
11. Богданов О. С., Влодавский И. Х. О комплексном обогащении апатито-нефелиновой руды Хибинского месторождения. Обогащение и агломерация полезных ископаемых Северо-Западных районов СССР. Тр. Механобра, 1957, вып. 102.
12. Авдюков В. И., Нагирняк Ф. И. Применение кремнефтористого натрия при флотации. ЦИИН, «Цветная металлургия», 1962, № 21.
13. Чичибабин А. Е.. Основные начала органической химии, т. 2. Госхимиздат, 1957.
14. Химические реактивы и препараты. Госхимиздат, 1953.
15. Каррер П. Курс органической химии. Госхимиздат, 1962.

И. К. Скобеев, Л. И. Чечулина, К. Д. Игнатьева

ОБОГАЩЕНИЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ АРСЕНОПИРИТНОЙ РУДЫ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛИСТО-ГЛИНИСТЫХ СЛАНЦЕВ

Вещественный состав руды одного из новых золоторудных месторождений Казахстана представлен углисто-глинистыми сланцами, минерализованными арсенопиритом и пиритом. В руде содержится в среднем 3% арсенопирита и 1,8% пирита. Золото

в руде очень мелкое (микроскопическое и субмикроскопическое) и находится в тесной связи с сульфидами. Наиболее обогащенным по золоту является арсенопирит (120 г/т), в пирите содержится золота 45, в углистых сланцах 0,4 и в кварце 0,3 г/т.

Химический состав руды следующий: SiO_2 — 68,2%; Al_2O_3 — 12,2%; Fe_2O_3 — 4,61%; S общ. — 1,68%; S сульфидная — 1,54%; As — 1,34%; Sb — 0,005%; C — 3,3%.

Предварительные опыты показали, что путем непосредственного цианирования данной руды золото практически не извлекается вследствие очень высокой поглотительной способности углистых сланцев по отношению к золотоцианистому комплексу и цианиду.

При проведении исследования требовалось разработать технологическую схему и режим обогащения рассматриваемой руды с учетом ее вещественного состава и физико-химических свойств. Исследования были проведены в три этапа: лабораторные, полупромышленные на укрупненной установке Иргиредмета и промышленные испытания на золотоизвлекательной фабрике.

Ниже приводятся основные результаты этих исследований.

Лабораторные исследования по обогащению руды

Часть золота в руде находится в свободном состоянии. Поэтому были поставлены опыты по извлечению его в голове процесса путем отсадки. При степени измельчения руды до 0,30 и 0,21 мм в отсадочный концентрат извлекается 17—18% золота от исходного содержания в руде. После доводки первичного отсадочного концентрата на сотрясательном столе степень концентрации золота повышается с 7—8 до 15—18 при выходе готового концентрата около 1% от руды.

Опыты по флотационному обогащению руды показали, что бутиловый ксантогенат лучше флотирует сульфиды и свободное золото, чем аэрофлот и смесь аэрофлота с ксантогенатом. Хорошее качество пены при флотации ксантогенатом было получено при употреблении в качестве вспенивателя смеси соснового масла (60 г/т) и аэрофлота (15 г/т).

Наличие в руде углистых сланцев, обладающих высокой сорбционной способностью, обуславливает повышенный (250 г/т) расход бутилового ксантогената (активность ксантогената 80%). В процессе флотации углистое вещество заметно поглощает кислород из раствора и поэтому флотация сульфидов протекает сравнительно медленно, для завершения ее требуется не менее 30 мин.

Флотируемость золотосодержащих сульфидов арсенопирита и пирита существенно повышается при введении в пульпу в качестве

активатора 400—500 г/т медного купороса при подщелачивании пульпы до $pH=7,2$. Благоприятное влияние на флотуемость указанных сульфидов оказывает и пирофосфат натрия, стабилизирующий шламы пустой породы. Наиболее высокие показатели по извлечению золота в богатый концентрат были получены при дозировках пирофосфата 200 г/т.

При проведении лабораторных испытаний значительное внимание было уделено установлению наиболее подходящей степени измельчения руды. При этом установлено, что при одностадийной флотации в условиях оптимального реагентного режима извлечение золота повышается при увеличении степени измельчения лишь до 0,21 мм. При этой степени измельчения хвосты отходят с содержанием золота 0,8 г/т. Дальнейшее увеличение тонины помола не снижает содержания золота в хвостах флотации, но повышает выход шламистого концентрата.

Снижения содержания золота в хвостах не было достигнуто и при испытании стадийной флотации руды. Например, при измельчении руды перед первой флотацией до 0,30 мм и перед второй до 0,15 мм были получены хвосты флотации с содержанием золота также 0,8 г/т.

На основании лабораторных исследований была рекомендована сравнительно простая схема обогащения, предусматривающая измельчение руды в один прием до 0,21 мм с отсадкой в цикле измельчения и последующей основной и контрольной флотацией и двукратной перечисткой концентрата основной флотацией.

При указанном выше реагентном режиме в лабораторных условиях был получен выход флотационного концентрата около 8% и гравитационного 1%. Состав общего концентрата: серы — 17,2%, мышьяка — 10,5%, кремнекислоты — 17,6%, золота — 100 г/т и серебра — 23 г/т. В общий концентрат извлекается примерно 90% золота от содержания в руде.

Укрупненные испытания по обогащению руды в замкнутом цикле

Для уточнения показателей обогащения руды в условиях замкнутого цикла измельчения и флотации были проведены укрупненные опыты на полупромышленной установке Иргиредмета.

В состав полупромышленной установки входит: двухстадийный измельчительный агрегат 44УС со спиральными классификаторами, две восьмикамерные флотационные машины с механической аэрацией пульпы (объем одной камеры 12 л) и одной десятикамерной флотационной машины (объем одной камеры 3 л).

При проведении укрупненных опытов проверялись две схемы обогащения руды: флотация руды в одну стадию при измельчении в один прием до —0,21 мм и флотация в две стадии при измель-

чении руды в два приема при конечной степени измельчения до $-0,15$ мм.

Схема одностадийной флотации руды, включающая основную и контрольную флотацию и две перечистки концентрата, представлена на рис. 1. Производительность установки по исходной руде колебалась в пределах $40-45$ кг/ч при крупности питания -5 мм.

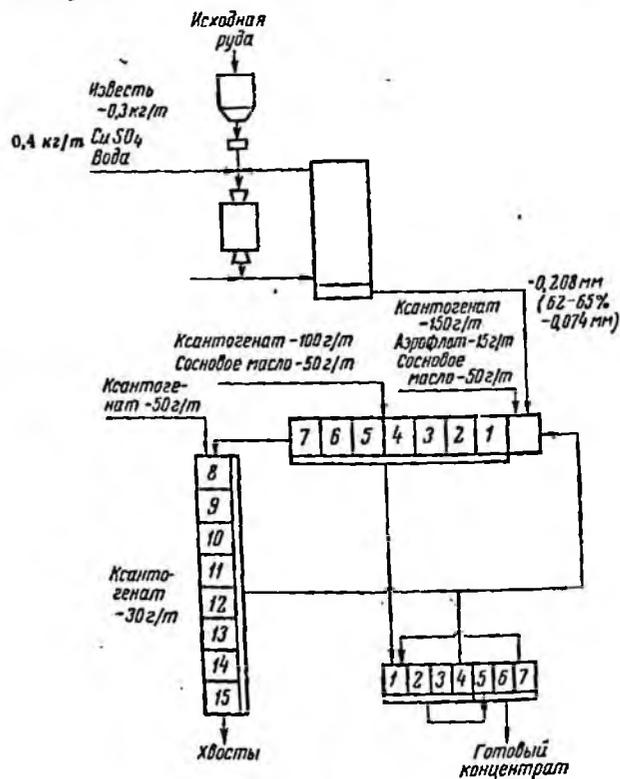


Рис. 1. Схема обогащения руды при флотации в одну стадию

При обогащении руды по схеме, представленной на рис. 1, были установлены следующие положения.

При менее интенсивной аэрации пульпы в машинах укрупненной установки по сравнению с лабораторными флотационными машинами необходимая продолжительность флотации возросла до $50-55$ мин. При флотации руды в замкнутом цикле с большим количеством оборотных шламистых промпродуктов содержание золота в хвостах флотации повышается с $0,8$ до $1,0-1,2$ г/т. При работе в замкнутом цикле и при употреблении ксантогената активностью 66% наиболее подходящим оказался следующий реактивный режим: медный купорос -400 г/т; бутиловый ксантогенат

с подачей в четыре точки -330 г/т; сосновое масло -100 г/т, азрофлот -15 г/т.

В табл. 1 приводится распределение золота по продуктам флотации, полученное при обогащении руды по схеме, показанной на рис. 1.

Таблица 1
Распределение золота по продуктам флотации

Продукт	Выход, %	Распределение золота	
		содержание, г/т	извлечение, %
Концентрат основной флотации	31,2	30,7	—
Концентрат контрольной флотации	27,8	5,3	17,8
Готовый концентрат после второй перечистки	10,2	77,5	87,8
Промпродукт первой перечистки	21,0	8,0	17,8
Промпродукт второй перечистки	3,8	13,3	5,5
Хвосты флотации	89,8	1,0	12,2
Исходная руда	100,0	9,0	100,0

Далее была испытана схема двухстадийной флотации руды при измельчении перед первой стадией до $-0,3$ мм и перед второй до $-0,15$ мм (рис. 2). Однако при обогащении руды по схеме, приведенной на рис. 2, были получены хвосты с содержанием золота $1,3-1,4$ г/т, что заметно выше по сравнению с одностадийной флотацией по схеме 1 при измельчении руды до $-0,21$ мм.

При флотации руды по схеме 1 хотя и получаются хвосты более бедные по содержанию золота, однако эта схема имеет тот недостаток, что в голову флотации возвращается значительное количество шламистых промпродуктов (около 50% от руды). Шламы, поступающие в голову золота с хвостами. В связи с этим флотации и увеличивают потери золота с хвостами. В связи с этим была испытана флотация руды по схеме 1, но с перечисткой промпродуктов в отдельном цикле без возвращения их в голову процесса.

При проведении флотационных опытов с отдельной перечисткой промпродуктов были получены хвосты перечистки с содержанием золота $2,0-2,4$ г/т при выходе хвостов около 70% от промпродуктов. Высокое содержание золота в хвостах перечистки промпродуктов свидетельствует о том, что указанные промпродукты, возвращаемые в голову процесса, повышают содержание золота в хвостах флотации руды.

В соответствии с изложенными результатами лабораторных и укрупненных испытаний для обогащения рассматриваемой руды была рекомендована одностадийная флотация по схеме,

представленной на рис. 1, при степени измельчения — 0,21 мм (60—65% — 0,074 мм).

При обогащении руды по указанной схеме в замкнутом цикле на полупромышленной установке получены следующие показа-

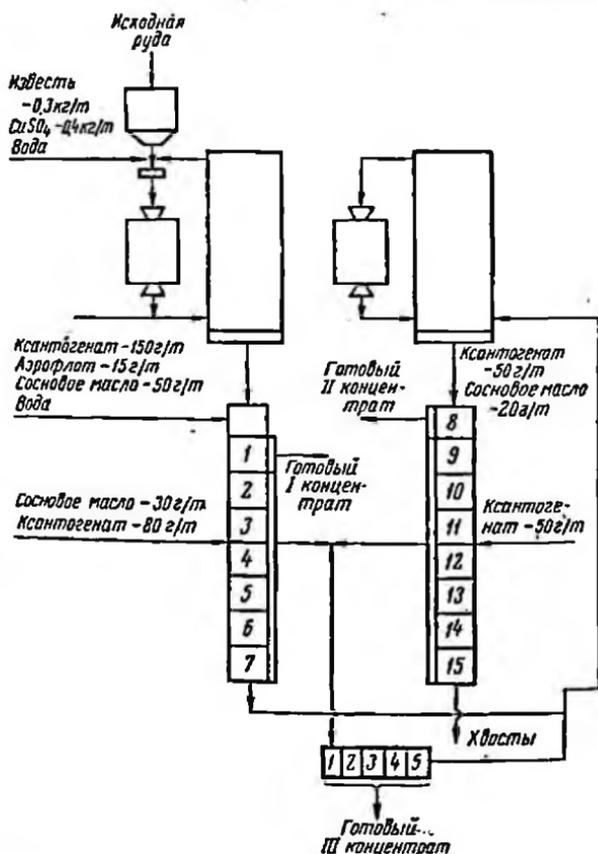


Рис. 2. Схема обогащения руды при флотации в две стадии

тели: выход готового концентрата — 10%; содержание золота в концентрате — 77,5 г/т; содержание золота в хвостах флотации — 1,0—1,2 г/т; извлечение золота в концентрат — 87,8%.

Промышленные испытания

Промышленные испытания по обогащению руды проводились на небольшой золотоизвлекательной фабрике производительностью 50—60 т/сутки. Для проведения испытаний из горных выработок была доставлена представительная для данного месторождения проба сульфидной руды весом 2274 т. Химический состав руды

по содержанию отдельных компонентов колебался в следующих пределах:

SiO_2 — 64,2 — 64,7%; As — 0,64 — 0,78%;

S общ. — 1,11 — 1,38%;

Al_2O_3 — 11,23 — 12,87%; Fe_2O_3 — 5,44 — 6,68%;

Au — 7,2 — 8,4 г/т.

В соответствии с данными предыдущих исследований и с учетом имеющегося оборудования для проведения промышленных испытаний аппаратура фабрики была сконструирована по схеме, представленной на рис. 3.

При проведении промышленных испытаний подтвердились основные показатели обогащения сульфидной руды, полученные на полужаводейской установке. Было установлено, что для флотационного обогащения руды достаточной является степень измельчения до $-0,21$ мм с выходом класса $-0,074$ мм не более 65%.

Установка отсадочной машины в цикле измельчения с доводкой гравитационного концентрата на концентрационном столе позволяет извлечь в голове процесса в богатый концентрат не менее 20% золота при выходе концентрата 0,6—1,0% с содержанием в нем золота 160—200 г/т. Гравитационный концентрат имеет следующий химический состав:

As — 15%; S — 7,8%; SiO_2 — 20%; Fe_2O_3 — 42%;

Al_2O_3 — 2,2%; C — 2,11%; Au — 163 и Ag — 31 г/т.

Гравитационный концентрат содержит 23% класса $+0,21$ мм и 7,5% класса $-0,074$ мм.

В период испытаний на фабрику подавалась рудничная вода жесткостью 78°. При флотации на воде с высокой жесткостью в качестве регулятора среды применялась сода при расходе 0,5 кг/т. При этом несколько повысился и расход флотационных реагентов.

Уточненный в промышленных условиях реагентный режим флотации представляется в следующем виде: расход соды — 0,5 г/т, медного купороса — 400 и бутилового ксантогената (активность 66%) — 400 г/т при загрузке его в 4 точки (см. рис. 3); соснового масла — 100 г/т при дозировке в две точки; аэрофлота — 20 г/т. Основная флотация протекала при Ж:Т=3:1.

Из руды с высоким содержанием углисто-глинистых сланцев (содержание углерода 3,5%) флотация сульфидов протекает медленно и для завершения ее требуется 50—55 мин.

В период промышленных испытаний был получен флотационный концентрат со средним содержанием золота около 60 г/т. Ценный промпродукт контрольной флотации содержал 5—6 г/т золота, хвосты основной флотации, поступающие на контрольную, отходили с содержанием 1,6 г/т и отвальные хвосты флотации имели содержание золота 1 г/т.

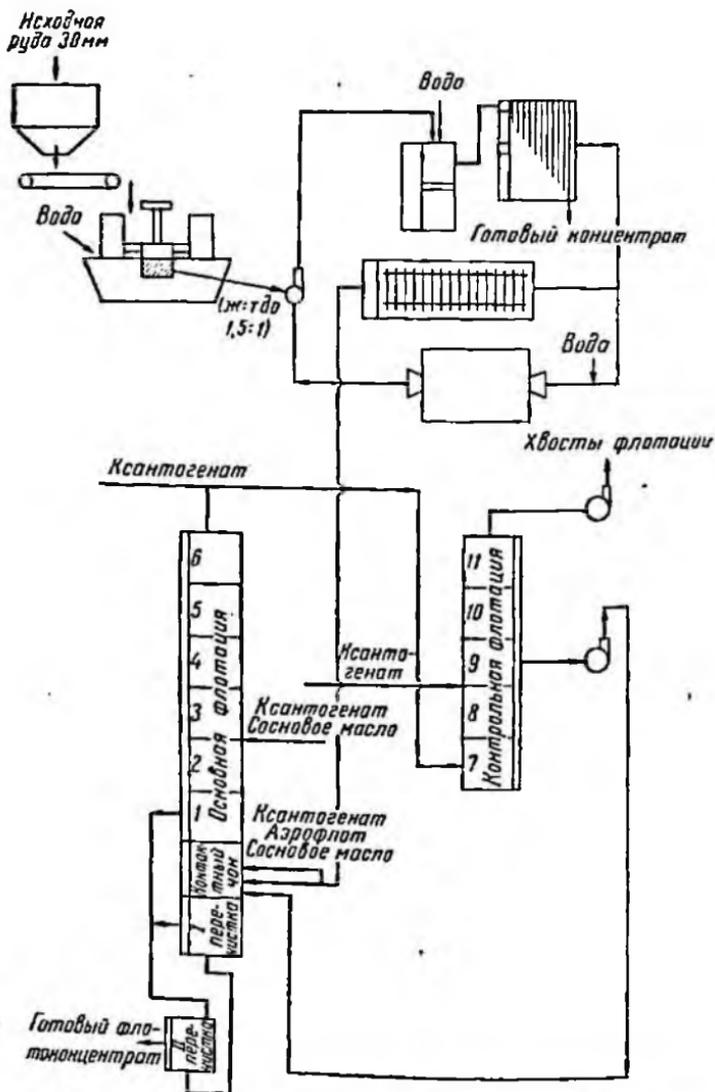


Рис. 3. Схема цепи аппаратов обогатительной фабрики

Испытания проводились при разном выходе флотационных концентратов. Химический состав флотационных концентратов в зависимости от их выхода приведен в табл. 2 и их гранулометрическая характеристика — в табл. 3.

Таблица 2
Химический состав флотационных концентратов
в зависимости от их выхода

Выход, %	Составляющие, %							Au, г/т
	As	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	C	
11,3	3,8	6,3	41,5	14,2	13,2	0,7	10,6	46,5
8,2	4,9	9,2	27,9	12,3	17,1	0,7	12,4	66,3
6,4	6,4	12,1	29,7	10,3	20,9	0,6	14,0	87,0
5,6	8,5	13,0	28,6	10,3	24,2	0,6	—	97,3

Таблица 3
Гранулометрический состав флотационного
концентрата

Класс, мм	Выход, %	
	класса	суммарный
0,21	3,0	—
0,15	2,5	5,5
0,10	6,0	11,5
0,074	8,0	19,5
—0,074	80,5	100,0
Итого	100,0	—

В процессе промышленных испытаний по переработке золото-содержащей арсенипиритной руды с высоким содержанием углесто-глинистых сланцев были получены следующие показатели обогащения: извлечение золота в гравитационный концентрат — 20% и во флотационный — 67%; общее извлечение золота — 87% от исходного содержания в руде. Получены продукты обогащения: гравитационный концентрат с содержанием золота 160—200 г/т при выходе его 0,6—1,0%; флотационный концентрат с содержанием золота 58 г/т при выходе его 8—9%; общий выход концентрата составил в среднем около 10% с содержанием золота 70 г/т; хвосты флотации отошли с содержанием золота 1,0—1,2 г/т.

На рис. 4 представлена схема обогащения рассматриваемой руды, предложенная на основании проведенных исследований.

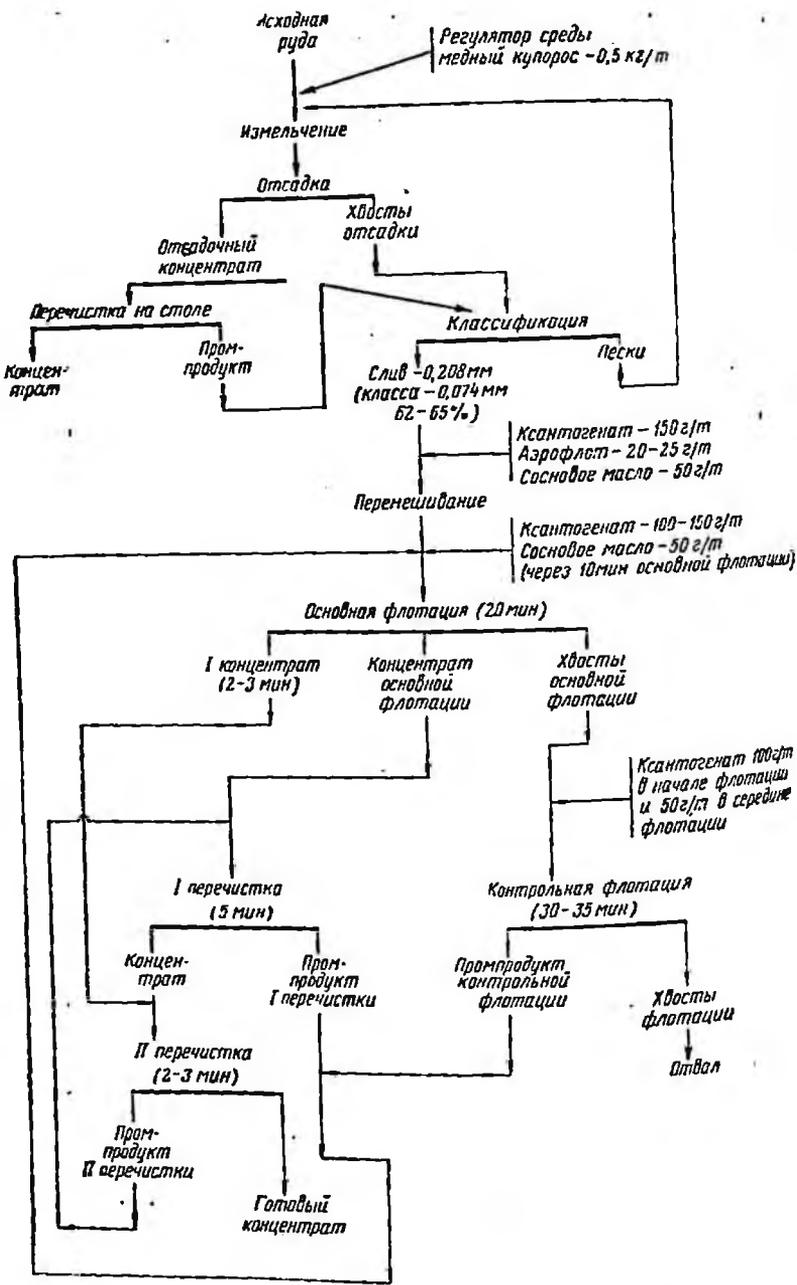


Рис. 4. Рекомендуемая схема обогащения сульфидной руды

ОСОБЕННОСТИ ОБОГАЩЕНИЯ СРЕДНЕЗЕРНИСТЫХ ФРАКЦИЙ РУД НА ВИНТОВОМ СЕПАРАТОРЕ

При обогащении среднезернистого материала зоны выветривания карбонатитов, содержащего как свободные зерна пирохлора, магнетита, гематита и апатита, так и их сростки, стремятся к извлечению свободных ниобий- и железосодержащих минералов крупностью менее 2 мм гравитационными методами при минимальном извлечении сростков тяжелых минералов с апатитом и карбонатами, а также свободного от сростков апатита.

Эти условия вызваны, во-первых, технологической необходимостью, связанной с выведением большей части сростков в хвосты, которые обогащаются затем в отдельной ветви после доизмельчения, во-вторых, целесообразностью уменьшения количества материала, поступающего на доводочные операции методами магнитной и электрической сепарации.

Опыты по обогащению этой фракции руды (пески классификатора), проведенные на сотрясательном столе и винтовом сепараторе, показали, что оба аппарата дают практически одинаковые результаты (табл. 1), не обеспечивающие эффективного разделения пирохлора и апатита.

Для выявления причин, обуславливающих низкую селективность процесса, продукты секторного делителя винтового сепаратора были подвергнуты минералогическому анализу, который показал, что в секторах 6, 7 и 8 пирохлор находится только в виде сростков; содержание апатита и крупность свободного пирохлора и железосодержащих минералов увеличиваются по мере удаления ячейки секторного делителя от внутреннего борта винтового желоба.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при извлечении крупных свободных зерен пирохлора, магнетита и других тяжелых минералов, которые переходят в промежуточные секторы, концентрат разубоживается свободным апатитом и его сростками с пирохлором. Извлечение последнего только в сектор 5 в пересчете на P_2O_5 составляет примерно 28%.

Перечистка продукта сектора 5 на винтовом сепараторе не дала желаемого эффекта, так как основная масса пирохлора крупностью — 2+0,42 мм вместе с апатитом сосредоточивалась в секторах 4 и 5, причем некоторая часть пирохлора такой крупности извлекалась в секторы 6, 7 и 8 винтового сепаратора.

При обогащении руд можно привести примеры, подтверждающие полученные наблюдения. Так, в американской практике придается существенное значение неудовлетворительному извлечению тяжелых минералов крупностью — 2,4+0,6 мм при обогащении на промышленных моделях винтовых сепараторов [1].

Таблица 1

Гранулометрическая характеристика исходного материала и результаты его концентрации

Операция	Крупность фракции, мм, и продукт	Выход, %	Пятиокись ванадия, %			Пятиокись фосфора, %		
			условное содержание	извлечение	извлечение	содержание	извлечение	
Ситовый анализ	-2 + 0,42	43,3	90,3	38,8	9,2	34,0		
	-0,42 + 0,21	34,3	124,0	42,5	12,3	36,1		
	-0,21 + 0,1	15,1	96,7	14,6	14,9	19,2		
	-0,1 + 0,074	2,0	50,0	1,0	13,4	2,3		
	-0,074	5,3	58,5	3,1	18,5	8,4		
	Исходный (пески классификатора)	100,0	100,0	100,0	11,7	100,0		
Концентрация на столе	Концентрат	30,2	134,0	40,4	9,9	27,7		
	Промпродукт	36,5	129,3	47,2	12,4	41,5		
	Хвосты	33,3	37,2	12,4	10,2	31,0		
	Исходный	100,0	100,0	100,0	10,9	100,0		
Концентрация на винтовом сепараторе	Продукт сектора 1-2	8,2	136,6	11,2	10,6	7,3		
	То же	17,0	133,0	22,6	10,0	14,3		
	"	16,6	136,2	22,6	12,9	18,1		
	"	20,0	136,0	27,2	16,5	27,8		
	"	26,8	47,8	12,8	11,0	24,8		
	"	11,4	31,6	3,6	8,0	7,7		
	"	100,0	100,0	100,0	11,86	100,0		
	Исходный	100,0	100,0	100,0	11,86	100,0		

Для окончательного выяснения характера распределения зерен различной крупности в потоке винтового сепаратора были проведены опыты на синтетической смеси ильменита и кварца крупностью —2 мм. Опыты проводились на лабораторной модели винтового сепаратора диаметром 380 мм с постоянным шагом, равным 200 мм, и с поперечным сечением желоба в виде горизонтального эллипса с соотношением осей 1:2 (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что для получения высококачественного концентрата необходимо из материала, поступающего на винтовые

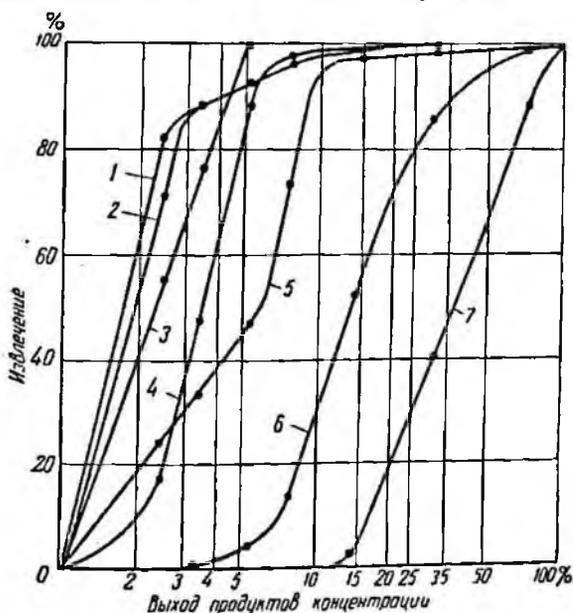


Рис. 1. Обогащаемость ильменита различной крупности на винтовом сепараторе:

1. —0,1+0,074 мм; 2. —0,15+0,1 мм; 3. —0,21+0,15 мм; 4. —0,42+0,21 мм; 5. —0,074 мм; 6. —1,0+0,42 мм; 7. —2,0+1,0 мм

сепараторы, предварительно вывести тяжелые зерна крупнее 0,42 мм. В противном случае стремление получить достаточно полное извлечение крупнозернистой тяжелой фракции ведет к значительному разубоживанию концентрата. Так, для извлечения 95% ильменита крупностью менее 0,42 мм достаточно иметь выход концентрата 7,5—10%. И только при выходе 50% в концентрат может быть извлечено 95% ильменита крупностью —1 +0,42 мм и лишь 70% ильменита крупностью —2 +1 мм (см. рис. 1).

Это послужило основанием для изыскания технологии, предусматривающей предварительное извлечение крупнозернистого пироксера и магнетита (крупнее 0,42 мм) с последующим доизвлечением более тонкой части тяжелых минералов на винтовом сепараторе. В этой связи представляют интерес два варианта схем

**Результаты обогащения среднезернистого материала отсадкой
и на винтовом сепараторе**

Продукт	Выход, %		Пятиокись ванадия, %				Пятиокись фосфора, %		
	от опыта	от песков классификатора	условное содержание	извлечение		содержание	извлечение		
				от опыта	от песков классификатора		от опыта	от песков классификатора	
Концентрат отсадкой . . .	39,5	—	154,4	61,0	—	8,16	27,7	—	
Хвосты	60,5	—	64,5	39,0	—	13,8	72,3	—	
Исходный (пески классификатора)	100,0	—	100,0	100,0	—	11,55	100,0	—	
Продукт секторов 1, 2	2,5	12,6	163,0	6,3	11,3	12,5	2,2	10,8	
То же, 3	3,7		7,62	155,0		8,9	28,9		14,38
То же, 4	6,4	11,14	138,0	13,7	9,4	19,75	9,0	16,9	
То же, 5	18,4		84,7	24,2		17,7	23,4		
То же, 6	39,0	69,0	53,6	32,4	18,3	14,0	39,1	44,6	
То же, 7, 8	30,0		41,74	43,8		46,9	10,5		13,5
Исходный (хвосты отсадкой)	100,0	60,5	64,5	100,0	39,0	13,96	100,0	72,3	

17*

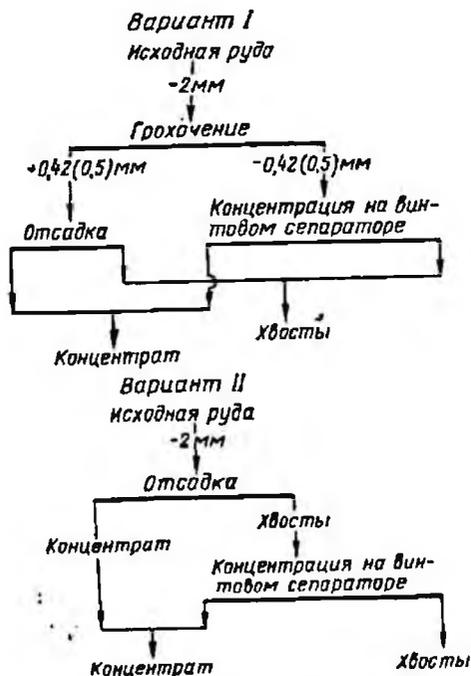


Рис. 2. Варианты схем (I, II) обогащения с предварительным извлечением крупных тяжелых минералов отсадкой

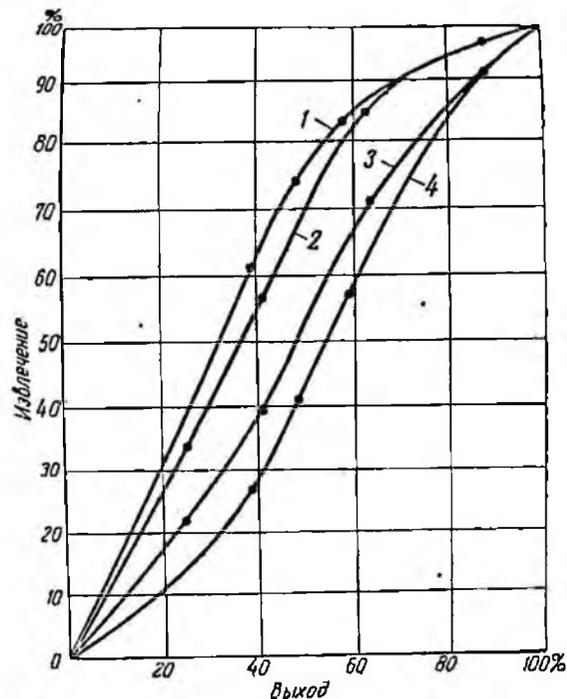


Рис. 3. Обогащаемость пирохлора и апатита при концентрации на различных аппаратах:
1 и 2 — пирохлор; 3 и 4 — апатит; 1 и 4 — концентрация отсадкой и на винтовом сепараторе; 2 и 3 — концентрация на сотрясательном столе или винтовом сепараторе

(рис. 2). Вариант с грохочением наименее приемлем, так как при больших объемах материала, поступающего на грохочение, будет происходить интенсивный износ сетки грохота. Вариант II, предусматривающий последовательное обогащение на отсадочной машине и винтовом сепараторе, является наиболее приемлемым.

Опыты по варианту II проводились с использованием плексигласовой лабораторной отсадочной машины. Режим подрешетной отсадки при этом был следующий: ход диафрагмы 10 мм; число ходов диафрагмы 250 в минуту; производительность 4,6 т/ч на 1 м²; расход подрешетной воды 44 м³/т·ч на 1 м²; плотность питания 50% твердого. В качестве постели применяли стальную дробь диаметром 3—4 мм.

Концентрация на винтовом сепараторе проводилась при производительности 0,3 т/ч и плотности питания 25% твердого.

Из табл. 2 видно, что в результате обогащения по II варианту извлечение ниобия в концентрат, условно содержащий 151% пятиоксида ниобия, составило 72%. Как показал минералогический анализ, в хвостах концентрации (секторы 6, 7 и 8) свободного пирохлора не обнаружено. Следует отметить, что при столь высоком извлечении пирохлора в концентрат извлечение апатита не превысило 38%. Сопоставление полученных результатов с данными концентрации на сотрясательном столе или винтовом сепараторе (рис. 3) показывает, что в случае последовательного обогащения на отсадочной машине и винтовом сепараторе возрастают селективность процесса концентрации и извлечение пирохлора. Кроме того, отпадает необходимость в перечистке промпродукта на сотрясательных столах, так как в нем не содержится тяжелых минералов крупнее 0,42 мм и он может направляться для перечистки на винтовые сепараторы.

Выводы

1. Лабораторный винтовой сепаратор при обогащении среднезернистой руды не обеспечивает извлечения в качественный концентрат зерен пирохлора, магнетита, гематита и ильменита крупнее 0,42 мм. Тяжелые зерна этой крупности сосредотачиваются в промпродукте, разубоженном минералами легкой фракции. Выявленная закономерность распределения тяжелой фракции в поперечном сечении потока на лабораторном винтовом сепараторе, по-видимому, имеет место и на промышленных моделях винтовых сепараторов.

2. Крупнозернистые минералы тяжелой фракции целесообразно извлекать отсадкой с последующим обогащением хвостов на винтовом сепараторе. Это позволяет повысить эффективность разделения тяжелой и легкой фракций обогащаемой руды и тем самым улучшить качество получаемых концентратов.

ЛИТЕРАТУРА

Thomson Jams V. Counterflow sizer benefits spirals. *Engineering and Mining Journal*, 1960, 161, N 7.

ФЛОТАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КОЛЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРАТА ДАРАСУНСКОЙ ФАБРИКИ

На Дарасунской фабрике при флотации возникают трудности в разделении коллективного концентрата. Одна из них связана с необходимостью максимального удаления арсенопирита и блеклых руд из медного продукта, так как к медным концентратам предъявляются жесткие требования по содержанию в них мышьяка. При этом необходимо обеспечить минимально возможное содержание меди в мышьяково-пиритном концентрате во избежание чрезмерного расхода цианида при выщелачивании огарков после обжига этого концентрата. Трудности в разделении коллективного концентрата в значительной мере обусловлены сложностью его минералогического состава, определяемой наличием двух генераций арсенопирита, присутствием наряду с халькопиритом флотоактивных блеклых руд, а также тончайшим взаимным проращением ряда минералов.

В связи с указанными особенностями возникла необходимость провести исследование по разработке оптимальной схемы и режима селекции коллективного концентрата, которое осуществлялось авторами в Иргридмете в 1962 г. В настоящей статье приводятся основные результаты этого исследования.

Исследовалась проба воздушно-сухого коллективного концентрата, отобранная непосредственно на фабрике. Результаты ее химического и минералогического анализов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химический анализ коллективного концентрата

Оксиды и элементы	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂	Fe	S _{общ}	Cu	As	Pb	Zn
Содержание, %	4,4	1,3	0,64	0,36	0,04	0,07	0,47	37,9	42,96	1,76	5,51	0,95	0,89

Медь представлена первичными и вторичными сульфидами и в незначительной мере окисленными формами.

Распределение меди по минералам в коллективном концентрате (данные фазового анализа) приводятся в табл. 3.

Рудные минералы в основном встречаются в свободном состоянии и лишь некоторое количество их (15—20%) находится в виде сростков.

Халькопирит чаще всего сростается с блеклыми рудами и сфалеритом, иногда с арсенопиритом и пиритом. Блеклые руды наблюдаются в сростках с пиритом и халькопиритом, иногда со сфалеритом. Арсенопирит наблюдается в виде частых ассоциаций с кварцем, реже с халькопиритом и пиритом. Величина сростков колеблется от 0,1 мм до субмикроскопических размеров (0,001—0,005 мм). Преобладающие сростки 0,03—0,05 мм. Мышьяк в коллективном концентрате присутствует как за счет арсенопирита, так и за счет блеклых медных руд.

Таблица 2

Минералогический состав коллективного концентрата

Минерал	Содержание, %
Пирит	72
Арсенопирит	13
Халькопирит	3
Блеклые руды	2
Галенит	1
Сфалерит	1
Кварц, полевые шпаты, слюда, карбонаты	8
Итого	100

Таблица 3

Распределение меди в коллективном концентрате по минералам

Минералы меди	Содержание меди, %	Распределение меди, %
Халькопирит	0,94	52,80
Блеклые руды	0,78	43,80
Окисленные соединения	0,06	3,40
Итого меди, %	1,78	100,0

Последние, по данным рентгеноструктурного анализа, относятся к группе сульфоселей мышьяка и сурьмы весьма непостоянного состава.

В настоящее время Дарасунская фабрика работает по схеме, представленной на рис. 1. В результате селекции коллективного концентрата на фабрике выделяются медно-пиритный и золото-мышьяковый концентраты. В табл. 4 приводятся результаты селекции.

Из данных табл. 4 видно, что действующая на Дарасунской фабрике схема флотационного разделения не обеспечивает должной селективности и является далеко не рациональной ввиду необходимости транспортировки на большие расстояния значительного тоннажа убогого по меди медно-пиритного концентрата и высо-

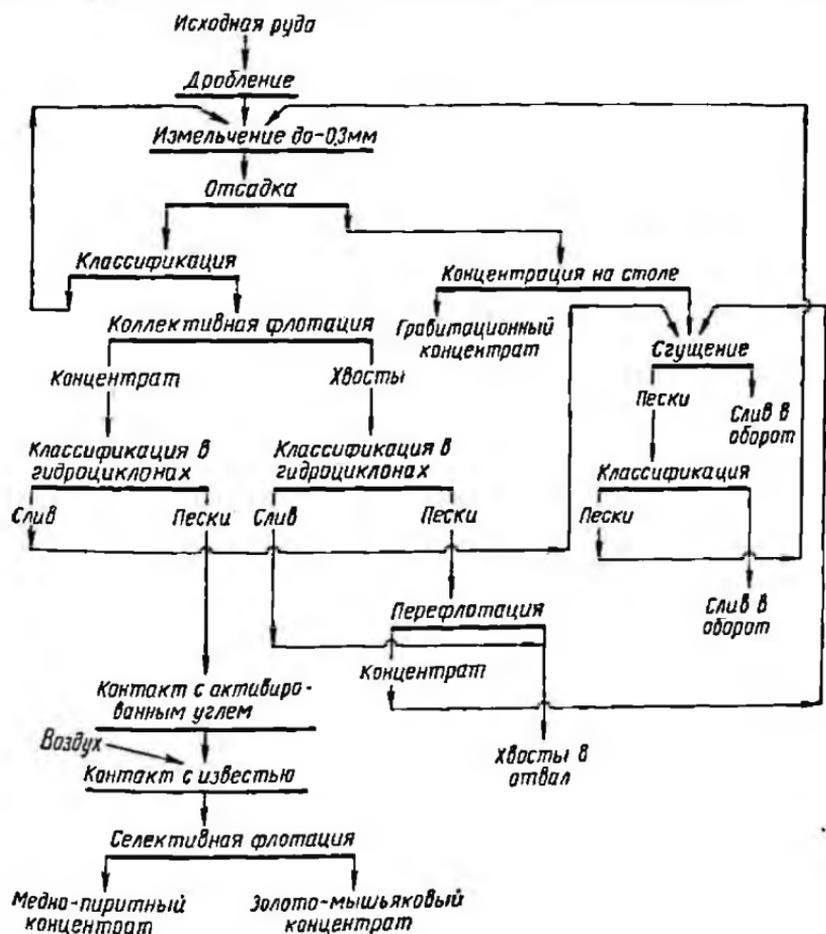


Рис. 1. Технологическая схема обогащения руды на Дарасунской фабрике

кого расхода цианида при выщелачивании огарков мышьякового продукта.

Исходя из этого, основное внимание при исследовании было направлено на изыскание схемы селективной флотации, позволяющей не только получить высокие качественные показатели, но и более рационально использовать продукты селективности.

Исследование проводилось по двум направлениям:

1) по схеме последовательного подавления арсенопирита марганцевокислым калием и пирита известью;

Качественные показатели селекции коллективного концентрата на Дарасунской фабрике

Продукт	Выход, %	Содержание, %				Извлечение, %			
		Cu	As	Pb	Zn	Cu	As	Pb	Zn
Медно-пиритный концентрат . .	45,5	1,91	2,85	1,49	0,62	50,8	22,3	61,4	50,7
Мышьяковый концентрат	54,5	1,54	8,36	0,78	0,50	49,2	77,7	38,6	49,3
Коллективный концентрат . .	100,0	1,71	5,85	1,1	0,56	100,0	100,0	100,0	100,0

2) по схеме совместной депрессии пирита и арсенопирита в известковой среде в присутствии марганцевокислого калия.



Рис. 2. Рекомендуемая схема флотационного разделения коллективного концентрата Дарасунской фабрики

Было установлено, что коллективный концентрат может быть успешно разделен по второму варианту схемы селективной флотации с получением высококачественного медного концентрата и обезмеженного мышьяково-пиритного продукта.

Результаты флотации по указанной схеме (рис. 2) приведены в табл. 5.

Таблица 5.

Результаты флотации по схеме совместной депрессии пирита и арсенопирита

Продукт	Выход, %	Содержание, %				Извлечение, %			
		Cu	As	Pb	Zn	Cu	As	Pb	Zn
медный концентрат	3,7	23,0	1,75	9,9	8,6	51,2	1,2	39,4	37,4
II медный концентрат	5,9	11,9	3,2	6,6	6,9	41,4	3,6	43,2	42,1
Объединенный медный концентрат	9,6	17,2	2,8	8,0	7,0	92,6	4,8	82,6	79,5
Мышьяково-пиритный концентрат	90,4	0,14	5,88	0,18	0,14	7,4	95,2	17,4	20,5
Коллективный концентрат	100,0	1,78	5,6	0,93	0,85	100,0	100,0	100,0	100,0

Опытами по флотации исходного концентрата при различной степени измельчения его (рис. 3) установлено, что поведение медных и мышьяковых минералов при этом далеко не одинаково.

Из характеристики кривых на рис. 3 видно, что если извлечение меди в медный концентрат по мере повышения тонины помола от 55,6% класса 0,074 мм до 92,5% возрастает на 5,5%, то степень перехода мышьяка в мышьяковый продукт резко уменьшается (с 72,6 до 21,4%). Кроме того, наряду с повышением извлечения меди в медный концентрат увеличивается и содержание в нем мышьяка. Это обстоятельство, естественно, затрудняет выбор оптимальной крупности измельчения. Однако, учитывая, что с повышением тонины помола возрастают потери ценностей при обжиге мышьяково-пиритного продукта, лучше всего измельчать коллективный концентрат до 55—56% — 0,074 мм.

Интересные результаты были получены в опытах флотации с различным расходом перманганата калия (рис. 4). Из характеристики кривой видно, что с повышением дозировки окислителя

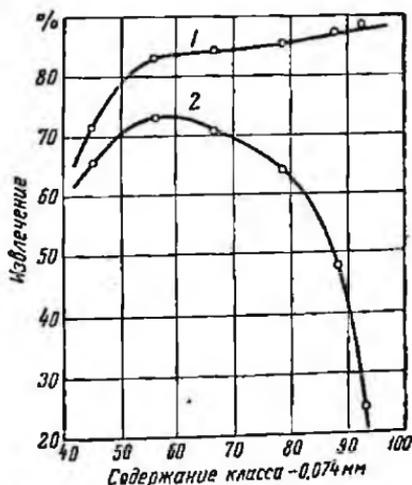


Рис. 3. Зависимость извлечения меди и мышьяка в одноименные концентраты от степени измельчения коллективного концентрата:
1 — извлечение меди; 2 — извлечение мышьяка

с 0,25 до 2 кг/т происходит непрерывное возрастание депрессии арсенопирита в ходе медно-пиритной флотации. Дальнейшее увеличение загрузки окислителя вызывает резкую активацию флотации арсенопирита.

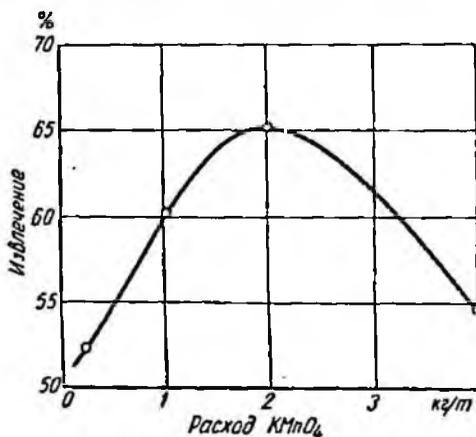


Рис. 4. Зависимость извлечения мышьяка в мышьяковый концентрат от расхода марганцевоокислого калия

прессированный ранее арсенопирит начинает вновь активироваться. Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что повышенная продолжительность перемешивания пульпы с перманганатом калия, равно как и избыток его, повышают флотиреуемость арсенопирита. Причину этого явления трудно определить. Можно лишь предполагать, что степень гидрофобизации поверхности арсенопирита в процессе окисления перманганатом калия обуславливается изменением прочности закрепления продуктов окисления на минерале, зависящем в равной мере как от концентрации окислителя, так и от продолжительности перемешивания пульпы с ним.

Для осуществления достаточно полного удаления мышьяка из медного концентрата необходимо было: во-первых, обеспечить в ходе медной флотации глубокую депрессию арсенопирита, во-вторых, создать условия, препятствующие переходу во флотационную пену блеклых медных руд.

Аналогичные результаты были получены и в серии опытов с различной продолжительностью перемешивания пульпы с перманганатом калия (рис. 5). Опыты показали, что в интервале времени перемешивания 10—20 мин в ходе медной флотации наблюдается наиболее высокая степень депрессии арсенопирита. По мере увеличения продолжительности воздействия окислителя на поверхность мышьяковых минералов де-

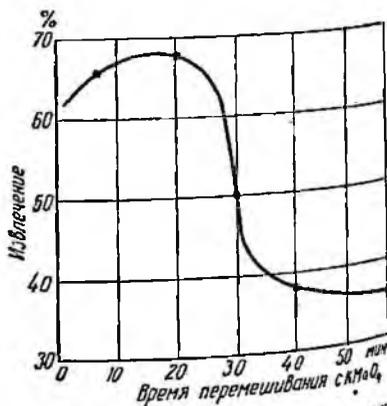


Рис. 5. Зависимость извлечения мышьяка в мышьяковый концентрат от времени агитации с марганцевокислым калием

Наличие промежуточных разностей между теннантитом и тетраэдритом и сравнительно высокая их флотоактивность затрудняли решение этой задачи. С блеклыми рудами связано до 40% меди от содержания в руде.

Тем не менее за счет короткой продолжительности медной флотации (2—3 мин) при «голодном» реагентном режиме удается получить «медную головку» с весьма незначительным содержанием в ней блеклых руд. Так, например, содержание меди в I медном концентрате, полученном после 2—3-минутной флотации при расходе собирателя 10 г/т и вспенивателя 20 г/т, составило 23—25% и мышьяка 1,4—1,8%, в то время как II медный концентрат, отфлотированный в течение 10—12 мин при более высоких дозировках реагентов, содержал меди 7—9% и мышьяка 3,5—5%.

Эти результаты указывают на то, что флотация блеклых руд значительно отстает по времени от флотации халькопирита. Пользуясь этой особенностью и применяя незначительные дозировки реагентов, можно регулировать степень селективности минерализации пены в медной флотации.

Выводы

1. Известь при селекции коллективного концентрата Дарасунской фабрики является сильным подавителем не только пирита, но и арсенопирита. При расходе извести 4 кг/т (0,020% CaO в пульпе) наблюдается глубокое подавление флотационной способности пирита. При указанном расходе извести в камерный продукт переходит, кроме того, и 70—75% арсенопирита. С добавлением перманганата калия в количестве 2 кг/т достигается еще более глубокая его депрессия. В хвостах флотации при этом концентрируется до 95—98% арсенопирита.

2. Большое влияние на флотируемость арсенопирита оказывает не только количество дозируемого окислителя, но и продолжительность воздействия его на минерал. Высокие дозировки перманганата калия и длительное перемешивание пульпы с ним вызывают активацию арсенопирита.

3. Характерной особенностью испытанной пробы коллективного концентрата Дарасунской фабрики является наличие в ней значительного количества флотоактивных блеклых руд. Варьируя продолжительность флотации и применяя невысокие загрузки собирателя и вспенивателя, можно добиться соответствующего разделения блеклых руд и арсенопирита.

М. Л. Певзнер, С. Н. Шубина

НОВЫЙ ЗАМЕНИТЕЛЬ КРЕЗОЛА ПРИ ФЛОТАЦИИ СВИНЦОВО-ЦИНКОВЫХ РУД

В практике флотации свинцово-цинковых руд, содержащих значительное количество пирита, чаще всего в качестве вспенивателя применяется технический крезол — продукт перегонки каменных углей. Являясь наиболее сильным реагентом для свинцового блеска, он менее интенсивно флотирует пирит. Несмотря на указанное свойство, способствующее разделению галенита и пирита, применение крезола при селективной флотации свинцово-цинковых руд в последние годы стало ограничиваться из-за его ядовитости. Сточные воды даже при минимальных концентрациях крезола не отвечают требованиям санитарных норм и практически не поддаются очистке.

Исходя из этого, проблема замены крезола нетоксичными и в то же время достаточно эффективными вспенивателями стала актуальной и приобрела в последнее время важное практическое значение.

В этом направлении в ряде научно-исследовательских институтов уже достигнуты некоторые успехи. Так, работами И. Н. Плаксина, А. М. Околович и др. [1] установлена возможность замены крезола новым реагентом ДС (детергент «Советский»). В Гинцветмете А. Н. Лившицем и др. [2] проведены большие работы по разработке и внедрению в промышленность ряда новых высокоэффективных нетоксичных пенообразователей (ОПС-Б, высшие спирты изобутанола и др.), которые могут служить заменителями крезола при флотации полиметаллических руд.

В Иргиредмете установлена возможность эффективной замены крезола при флотации окисленных свинцовых руд практически нетоксичным окисленным рисайклом, относящимся к классу высших жирных кислот изостроения.

Определенный интерес представляют исследования по замене крезола низшими жирными кислотами фракции C_7-C_9 при флотации свинцово-цинковых руд, проведенные в Иргиредмете на примере одного из месторождений Забайкалья.

Ниже приводятся основные результаты этих работ. Исследовалась проба свинцово-цинковой руды, отобранная на одной из действующих фабрик Забайкалья.

Химический состав пробы приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав пробы свинцово-цинковой руды, %

Zn	Pb	As	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O + Na ₂ O
9,81	5,47	1,50	17,86	3,60	0,72	18,20	Следы	0,26	0,05	11,60	7,60	0,46

268

Минералогический состав руды довольно разнообразен. Из рудных минералов присутствуют пирит, сфалерит, галенит, церуссит, пироморфит, плюмбоярозит, англезит и арсенопирит. Нерудные минералы в основном представлены карбонатами. Кварц имеет подчиненное значение. От общего содержания в руде свинца на 56,6% представлен галенитом, остальной — окисленными минералами (табл. 2).

Таблица 2

Распределение свинца по минералам

Минералы	Содержание свинца, %	Распределение свинца, %
Англезит	0,17	3,1
Церуссит	1,70	31,1
Пироморфит	0,20	3,7
Плюмбоярозит	0,30	5,5
Галенит	3,10	56,6
Итого	5,47	100

Цинк в основном находится в сульфидной форме (на 93,4%). Руда отличается сложным характером рудных ассоциаций, тесным взаимопрорастанием минералов между собой, наличием тонкой вкрапленности и включений со сложными извилистыми границами сростаний.

В ходе исследования были испытаны как уже известные заменители крезола ОПС-Б, ОПС-М, ДС, окисленное флотомасло и высшие спирты изобутанола (фракции 138—175°), так и впервые используемые для этой цели низшие жирные кислоты фракции C_7-C_9 , представляющие смесь трех монокарбоновых кислот жирного ряда и являющиеся побочным продуктом при получении высокомолекулярных жирных кислот и мыл.

Характеристика этих кислот: кислотное число 370—410 мг КОН; эфирное число 0,3—3,0 мг КОН; карбонильное число 5,2; иодное число 8—12; содержание неомыляемых 0,2—1%.

Преимуществом низших жирных кислот фракции C_7-C_9 перед другими заменителями крезола являются: недефицитность исходного сырья, стабильность их состава, дешевизна (40 руб/т) и высокая селективность действия.

Флотационные испытания прочодились по технологической схеме свинцового цикла действующей фабрики (рис. 1), реагентный режим которой представлен в табл. 3.

Флотируемость оценивалась по выходу концентратов, извлечению в одноименные концентраты свинца и цинка и потерям цинка в свинцовый концентрат. Лучшие результаты по сравнению с крезолом дали вспениватели ОПС-Б и низшие жирные кислоты фракции C_7-C_9 .

269

Таблица 3

Реагентный режим действующей фабрики в период отбора проб

Место подачи реагентов	Наименование реагентов	Расход, г/т
Измельчение	Цианистый натрий	100
	Цинковый купорос	400
Основная сульфидная свинцовая флотация	Сернистый натрий	100
	Бутиловый ксантогенат	30
	Крезол	60
Контрольная сульфидная свинцовая флотация	Бутиловый ксантогенат	10
Основная окисленная свинцовая флотация	Сернистый натрий	800
	Бутиловый ксантогенат	50
	Крезол	45
Контрольная окисленная свинцовая флотация	Крезол	45
Основная цинковая флотация	Известь	1500
	Медный купорос	500
Контрольная цинковая флотация	Бутиловый ксантогенат	30
	Бутиловый ксантогенат	21
Перечистные операции свинцового концентрата	Бутиловый ксантогенат	50
	Цианистый натрий	200
	Цинковый купорос	

В табл. 4 приведены результаты флотации в замкнутом цикле с крезолом и указанными заменителями.

Таблица 4

Сводные результаты опытов по флотации в замкнутом цикле

Расход вспенивателя, г/т	Продукты обогащения	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
			свинца	цинка	свинца	цинка
Крезол, 150	Свинцовый концентрат	10,40	43,00	6,53	81,70	6,90
	Цинковый концентрат	13,95	1,12	54,90	2,86	78,10
	Хвосты	75,65	1,05	1,95	15,44	15,00
C ₇ —C ₉ , 70	Свинцовый концентрат	8,30	54,30	3,43	82,50	2,90
	Цинковый концентрат	15,00	0,60	54,80	1,64	83,70
	Хвосты	76,70	1,16	1,80	15,86	13,40
ОПС-Б, 150	Свинцовый концентрат	11,6	37,5	5,35	79,7	6,34
	Цинковый концентрат	15,4	0,78	54,1	2,2	85,1
	Хвосты	73,0	1,23	1,7	18,1	8,56

Сравнение результатов флотации показывает, что низшие жирные кислоты фракции C₇—C₉ обеспечивают не только лучшее извлечение свинца по сравнению с крезолом, но и являются более селективными по отношению к свинцовым минералам. Кроме того, их применение обеспечивает снижение потерь цинка в свинцовый концентрат.

Для лучшей оценки роли низкомолекулярных жирных кислот фракции C_7-C_9 при флотации свинцово-цинковой руды были проведены параллельные опыты по изучению кинетики свинцовой флотации с крезолом и низшими жирными кислотами.

При рассмотрении результатов этих исследований (рис. 2 и 3) можно отметить следующие кинетические особенности флотации с применением жирных кислот.

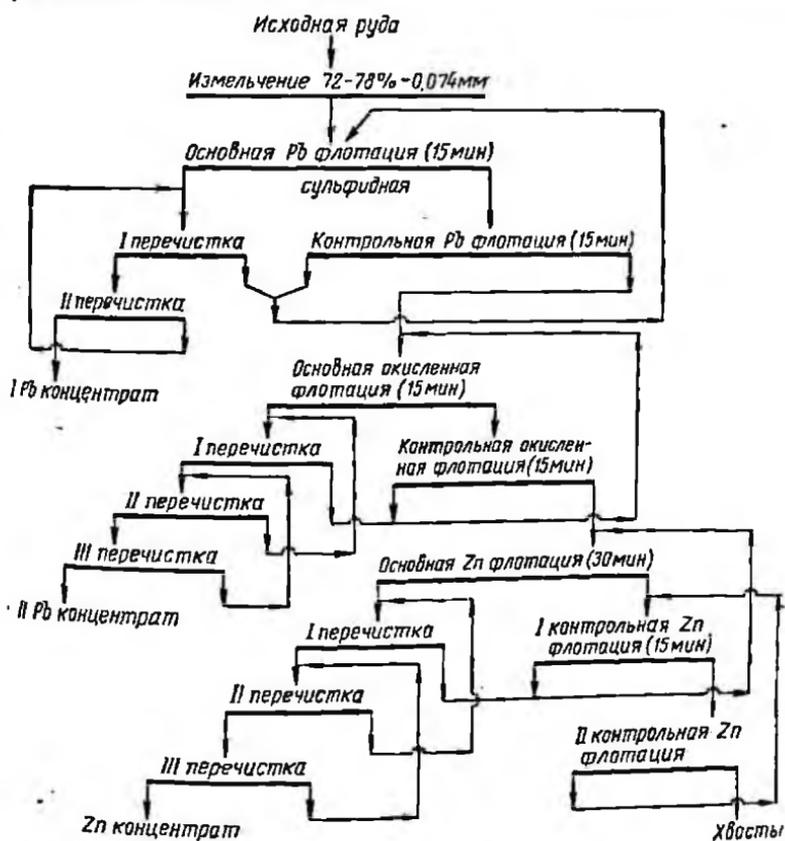


Рис. 1. Схема селективной флотации руды на фабрике

Концентрация свинца в пенных продуктах более высокая, чем в опытах с крезолом. Так, в периоды флотации в 1, 3, 5 и 15 мин (см. рис. 3), пенные продукты содержат свинца соответственно 55,3; 51,2; 41,3; 31,4%, в то время как при флотации с крезолом содержание свинца в этих продуктах соответственно составляет 41,1; 32,8; 28,8 и 28,2% (см. рис. 2).

Показатели разделения свинцовых и цинковых минералов за каждый контрольный период значительно выше в случае

применения жирных кислот. Так, потери цинка при флотации с кислотами фракции C_7-C_9 равняются 1,4; 3,95; 6,21; 15,48%, а в опытах с крезолом соответственно 6,88; 13,73; 18,73; 30%.

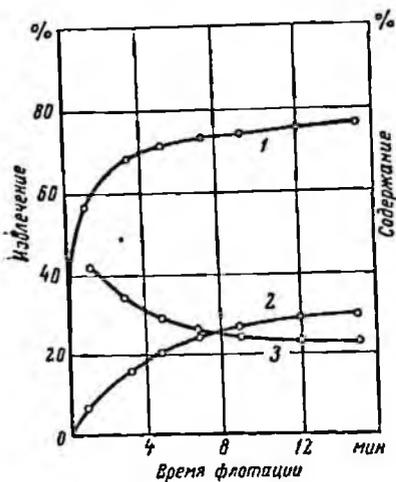


Рис. 2. Кинетика свинцовой флотации с крезолом:

1 — извлечение свинца в свинцовый концентрат; 2 — извлечение цинка в свинцовый концентрат; 3 — содержание свинца в свинцовом концентрате

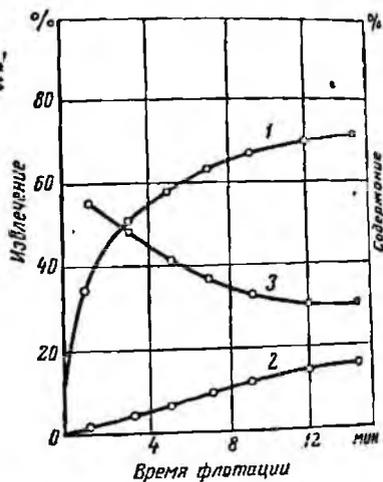


Рис. 3. Кинетика свинцовой флотации с жирными кислотами фракции C_7-C_9 :

1 — извлечение свинца в свинцовый концентрат; 2 — извлечение цинка в свинцовый концентрат; 3 — содержание свинца в свинцовом концентрате

Это указывает на то, что жирные кислоты обеспечивают более селективную минерализацию пенного продукта, повышая концентрацию свинца в нем в 1,5 раза и уменьшая потери цинка в 2—3 раза.

Выводы

1. Показана возможность пополнения известного ассортимента заменителей крезола при флотации свинцово-цинковых руд дешевым, нетоксичным и эффективным вспенивателем — низкомолекулярными жирными кислотами фракции C_7-C_9 .
2. Применение сочетания бутилового ксантогената и низкомолекулярных жирных кислот фракции C_7-C_9 обеспечивает возможность снижения потерь свинца в хвостах.
3. Применение низших жирных кислот в цикле свинцовой флотации в качестве вспенивателя обеспечивает возможность получения свинцового концентрата с меньшим содержанием цинка, чем в случае применения крезола или его заменителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плаксин И. Н., Околович А. М. Применение реагента ДС (детергент «Советский») при флотации полиметаллических руд. Бюллетень цветной металлургии, 1957, № 18.
2. Лившиц А. К. и др. О замене крезола при флотации полиметаллических руд. Бюллетень цветной металлургии, 1962, № 10.

В. И. Щербаков, Л. М. Щербакова

О РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЕ ОБОГАЩЕНИЯ СЛЮДЯНЫХ РУД

Обогащение в слюдяной промышленности слабо механизировано и значительно отстает от роста механизации остальных процессов добычи. До сих пор выборка кристаллов слюды из жильной массы в большинстве случаев ведется немеханизированно. Данный процесс трудоемкий, извлечение слюды невысокое (порядка 60%) и наиболее полно извлекается крупная слюда, а мелкая остается в хвосте.

За последнее время на предприятиях слюдяной промышленности процесс выборки слюды из руд начинает механизироваться, но процент механизации пока незначительный. Так, на предприятиях комбината Алданслюда из всей добытой жильной массы в 1962 г. механическим путем обогащалось только 25%, а из остальной массы кристаллы слюды выбирались немеханизированно. В тресте Мамслюда процент механизации не превышает 10.

Трудность решения проблемы механизации обогащения слюдяных руд состоит в том, что кристаллы слюды и сопутствующая порода имеют одинаковую плотность. Так, плотность флогопита 2,78—2,8 г/см³, мусковита 2,76 г/см³. Плотность пегматита, гнейса, диопсида и других сопутствующих минералов колеблется от 2,7 до 3 г/см³, т. е. практически такая же, как и у слюды. Это затрудняет возможность применения распространенных методов обогащения полезных ископаемых, основанных на различии в плотности.

Другой причиной слабого развития механического обогащения слюдяных руд является особое требование, предъявляемое к кристаллам слюды. По техническим условиям промышленной считается слюда, кристаллы которой освобождены от пустой породы и имеют площадь свыше 4 см². Извлеченные кристаллы слюды затем разделяются в зависимости от размеров на три группы.

К первой группе относятся кристаллы слюды, имеющие площадь от 100 см² и выше; ко второй — от 50 до 100 см²; к третьей — от 4 до 50 см². Извлечение слюды такой крупности известными методами обогащения очень затруднено.

Однако кристаллы слюды имеют пластинчатое строение, а порода — округлое, поэтому возможно применение обогащения, основанного на различии в форме, которое в настоящее время

получает большое распространение на слюдяных предприятиях. Слюда отделяется от пустой породы по форме на вибрационных и барабанных грохотах. Но вместе с кристаллами слюды в концентрат попадает также часть пластинчатых кусков пустой породы, которую трудно отделить обогащением по форме.

Несколько облегчает решение вопроса еще то, что при обработке промышленных жил основная часть кристаллов слюды (до 95%) освобождается от вмещающей породы. В виде сростков и «комовой» остается небольшая часть слюды.

Для обогащения слюдяных руд Алданского месторождения применяются технологические схемы, включающие в качестве основного обогатительного оборудования вибрационные грохоты ГУП-III и ГУП-I, на которых слюда отделяется от пустой породы по форме на колосниковых решетках, изготовленных из уголкового железа.

Первая технологическая схема обогащения, включающая грохоты ГУП-III и ГУП-I, работающих последовательно, была разработана институтом ВНИИасбестцемент в 1953 г. и внедрена на участке Леглиер Тимптонского рудоуправления. Полученный при этом забойный сырец (концентрат) должен был отвечать соответствующим техническим условиям. Однако предлагаемая проектом технологическая схема обогащения на практике оказалась несовершенной и позднее была существенно изменена. Было предложено использовать грохот ГУП-III для первичного обогащения, в процессе которого в обогащенный продукт извлекались все кристаллы слюды; грохот ГУП-I для вторичного обогащения доводки обогащенного продукта с целью получения конечного слюдяного концентрата. По данным опробования, проведенного Иргиредметом, механическое извлечение слюды в концентрат составляло при этом 50% при засоренности конечного концентрата до 10%. Производительность фабрики не превышала 18—20 м³/ч. Для увеличения производительности фабрики и повышения механического извлечения сотрудниками Иргиредмета в 1962 г. проводились реконструкция фабрики и опытно-исследовательские работы. В результате этого повысилась производительность до 25 м³/ч, механическое извлечение до 66% при содержании слюды в конечном концентрате не ниже 90% (рис. 1).

Используя опыт работы обогатительной фабрики участка Леглиер, проектно-конструкторский отдел комбината в 1961 г. составил проект обогатительной фабрики, где в качестве основного обогатительного аппарата взят грохот ГУП-III с комбинированными ситами, предложенными работниками комбината Алданслюда. Основная цель создания такого грохота — соединить первую и вторую стадии обогащения в одном аппарате.

На основании этого проекта были построены обогатительные фабрики на участке Безьянном рудника «Эльконка» (в конце 1961 г.), на участке Горелом рудника «Эмельджак» (в конце 1962 г.).

Исходная руда $d_{\max}=800\text{ мм}$ $Q=176\text{ м}^3/\text{см}$

$\gamma_0=100\%$
 $\alpha=50\text{ кг}/\text{м}^3 (3,12\%)$
 $\epsilon_0=100\%$

Грохочение

-200 мм
 $\gamma_1=63$
 $\beta_1=4,74$
 $\epsilon_1=95,74$

+200 мм
 $\gamma_2=37$
 $\nu_1=0,36$
 $\epsilon_2=4,26$

Вотвал

Первичное обогащение

(Грохот ГУП-III)

-200 +50 мм
 $\gamma_3=26,6$
 $\beta_2=0,14$
 $\epsilon_3=1,28$

-50 +20 мм
 $\gamma_4=10,2$
 $\beta_3=28,9$
 $\epsilon_4=94,47$

-20 мм
 $\gamma_5=26,2$

Вторичное обогащение

(Грохот ГУП-1)

-(12) +20 мм
 $\gamma_6=2,28$
 $\beta_4=90,9$
 Концентрат

-50 + (12) мм
 $\gamma_7=7,72$
 $\beta_5=11,34$
 $\epsilon_6=28,06$
 Промпродукт

-20 мм
 $\gamma_8=0,2$
 Хвосты

Слюдосторка на конвейере

$\gamma_9=0,04$
 $\beta_6=100$
 $\epsilon_7=1,16$
 Слюда

$\gamma_{10}=26,56$
 Пустая порода

Слюдосторка на конвейере

$\gamma_{11}=0,84$
 $\beta_7=99,4$
 $\epsilon_8=26,72$
 Слюда

$\gamma_{12}=6,88$
 $\nu_2=0,59$
 $\epsilon_9=1,34$
 Пустая порода

$\gamma=3,16$
 $\beta=93,14$
 $\epsilon=94,4$

$\gamma_{13}=59,84$
 $\nu_3=0,07$
 $\epsilon_{10}=1,34$

Хвосты

Рис. 1. Качественно-количественная схема обогащения фабрики участка Лейгнер

При пуске обогатительной фабрики на участке Безымянном был обнаружен ряд недостатков в технологической схеме и в конструкции сит грохота ГУП-III (рис. 2). По предложению работников комбината, для первичного обогащения на грохоте ГУП-III предназначалась решетка длиной 3,5 м из уголков 75×75 мм с шириной щели 70 мм, для вторичного обогащения — комбинированное сито, состоящее из сетки длиной 1,4 м с ячейками 20×20 мм (для просева мелочи) и колосниковой решетки из уголков 75×75 мм с шириной щели между уголками 15 мм. Нижнее сито — плетеная сетка с размерами отверстий 20×20 мм.

В результате обогащения на грохоте получили материал крупностью:

- 200 + 70 мм — крупная пустая порода, содержащая незначительное количество крупных кристаллов слюды;
- 70 + (15) мм* — промпродукт, содержащий до 60% кристаллов слюды;
- (15)* + 20 мм — слюдяной концентрат или забойный сырец с содержанием слюды 60—70%;
- 20 + 0 мм — мелкая пустая порода и непромышленная слюда.

Производительность фабрики и технологические показатели оказались низкими по сравнению с полученными на фабрике участка Леглер. Кроме того, получаемый слюдяной концентрат был низкого качества.

Анализ работы фабрики и испытания грохота ГУП-III показали, что производительность грохота и качественное отделение кристаллов слюды от пустой породы зависят от площади обогащения (грохочения) среднего комбинированного сита. Поэтому для повышения производительности грохота, а следовательно, и фабрики и получения наилучших технологических показателей необходимо было увеличить площадь обогащения (грохочения) среднего комбинированного сита.

Для улучшения процесса обогащения на фабрике участка Безымянного сотрудниками Иргиредмета совместно с работниками отдела обогащения комбината были проведены наладочные работы и реконструкция сит грохота ГУП-III, которая заключалась в следующем (см. рис. 2). Длину верхней колосниковой решетки уменьшили до 2,1 м. Расчет и практика показали, что при существующей нагрузке 15 м³/ч на 1 м² достаточна длина решетки 2 м для того, чтобы все имеющиеся кристаллы слюды с мелкой пустой породой уходили в минусовый продукт. Поэтому для уменьшения весовой нагрузки на грохот колосники изготовили длиной 2,1 м, а оставшуюся длину грохота перекрыли трехмиллиметровым листовым железом. Ввиду того что кристаллы слюды в руде по толщине свыше 50 мм составляют незначительное количество, ширину щели решетки уменьшили до 50 мм. Вследствие этого количество

* Ширина щели между колосниками.

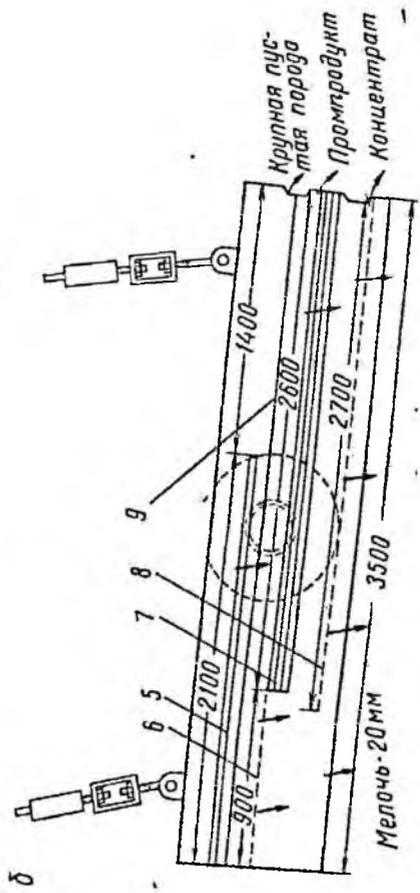
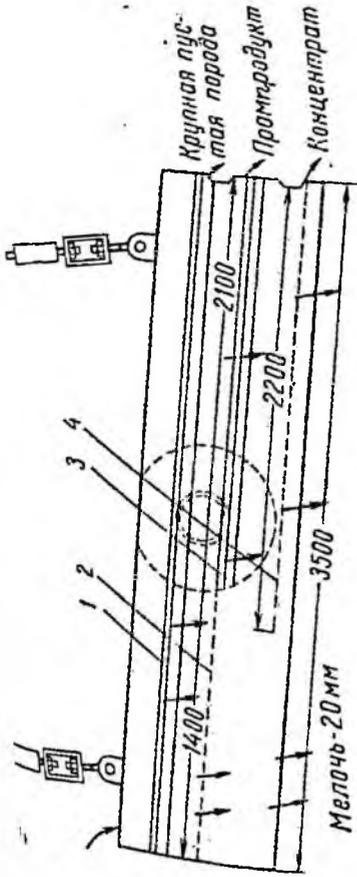


Рис. 2. Схема расположения комбинированных сит грохота ГУП-III:

а — до реконструкции; 1 — решето (уголок 15x75 мм) с шириной шели 70 мм; 2 — сетка 20x20 мм; 3 — решето (уголок 75x75 мм) с шириной шели 15 мм; 4 — решето 20x20 мм; 5 — после реконструкции; 6 — решето (уголок 15x75 мм) с шириной шели 25x25 мм; 7 — решето (уголок 45x45 мм) с шириной шели 10 мм; 8 — сетка 20x20 мм; 9 — листовое железо толщиной 6 мм

материала, поступающего на среднее комбинированное сито, уменьшилось на 30%, что улучшило процесс разделения слюды от пустой породы и повысило производительность грохота ГУП-III.

Для увеличения площади обогащения (грохочения) длину колосниковой решетки среднего комбинированного сита увеличили до 2,6 м. В целях повышения количества щелей решетки ее изготовили из уголков 45×45 мм. А для компенсации увеличенного профиля уголков приварили на их вершинах через один пластинчатые отражатели конструкции Иргиредмета. Для получения концентрата, отвечающего техническим условиям, ширину щели решетки приняли равной 10—12 мм.

Так как площадь грохочения сетки с ячейками 20×20 мм на среднем комбинированном сите из-за увеличения решетки стала меньше, то чтобы не уменьшить эффективность грохочения по классу 20 мм, ее заменили сеткой с ячейками 25×25 мм. Длину нижнего сита увеличили до 2,7 м.

Данные, полученные после изменения технологических параметров грохота, приведены на рис. 3. Производительность фабрики повысилась на 30% и достигла 20—24 м³/ч. Механическое извлечение на грохоте при засоренности концентрата пустой породой 9,1% составило 37,3%.

При рассмотрении этих двух вариантов технологической схемы обогащения ясно, что наибольшая производительность и наилучшие технологические показатели получены по первой схеме (см. рис. 1). Это объясняется тем, что в первом варианте схемы площадь грохочения (обогащения) больше и имеется лучшая возможность подбора оптимального режима грохочения для каждого класса крупности при наличии двух грохотов.

На строительстве фабрики на участке Горелом учтены рекомендации Иргиредмета по технологии обогащения, сделанные для фабрики участка Безымянного. Поэтому технологические показатели по данной фабрике вполне приемлемы.

Результаты проведенных опытно-исследовательских работ показывают, что все применяемые технологические схемы обогащения на действующих фабриках предусматривают механически извлекать только мелкономерную слюду, а крупномерную добывать вручную на транспортерах. Объяснить это можно тем, что на обогащение поступает неклассифицированный по крупности материал. Это снижает механическое извлечение слюды, так как с увеличением ширины щели колосниковой решетки грохота получается более засоренный концентрат, а с уменьшением ширины щели решетки толстые кристаллы не извлекаются в концентрат.

Исследования слюдяных руд различных месторождений, проведенные в Иргиредмете, на предприятиях комбината Алданслюда и треста Мамслюда, показали, что кристаллы слюды большой площади характеризуются большими диапазонами по толщине (см. таблицу). Следовательно, для увеличения механического извлечения слюды за счет крупных кристаллов при обогащении по форме

необходимо увеличение ширины щели колосниковой решетки, на котором происходит отделение слюды от пустой породы. Повысить извлечение слюды в концентрат можно при введении предварительной классификации слюдяных руд по крупности перед их обо-

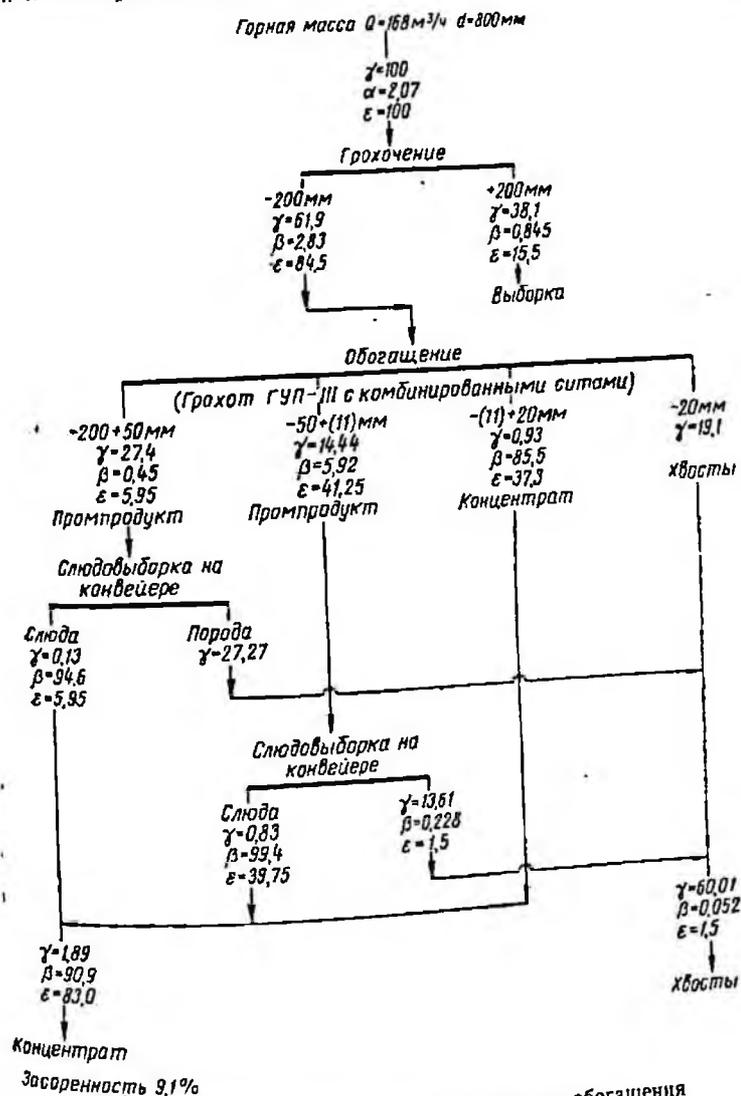


Рис. 3. Качественно-количественная схема обогащения фабрики участка Безымянного рудника «Эльконка»

гащением по форме, так как классы с крупной и толстой слюдой содержат мелкой пустой породы, которая могла бы пройти через установленную щель. В них остаются только крупные куски

породы, в основном округлой формы, и таким образом возникает возможность при обогащении увеличить щель колосниковой решетки для повышения механического извлечения в концентрат крупномерных и толстых кристаллов слюды. В результате этого извлекается как мелко-, так и крупномерная слюда (рис. 4).

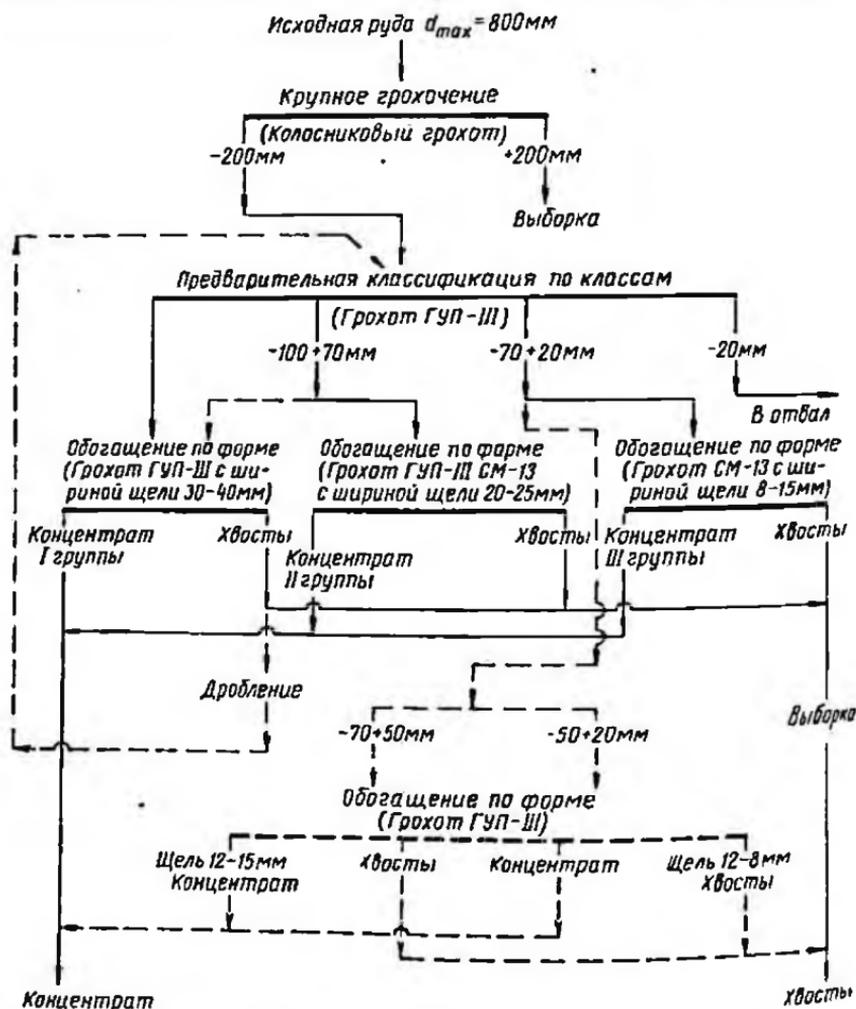


Рис. 4. Рекомендуемая технологическая схема обогащения слюдяных руд

Кроме того, с введением предварительной классификации в технологическую схему из процесса обогащения выводится непромышленная мелочь крупностью 20 мм, что также благоприятно влияет на процесс обогащения и увеличивает производительность обогатительных аппаратов (грохотов) [1]. Кроме того, параллельно с обогащением происходит классификация слюды по груп-

Примерный выход кристаллов слюды из жильной массы участка Безымянного комбината Алданского

Толщина кристаллов слюды, мм	Забойный сырец		В том числе, кг, по площади			Обогащенный сырец		В том числе, кг, по площади			Выход обогащенного сырья из забойного сырья, %	В том числе по группам, %		
	кг	%	4-50 см²	50-100 см²	Свыше 100 см²	кг	%	4-50 см²	50-100 см²	Свыше 100 см²		I	II	III
											кг			
70-80	16,8	1,14	4,4	—	12,4	7,35	0,99	0,92	—	6,43	43,8	20,9	—	51,7
60-70	28,5	1,93	3,3	14,1	11,1	13,89	1,86	0,17	7,48	6,24	48,8	5,16	53,0	56,0
50-60	19,6	1,33	0,8	—	18,8	10,42	1,40	0,04	—	10,38	53,2	5,0	—	55,3
40-50	55,2	3,74	23,4	6,1	25,7	21,6	2,91	4,79	4,0	12,82	39,2	20,4	65,6	50,0
35-40	45,9	3,12	25,9	1,3	18,7	16,43	2,21	5,28	0,9	10,25	35,8	20,4	69,2	55,6
30-35	57,8	3,92	40,2	10,0	7,0	19,85	2,68	7,86	6,27	5,72	34,4	19,5	59,0	81,5
25-30	77,7	5,27	47,4	9,5	20,8	37,07	5,02	13,02	7,42	16,62	47,6	27,5	78,2	80,0
20-25	129,2	8,87	76,4	25,4	27,4	78,1	10,6	33,87	18,25	25,98	60,4	44,4	72,0	95,0
15-20	128,1	8,7	78,8	21,8	27,5	76,25	10,3	33,77	17,28	25,2	59,5	42,8	79,3	91,7
12-15	145,3	9,87	98,0	27,4	24,9	92,76	12,6	45,04	24,2	23,53	63,5	48,4	88,4	94,5
10-12	152,5	10,4	108,4	29,1	15,0	87,06	11,7	46,65	25,51	14,89	57,2	43,0	87,6	99,5
8-10	206,8	14,1	162,4	34,3	10,1	107,84	14,6	71,76	27,44	8,64	52,2	41,0	80,0	85,4
0-8	408,7	27,7	383,9	19,0	5,8	170,58	23,13	151,45	14,85	4,08	41,8	39,5	78,0	80,5
Итого	1472,1	100	1048,3	198,6	225,2	739,59	100	414,62	153,6	171,38	50,2	39,6	77,3	76,3

повому составу, так как предварительная классификация по крупности производится по размерам, соответствующим групповому составу слюды, ввиду того что по техническим условиям кристаллы слюды должны обязательно разделяться по размерам площади. Испытания по рекомендуемой схеме (см. рис. 4) проводились на одном из рудников комбината Алданслюда и дали положительные результаты. Механическое извлечение при этом составило 85%, полученный концентрат соответствует техническим условиям.

Как показали исследования, при обогащении слюдяных руд по форме с предварительной классификацией по крупности, достигается максимальное механическое извлечение слюды в концентрат при засоренности концентрата, отвечающей техническим требованиям. Одновременно производительность фабрики увеличивается в 2,5 раза по сравнению с существующей.

Выводы

1. Параметры обогащения слюдяных руд для каждого рудника участка Алданского месторождения индивидуальны и зависят от способа добычи, гранулометрического состава жильной массы, характера оруденения, характеристики слюды и от среднего содержания слюды в руде.

2. Наилучшие технологические показатели получены при обогащении по схеме с предварительной классификацией по крупности с последующим обогащением по форме. Экономически целесообразно применение данной схемы будет при переработке руд с производительностью фабрики свыше 150 м³/смену, с наличием крупномерной слюды в них порядка 15—30%. При этом немеханизированная выборка сводится до минимума.

3. Для обогащения слюдяных руд с открытых и подземных работ с объемом добычи до 150 м³/смену лучше применять технологическую схему с двумя грохотами ГУП-III, работающими последовательно.

4. Как показала практика работ, при малых объемах добычи (до 100 м³/смену), особенно для руд с подземной добычей, выгоднее будет применять для обогащения руд технологическую схему, включающую один грохот ГУП-III с комбинированными ситами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев С. Е., Зверев В. В., Перов В. А. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. Госгортехиздат, 1961.
2. Волков К. И., Загibalов П. Н. Технология слюды. Промстройиздат, 1954.
3. Лашев Е. К. Слюда, ч. 1 (свойства слюды), Промстройиздат, 1948.

РАЗДЕЛ IV
МЕТАЛЛУРГИЯ

А. С. Черняк, Р. Д. Масленникова, А. А. Бацуев

**ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЯ СУЛЬФАТНО-ПЕРОКСИДНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ПИРОХЛОРОВЫХ ПРОДУКТОВ**

При обогащении пироклоровых руд часть ниобия извлекается в некондиционные концентраты и промпродукты, которые содержат 3—15% Nb_2O_5 и не поддаются доводке обычными методами. Это определяется сложностью состава руд, близостью свойств разделяемых минералов, нахождением пироклора в тонких сростках и шламах и повышенным содержанием ниобия в других минералах. Известны разновидности руд, обогащение которых связано с серьезными затруднениями и характеризуется невысоким извлечением пироклора в качественные концентраты.

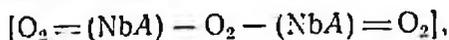
В связи с этим приобретает особое значение поиск экономичных и технически приемлемых способов переработки упорных пироклоровых продуктов, получаемых на действующих фабриках и из новых, осваиваемых промышленных руд. В последний период для переработки таких продуктов предложен и опробован ряд способов, имеющих, однако, существенные недостатки, которые заключаются в сложности аппаратного оформления процессов ввиду громоздкости технологических схем, в высоком расходе реагентов и необходимости тонкого помола исходных продуктов.

Авторами статьи в течение ряда лет при изыскании способов извлечения ниобия из пироклоровых концентратов и продуктов испытано большое количество неорганических и органических растворителей и осадителей ниобия. Положительные результаты получены при применении комплексообразователей, в частности, перекиси водорода. Логическим завершением этих исследований явилась разработка сульфатно-пероксидного способа переработки пироклоровых концентратов [1], имеющего очевидные преимущества и представляющего собой усовершенствованный вариант сернокислотной технологии извлечения ниобия. По этому способу исходный концентрат крупностью до 1 мм подвергается сульфатации при 300° и полученный сульфатный продукт выщелачивается слабым (1—3%-ным) раствором перекиси водорода. Из фильтрата при нагреве выделяется химический концентрат, содержащий после сушки и прокаливания 40—75% пятиокиси ниобия.

Способ основан на образовании растворимых пероксокомплексов ниобия, разложение которых нагревом отфильтрованного раствора обеспечивает осаждение ниобия без затрат специальных реагентов и отделение его от большинства элементов-спутников.

К настоящему времени имеются сведения [2] о существовании трех пероксокомплексов ниобия в серной кислоте с соотношением, равным 3:2, 2:1 и 1:1.

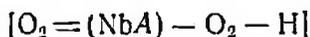
Первый из этих комплексов



где *A* обозначает координированные ниобием адденды, кроме H_2O_2 существует при концентрации H_2SO_4 50—100%, но разрушается в присутствии даже 2% свободного SO_3 . Этот комплекс обладает максимумом поглощения при 365 мк. Среднее значение константы равновесия комплекса (константа устойчивости)

$$K = \frac{[Nb_2(H_2O_2)_3]}{[Nb]^2 \cdot [H_2O_2]^3} = (4,96 \pm 0,16) \cdot 10^{12}.$$

Второй комплекс



преобладает при концентрации H_2SO_4 менее 60%, максимум поглощения его точно не установлен и лежит несколько ниже 250 мк. При концентрации серной кислоты менее 40% положение равновесия сдвигается в сторону образования третьего комплекса (с максимумом поглощения при 256 мк), который представляет наибольший интерес с точки зрения рассматриваемого технологического процесса, осуществляемого в растворах, содержащих 10—30% серной кислоты.

Проведенные исследования позволяют считать, что способ пригоден для извлечения ниобия из различных по составу пирохлорных продуктов. Техничко-экономические расчеты показывают, что способ экономичен даже при относительно низком содержании Nb_2O_5 в исходном.

Подробное изучение условий сульфатно-пероксидной переработки проведено на двух типах пирохлорных продуктов с высоким содержанием железа и титана. Ниже приводятся результаты лабораторных исследований, выполненных с этой целью.

Железо-ниобиевые продукты

При обогащении редкометалльных карбонатитовых руд 10—15% пирохлора извлекается в железистые шламовые и другие промпродукты, содержащие не выше 3—5% Nb_2O_5 . Дальнейшее обогащение этих продуктов практически невозможно ввиду глубокого ожелезнения и тесной ассоциации пирохлора с другими минералами. Для извлечения ниобия из этих продуктов испытан сульфатно-пероксидный способ.

Исследования проведены на железистых шламовых концентратах следующего состава, %:

Nb_2O_5 — 2 — 5; P_2O_5 — 4,6 — 5,4; SiO_2 — до 13,76;
 Al_2O_3 — 2,3 — 17,9; Fe_2O_3 — до 45,6; FeO — 4,32;
 CaO — 6,7; MgO — 3,2 — 3,87; TiO_2 — до 5,9;
 Na_2O — 0,73; K_2O — 0,35; MnO — 4,4;
 F_2 — 0,2; п. п. п. — 4,7 — 9,0.

Изучено влияние основных факторов на процессы сульфатизации концентратов, выщелачивания и осаждения ниобия из растворов. При этом установлено, что извлечение ниобия в раствор зависит от расхода серной кислоты на сульфатизацию, от температуры и продолжительности этого процесса, а также от концентрации серной кислоты и перекиси водорода в растворе, от отношения Ж:Т и продолжительности выщелачивания.

Результаты опытов по изучению влияния загрузки кислоты при сульфатизации на извлечение ниобия в сульфатно-пероксидный раствор представлены на рис. 1, который показывает, что оптимальный расход кислоты равен 1,4—1,5 кг на 1 кг исходного продукта. При этом значительная часть кислоты затрачивается

на разложение содержащихся в исходных концентратах минералов железа, титана, фосфора и др. Сульфатообразование полностью завершается за 45—90 мин. Слабые растворы перекиси водорода легко выщелачивают ниобий из сульфатных спеков на 85—94% в течение 45—60 мин.

Загрузка перекиси водорода при определенной концентрации выщелачивающего раствора (30 г/л H_2O_2) сильно зависит от Ж:Т. Поэтому изучалось влияние этой величины на извлечение ниобия в раствор (табл. 1). Установлено, что выщелачивание следует проводить при Ж:Т, равном 3—5 к 1. Содержание перекиси водорода в исходных растворах может быть снижено до 10—15 г/л (табл. 2), что в свою очередь позволяет существенно сократить расход этого реагента — в среднем до 60 кг при Ж:Т=5:1 или до 35—40 кг при Ж:Т=3:1 (по 100%-ному веществу) на 1 т исходного продукта.

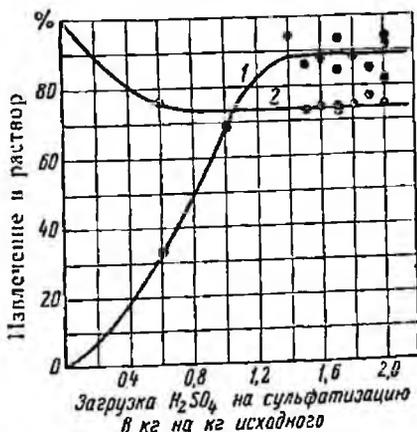


Рис. 1. Зависимость извлечения ниобия в раствор от загрузки серной кислоты на сульфатизацию:

1 — извлечение ниобия в раствор; 2 — выход осадка

Таблица 1

Влияние отношения Ж:Т при выщелачивании на извлечение ниобия в раствор

Показатели	Отношение Ж:Т						
	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1	7:1	10:1
Загрузка перекиси водорода (по 100%-ному веществу), кг на 1 т исходного	30	60	90	120	150	210	300
Выход осадка в % от исходного	77,2	72,0	72,3	72,2	68,9	65,6	67,0
Содержание Nb ₂ O ₅ в осадке, %	1,97	0,81	0,58	0,36	0,28	0,36	0,27
Извлечение ниобия в раствор, %	46,8	80,0	85,4	91,0	93,8	91,7	92,5

Таблица 2

Влияние концентрации перекиси водорода в растворе на выщелачивание ниобия (при Ж:Т = 5:1)

Концентрация H ₂ O ₂ в растворе, г/л	30	21	15	9	4,5
Загрузка H ₂ O ₂ (по 100%-ному веществу), кг на 1 т исходного	150	105	75	45	22
Выход осадка в % от исходного	73,2	73,5	74,0	72,8	72,5
Содержание Nb ₂ O ₅ в осадке, %	0,17	0,25	0,22	0,30	0,55
Извлечение ниобия в раствор, %	95,0	93,7	93,7	87,2	84,2

В связи с изучением влияния Ж:Т и загрузки перекиси водорода необходимо отметить интересную зависимость степени извлечения ниобия в раствор от величины, которая может быть названа сульфатно-пероксидным модулем раствора: отношение содержащий серной кислоты (извлекаемой из сульфатного продукта и подгружаемой в раствор) и перекиси водорода.

Серии растворов с различной величиной сульфатно-пероксидного модуля могут быть получены двумя способами:

- 1) при одинаковой концентрации H₂O₂ в выщелачивающих растворах, но различном Ж:Т;
- 2) при определенной величине Ж:Т, но при разной подгрузке кислоты на выщелачивание.

Зависимость извлечения ниобия от величины модуля в опытах по первому варианту представлена на рис. 2. Правая нисходящая ветвь кривой характеризует условия, при которых в выщелачивающем растворе не хватает перекиси водорода для образования растворимого комплекса ниобия. То, что спад извлечения связан именно с недостатком перекиси водорода, а не с избытком кис-

лоты, подтверждается опытами по второму варианту методики: с увеличением концентрации и соответственно количества H_2SO_4 в растворе при заведомо достаточном количестве H_2O_2 извлечение ниобия не снижается (табл. 3).

Таблица 3

Влияние увеличения концентрации серной кислоты на извлечение ниобия в раствор (при достаточной загрузке перекиси водорода)

Условия выщелачивания		Извлечение ниобия в раствор, %
Концентрация серной кислоты в растворе, г/л	$\frac{H_2SO_4}{H_2O_2}$	
280	9,3	88,6
328	10,9	88,8
365	12,2	88,2
440	14,7	90,4
540	18,0	90,2

Левая часть кривой характеризует извлечение ниобия в раствор при недостатке серной кислоты. В целом кривая на рис. 2 ограничивает по соотношению двух растворителей — серной кислоты и перекиси водорода — область растворов, благоприятную для извлечения ниобия.

Осаждение ниобия из растворов проводится, как уже указывалось, без затрат реагентов, путем разложения пероксокомплексов ниобия при нагреве растворов до $75-80^\circ C$. Раствор необходимо выдержать при этой температуре 0,5—2 ч. Столь простой способ осаждения обеспечивает получение в одну стадию концентратов, содержащих 40—55% Nb_2O_5 . Степень осаждения достигает 90% и более.

Содержание ниобия в безметаллических растворах определяется растворимостью $Nb(V)$ в растворах H_2SO_4 , которая, как известно, крайне мала (при $20^\circ C$ и содержании SO_3 в растворе, равном 3,99 и 22,44%, концентрация Nb_2O_5 соответственно равняется 0,02 и 0,04%). Ниобий хорошо осаждается при концентрации серной кислоты в выщелате до 100—140 г/л (рис. 3).

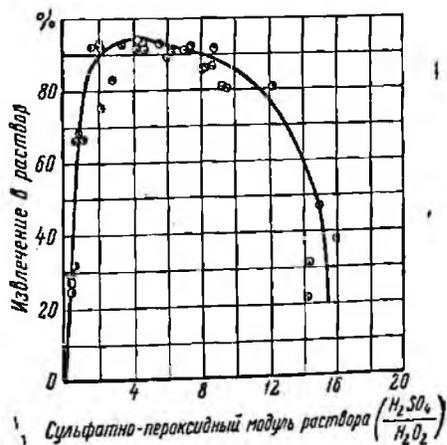


Рис. 2. Зависимость извлечения ниобия в раствор от величины сульфатно-пероксидного модуля

Обезметалленные растворы после упарки можно использовать в цикле сульфатизации и выщелачивания. Это позволит до минимума сократить потери ниобия и снизить безвозвратный расход серной кислоты. В целом извлечение ниобия предлагаемым способом по полному гидрометаллургическому циклу равняется 80% (см. табл. 4).

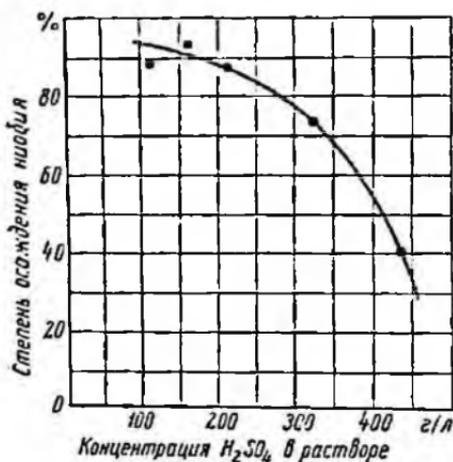


Рис. 3. Зависимость степени осаждения ниобия от концентрации серной кислоты при переработке железистых продуктов. Продолжительность опытов 45 мин

Исследования показали, что способ пригоден для извлечения ниобия из различных по составу пирохлоровых продуктов с высоким содержанием железа. Кроме шламовых концентратов, выделенных из коренных и россыпных карбонатитовых руд, способ испытывался на упорных промпродуктах доводочного цикла. Во всех случаях получены устойчивые и практически одинаковые показатели по извлечению ниобия и качеству химических концентратов.

Основной примесью в получаемых химических концентратах является железо; в некоторой степени концентраты загрязнены титаном и фосфором. Обычно они содержат десятки процентов железа, проценты или доли процента титана и фосфора, сотые доли процента и менее кальция, марганца, циркония, лантана, серы, магния и алюминия. Осадить более богатые и чистые химические концентраты из сульфатно-пероксидных растворов при переработке железистых продуктов не удалось. Однако концентраты представляют собой ценный ниобиевый продукт, который можно перерабатывать на техническую пятиокись ниобия или использовать для получения феррониобия.

Таблица 4

Контрольные лабораторные опыты по извлечению ниобия сульфатно-пероксидным способом

Сульфатно-пероксидный модуль раствора при выщелачивании	Концентрация серной кислоты в растворе при осаждении, г/л	Содержание Nb_2O_5 в химическом концентрате, %	Извлечение ниобия, %				Балансовый неувязка ±%
			выщелачивание	осаждение	по полному циклу		
					баланс по сумме продуктов опыта	баланс химконцентрат-пехоанос*	
8 5	140	50,5	83,0	96,7	80,2	80,2	+1,5 +5,6
	123	43,0	76,8	98,3	75,5	80,0	

Были поставлены специальные исследования по выяснению возможностей облагораживания состава химических концентратов и переработки их на техническую пятиокись ниобия, пригодную для использования в промышленности.

Вначале делались попытки удержать в растворе примеси при разложении сульфатно-пероксидных комплексов ниобия. Затем изучалась возможность очистки сульфатных спеков от железа и фосфора путем обработки водой и соляной кислотой. Лучшие результаты получены при применении соляной кислоты — химический концентрат содержал 60% Nb_2O_5 . Однако расход кислоты был большим и можно было ожидать, что такой метод удаления примесей вряд ли будет экономически приемлемым.

Поэтому для снижения расхода реагентов изучалось применение доводочных операций после получения химических концентратов. Для выведения железа и фосфора химические концентраты были подвергнуты обработке 10%-ными растворами минеральных кислот (соляной и серной). Доводке подвергались сырые, непрозеленные химические концентраты. При выщелачивании химических концентратов, содержащих около 40% Nb_2O_5 , 10%-ной серной кислотой содержание Nb_2O_5 в концентрате после прокаливания возросло до 50%. Растворы соляной кислоты энергичнее растворяют примеси, и химические концентраты содержат до 60% Nb_2O_5 .

Более полное удаление примесей из концентратов достигается после жесткой переработки их, в частности, после разложения плавиковой кислотой и осаждения ниобия из растворов соляно-кислым раствором таннина. Проведенные опыты показали возможность получения 80—85%-ной пятиокиси ниобия при высоких показателях по извлечению. Но учитывая нежелательность применения плавиковой кислоты и высокий расход осадителя, были поставлены опыты по замене плавиковой кислоты серной и по исключению таннина. Для этого проведены опыты по схеме: вторичная сульфатизация химического концентрата при 300°С в течение 15 мин; обработка сульфатной массы соляной кислотой (1:4) при нагреве до 90—95°С в течение 1 ч и при Ж:Т=20:1; прокаливание промытого осадка. Этот способ обеспечил получение 80—90%-ный Nb_2O_5 при достаточно высоком извлечении ниобия, при этом расход кислоты на вторичную сульфатизацию составил 0,2 кг на 1 кг шламового концентрата, т. е. оказался небольшим.

Ниобий легко осаждается без использования таннина, а с помощью гидролиза в растворе соляной кислоты. Степень осаждения превышает 95%, качество осадка остается таким же. Расход соляной кислоты (по 100%-ному веществу) равняется 0,1—0,2 кг на 1 кг шламового концентрата. По-видимому, такой расход экономически приемлем. Необходимо отметить, что солянокислые фильтраты после гидролитического осаждения ниобия содержат в основном железо и фосфор, а также некоторое количество титана. Качество конечного продукта — пятиокиси ниобия — зависит от правильного выбора температуры прокаливания осадков.

Обезметалленные растворы после упарки можно использовать в цикле сульфатизации и выщелачивания. Это позволит до минимума сократить потери ниобия и снизить безвозвратный расход серной кислоты. В целом извлечение ниобия предлагаемым способом по полному гидрометаллургическому циклу равняется 80% (см. табл. 4).

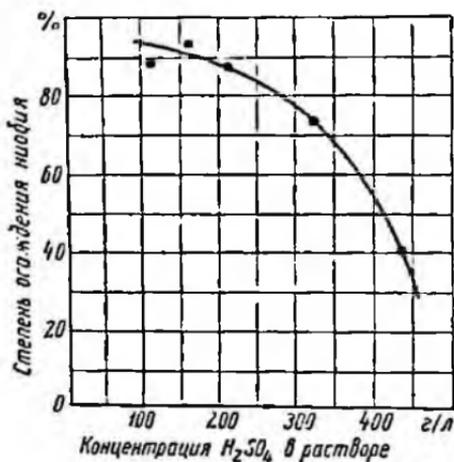


Рис. 3. Зависимость степени осаждения ниобия от концентрации серной кислоты при переработке железистых продуктов. Продолжительность опытов 45 мин

Исследования показали, что способ пригоден для извлечения ниобия из различных по составу пироклоровых продуктов с высоким содержанием железа. Кроме шламовых концентратов, выделенных из коренных и россыпных карбонатитовых руд, способ испытывался на упорных промпродуктах доводочного цикла. Во всех случаях получены устойчивые и практически одинаковые показатели по извлечению ниобия и качеству химических концентратов.

Основной примесью в получаемых химических концентратах является железо; в некоторой степени концентраты загрязнены титаном и фосфором. Обычно они содержат десятки процентов железа, проценты или доли процента титана и фосфора, сотые доли процента и менее кальция, марганца, циркония, лантана, серы, магния и алюминия. Осадить более богатые и чистые химические концентраты из сульфатно-пероксидных растворов при переработке железистых продуктов не удалось. Однако концентраты представляют собой ценный ниобиевый продукт, который можно перерабатывать на техническую пятиокись ниобия или использовать для получения феррониобия.

Таблица 4

Контрольные лабораторные опыты по извлечению ниобия сульфатно-пероксидным способом

Сульфатно-пероксидный модуль раствора при выщелачивании	Концентрация серной кислоты в растворе при осаждении, г/л	Содержание Nb_2O_5 в химическом концентрате, %	Извлечение ниобия, %				Балансовая погрешность ±%
			выщелачивание	осаждение	по полному циклу		
					баланс по сумме продуктов опыта	баланс химиконцентрат-исходное*	
8	140	50,5	83,0	96,7	80,2	80,2	+4,5
5	123	43,0	76,8	98,3	75,5	80,0	+5,6

Были поставлены специальные исследования по выяснению возможностей облагораживания состава химических концентратов и переработки их на техническую пятиокись ниобия, пригодную для использования в промышленности.

Вначале делались попытки удержать в растворе примеси при разложении сульфатно-пероксидных комплексов ниобия. Затем изучалась возможность очистки сульфатных спеков от железа и фосфора путем обработки водой и соляной кислотой. Лучшие результаты получены при применении соляной кислоты — химический концентрат содержал 60% Nb_2O_5 . Однако расход кислоты был большим и можно было ожидать, что такой метод удаления примесей вряд ли будет экономически приемлемым.

Поэтому для снижения расхода реагентов изучалось применение доводочных операций после получения химических концентратов. Для выведения железа и фосфора химические концентраты были подвергнуты обработке 10%-ными растворами минеральных кислот (соляной и серной). Доводке подвергались сырые, непрокаленные химические концентраты. При выщелачивании химических концентратов, содержащих около 40% Nb_2O_5 , 10%-ной серной кислотой содержание Nb_2O_5 в концентрате после прокаливания возросло до 50%. Растворы соляной кислоты энергичнее растворяют примеси, и химические концентраты содержат до 60% Nb_2O_5 .

Более полное удаление примесей из концентратов достигается после жесткой переработки их, в частности, после разложения плавиковой кислотой и осаждения ниобия из растворов соляно-аммиачным раствором таннина. Проведенные опыты показали возможность получения 80—85%-ной пятиокиси ниобия при высоких показателях по извлечению. Но учитывая нежелательность применения плавиковой кислоты и высокий расход осадителя, были поставлены опыты по замене плавиковой кислоты серной и по исключению таннина. Для этого проведены опыты по схеме: вторичная сульфатизация химического концентрата при 300°C в течение 15 мин; обработка сульфатной массы соляной кислотой (1:4) при нагреве до 90—95°C в течение 1 ч и при Ж:Т=20:1; прокаливание промытого осадка. Этот способ обеспечил получение 80—90%-ный Nb_2O_5 при достаточно высоком извлечении ниобия, при этом расход кислоты на вторичную сульфатизацию составил 0,2 кг на 1 кг шламового концентрата, т. е. оказался небольшим.

Ниобий легко осаждается без использования таннина, а с помощью гидролиза в растворе соляной кислоты. Степень осаждения превышает 95%, качество осадка остается таким же. Расход соляной кислоты (по 100%-ному веществу) равняется 0,1—0,2 кг на 1 кг шламового концентрата. По-видимому, такой расход экономически приемлем. Необходимо отметить, что солянокислые фильтраты после гидролитического осаждения ниобия содержат в основном железо и фосфор, а также некоторое количество титана. Качество конечного продукта — пятиокиси ниобия — зависит от правильного выбора температуры прокаливания осадков.

Экспериментально установлено, что прокаливание следует проводить при температуре не ниже 650° С.

Таким образом, исследованиями доказана возможность получения пятиоксида ниобия из химических концентратов без обычно применяемой для этих целей плавиковой кислоты и с исключением из процесса дорогостоящего осадителя-таннина. Полученная пятиокись ниобия соответствует требованиям на техническую пятиокись марки ТПН-1 (ТУ МУ МОС 8222-58) и может быть использована для производства чистой пятиоксида ниобия.

Титано-ниобиевые продукты

Исследования по извлечению ниобия из титано-ниобиевых продуктов проводились на грубом гравитационном концентрате одной из действующих фабрик и на пирохлоро-сфено-цирконовом продукте доводочной фабрики; оба продукта являются труднодоступными и по данным минералогического анализа содержат наряду с пирохлором сфен, циркон, эгирин, полевошпат, апатит и небольшие количества других минералов. Химический состав продуктов представлен в табл. 5.

Таблица 5

Химический состав титано-ниобиевых продуктов

Продукт	Содержание, %									
	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	железо (по Fe ₂ O ₃)	SiO ₂	ZrO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	H ₂ O + K ₂ O
Пирохлоро-сфено-цирконовый . .	2,3—5,4	13,5	14,2	28,8	10,8	0,8	5,1	10,2	2,4	3,7
Грубый гравитационный концентрат	2,0	8,0	26,7	31,8	2,2	2,1	2,8	8,7	2,1	4,3

Лабораторные исследования, начиная с поисковых опытов, указали на пригодность сульфатно-пероксидного способа для извлечения ниобия из продуктов этого типа. В подобранных оптимальных условиях сульфатизации, выщелачивания сульфатных продуктов и осаждения извлечение ниобия в химические концентраты составило 80—83%. Если учесть, что в исходных продуктах 80—90% ниобия находится в пирохлоре, а остальное количество в других минералах, то достигается практически полное извлечение ниобия из пирохлора.

На рис. 4 наглядно представлены данные опытов по выявлению оптимальной концентрации серной кислоты при выщелачивании сульфатных продуктов. Концентрация кислоты оказывает значительное влияние на извлечение ниобия. Оптимальная концентрация кислоты при переработке титанистых гравитационных концентратов находится в пределах 230—250 г/л. При извлечении ниобия

из пироклоро-сфено-цирконовых продуктов концентрация серной кислоты при выщелачивании может быть снижена до 150 г/л.

Кривая 3 на рис. 4 характеризует извлечение ниобия при загрузке кислоты на сульфатизацию пироклоро-сфено-цирконового продукта 1 т/т. Даже при таком расходе кислоты извлечение ниобия равняется 75—76%. Кривые 1, 2 на том же рисунке показывают, что увеличение загрузки кислоты на сульфатизацию до 2 т/т повышает извлечение ниобия до 85—86%. Извлечение из грубого концентрата после сульфатизации при загрузке H_2SO_4 2 т/т составляет 85—87%.

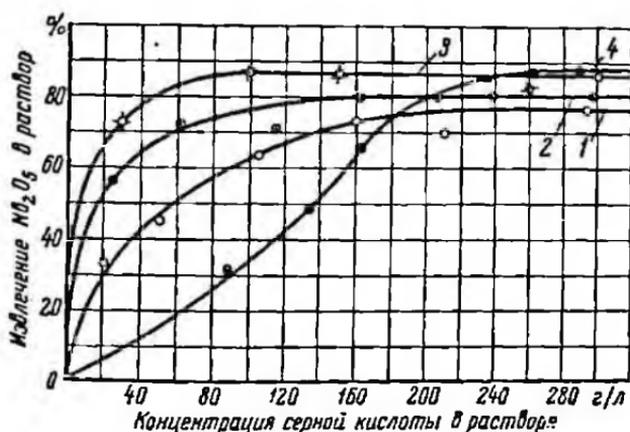


Рис. 4. Зависимость извлечения ниобия от концентрации серной кислоты в растворе

1, 2, 3 — пироклоро-сфено-цирконовый продукт, загрузка серной кислоты на сульфатизацию 1; 1,5 и 2 т/т; 4 — грубый гравитационный концентрат, загрузка кислоты 2 т/т

Опыты по уточнению концентрации перекиси водорода и, следовательно, ее расхода (рис. 5) позволили сделать вывод о возможности снижения загрузки перекиси при переработке пироклоро-сфено-цирконового продукта в 2—3 раза, что обусловлено, очевидно, повышенным содержанием в растворах титана, который, как известно, активно участвует в процессах образования растворимых комплексных соединений.

Оптимальная концентрация H_2O_2 для извлечения ниобия из этого продукта находится в пределах 10—15 г/л, а при переработке грубого концентрата с меньшим содержанием титана — 25—30 г/л. Степень извлечения ниобия в раствор в этих условиях 80—87%.

Осаждение ниобия из растворов, полученных при переработке титанистых пироклоровых продуктов, протекает, как и в случае железистых продуктов, при концентрации H_2SO_4 в растворе не более 100—110 г/л (рис. 6). При большей кислотности степень осаждения снижается, но не столь резко, как на растворах, содержащих меньше титана. Помимо этого, наблюдается повышенное

содержание ниобия в обезметалленных растворах. Это также можно объяснить образованием сложных по составу сернокислых комплексов титана и ниобия, обладающих повышенной раствори-

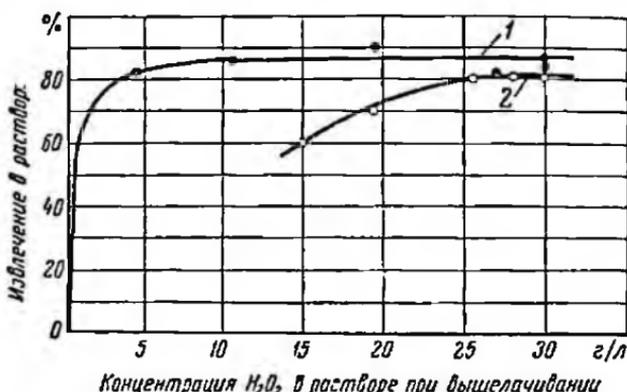


Рис. 5. Влияние концентрации перекиси водорода в растворе на извлечение ниобия:
1 — пирохлоро-сфено-цирконовый продукт; 2 — грубый гравитационный концентрат

мостью в разбавленной серной кислоте и более высокой стойкостью по отношению к нагреву растворов.

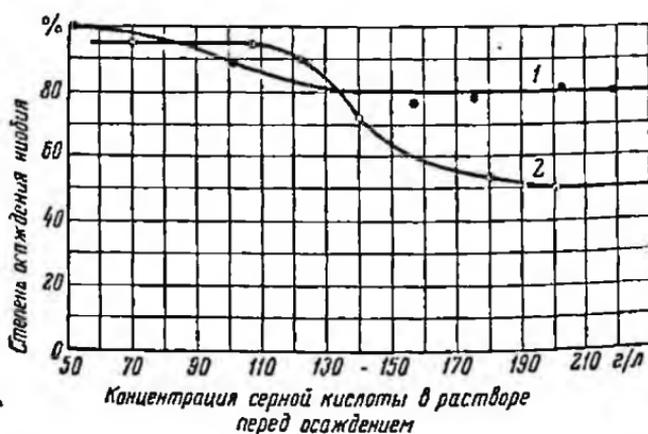


Рис. 6. Влияние концентрации серной кислоты на полноту осаждения ниобия из растворов при переработке титанистых продуктов:
1 — пирохлоро-сфено-цирконовый продукт; 2 — грубый гравитационный концентрат

В оптимальных условиях извлечение ниобия из раствора в осадок равняется 94—95%. Таким образом, полное извлечение ниобия по циклу сульфатизация—выщелачивание—осаждение находится в пределах 80%.

Реальность этих показателей подтверждена данными лабораторных балансовых опытов (табл. 6). Содержание Nb_2O_5 в химических концентратах оказалось равным 61—64% и было типичным для исследований этого периода.

Таблица 6

Балансовые лабораторные опыты по переработке титано-ниобиевых продуктов

Исходный продукт	Загрузка серной кислоты на сульфатизацию, кг/кг	Осадок выщелачивания		Химический концентрат		Извлечение ниобия, %			Баланс-связь неувязка, ±%
		выход, %	содержание Nb_2O_5 , %	выход в % от исходного продукта	содержание Nb_2O_5 , %	выщелачивание	осаждение	по полному циклу	
Пирохлоро-сфено-цирконовый	1,5	89,6	1,2	4,7	64,0	81,7	98,1	80,1	+0,5
Грубый гравитационный концентрат	2,0	87,7	0,4	3,8	61,0	88,1	99,7	87,9	+6,4

Во время лабораторных исследований специально изучалось поведение титана и циркония при выщелачивании сульфатных продуктов (табл. 7). Переход этих элементов в растворы по отношению к их содержанию в исходных продуктах оказался небольшим и не превышал 5—6%, так как сфен и особенно циркон в оптимальных условиях сульфатизации и выщелачивания почти не разлагались. Циркон, остающийся в осадках в виде достаточно крупных свободных зерен, может быть извлечен с помощью методов механического обогащения.

Таблица 7

Поведение титана и циркония в процессе выщелачивания*

Концентрация в растворе, поступающем на выщелачивание, г/л		Осадок			Извлечение в раствор, %	
H_2SO_4	H_2O_2	выход, %	содержание, %		Ti	Zr
			TiO_2	ZrO_2		
262	30	86,2	9,0	2,7	3,0	2,7
245	28	86,4	8,7	2,4	6,0	2,7
228	26	94,0	8,7	2,3	5,0	5,3
173	15	83,4	9,3	2,6	4,7	0,9
168	10	88,0	11,1	2,5	0,8	0,1
275	4	87,4	9,4	2,7	2,4	0

В целом лабораторные исследования обеспечили получение необходимых сведений для постановки последующих работ и понимания особенностей изучаемого способа. Можно ожидать, что сульфатно-пероксидный способ будет пригоден для извлечения

* В таблице приведены данные, полученные при переработке гравитационного концентрата.

ниобия не только из пирохлоровых продуктов, но и из некоторых других видов сырья. Недавно этот способ применен институтом неорганической химии Чехословацкой Социалистической Республики [3] для извлечения ниобия и тантала из шламов от переработки вольфрамового концентрата и получен осадок с содержанием 51,3% $[\text{Nb}, \text{Ta}]_2\text{O}_5$. Очевидно, следует рекомендовать испытание способа на различном по составу тантало-ниобиевом сырье.

Выводы

1. Изучены условия сульфатно-пероксидной переработки пирохлоровых концентратов и продуктов двух типов — с высоким содержанием минералов железа и титана. Показано, что в обоих случаях способ обеспечивает получение стабильных показателей по извлечению ниобия и качеству химических концентратов.

2. Предложено провести испытания сульфатно-пероксидного способа на других видах ниобиевого и тантало-ниобиевого сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черняк А. С., Масленникова Р. Д. Способ переработки пирохлоровых концентратов. Авторское свидетельство на изобретение № 140208 от 13 февраля 1961 г. «Бюллетень изобретений», 1961, № 15, № 23.
2. Adler N., Miskey C. F. J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 8, 1827—1837.
3. Křečsová Věra. Hutn. listy, 1962, 17, № 10, 724—727 (чешск.). РЖМет. 1963, 3Г151.

А. С. Черняк, А. А. Бацурев

УКРУПНЕННЫЕ И ПОЛУЗАВОДСКИЕ ИСПЫТАНИЯ СУЛЬФАТНО-ПЕРОКСИДНОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ПИРОХЛОРОВЫХ ПРОДУКТОВ

Укрупненные и полужаводские испытания сульфатно-пероксидного способа [1] проведены применительно к пирохлоро-сфеоцирконовому продукту, получаемому на доводочной фабрике одного из предприятий¹. Выбор этого продукта был обусловлен сложностью его состава и высоким содержанием титана, отделение которого от ниобия, как известно, представляет сложную задачу. По существу этот продукт является наиболее упорным как для вскрытия, так и для выделения качественного химического концентрата. Поэтому можно было полагать, что при получении положительных результатов будет гарантирована возможность переработки и других пирохлоровых продуктов.

¹ В организации испытаний помощь авторам оказали инженеры К. Ф. Сердюк, В. С. Саликов и Р. Г. Кильдибеков, в работе участвовали аналитики И. А. Чупрыникова и С. С. Становов, лаборанты О. П. Иванов, Л. П. Семёнова и др.

Испытаниям предшествовал обширный цикл лабораторных исследований, проведенных на пирохлоровых продуктах различного состава [2] и позволивших выявить основные условия и особенности процессов сульфатизации, выщелачивания и осаждения ниобия.

Для проведения работы была отобрана проба исходного продукта весом 6 т, в которой установлено содержание Nb_2O_5 5,2%. Крупность материала пробы — 0,5 мм. Из отквартовки этой пробы на доводочной фабрике путем сепарирования была подготовлена небольшая проба (50 кг) более богатого по пирохлору сфено-цирконового продукта. Эта проба послужила исходным материалом для проведения первых укрупненных опытов.

В табл. 1 представлены результаты химического анализа проб продуктов обогащения, подвергнутых переработке сульфатно-пероксидным способом в период укрупненных и полузаводских исследований.

Таблица 1

Химический состав исходных проб пирохлоро-сфено-цирконового продукта

Продукт	Химический состав проб, %									
	Nb_2O_5	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	P_2O_5	Al_2O_3	CaO	MgO	$Na_2O + K_2O$
Основная проба для укрупненных и полузаводских опытов	5,2	12,6	6,85	7,8	25,92	0,14	3,9	10,3	1,16	2,81
Обогащенная проба для первых укрупненных опытов . .	8,8	6,1	6,64	5,1	22,43	0,25	4,9	10,5	0,72	2,73

Количественный минералогический анализ и данные по распределению ниобия между отдельными минералами (табл. 2) показали, что в основной пробе 76% ниобия находится в пирохлоре и 21% в сфене, а в обогащенной пробе с пирохлором связано ~90% ниобия, со сфеном 10%. Пирохлор в пробах наблюдается в виде прозрачных октаэдров или неправильных обломков красновато-бурого, темно-красного и коричневатого цвета. Поверхность минерала гладкая, ровная. Некоторые зерна (~10% от всего пирохлора) имеют темные непрозрачные включения внутри минерала, встречаются сростки пирохлора с биотитом. Редко наблюдаются зерна пирохлора непрозрачные, кремово-коричневого цвета. Размер зерен пирохлора 0,05—0,5 мм.

Сфен встречается в виде неправильных зерен и конвертообразных табличек. Минерал просвечивает. Цвет от светло-желтого до бурого. На некоторых зернах наблюдаются черные примазки, а также включения биотита. В сфене содержится 3% Nb_2O_5 .

Таблица 2

Минералогический состав исходных продуктов и распределение ниобия

Минерал	Основная проба пирохлоро-сфено-цирконового продукта			Обогащенная проба пирохлоро-сфено-цирконового продукта		
	Содержание, %		Распределение Nb ₂ O ₅ , %	Содержание, %		Распределение Nb ₂ O ₅ , %
	минерала в пробе	Nb ₂ O ₅ в минерале		минерала в пробе	Nb ₂ O ₅ в минерале	
Пирохлор	5,7	62,4	76	10,2	62,4	89,5
Сфен	32,5	3,0	21	23,5	3,0	10,0
Ильменит	7,5	1,5	2	Знаки	1,5	—
Циркон	11,4	0,05	} ~1	26,0	0,05	} ~0,5
Рутил	0,4	—		0,5	—	
Апатит	2,0	—		11,0	—	
Щелочные пироксены и амфиболы	27,0	0,13		3,8	0,13	
Биотит	8,7	—		6,0	—	
Итого Nb ₂ O ₅ , %	По данным количественного минералогического анализа		4,7		7,1	
	По химическому анализу		5,2		8,8	

Циркон присутствует в пробах в виде хорошо образованных призматических кристаллов. Встречаются бипирамидальные разности со значительно укороченной призмой. Минерал светлоокрашенный, прозрачный. Цвет розоватый, дымчатый до бесцветного. Размер зерен 0,05—0,5 м. Содержание пятиоксида ниобия 0,05%.

В целом на основании данных химического и минералогического анализов выявляются сложность состава исходных продуктов, низкое содержание в них ниобия и высокое содержание титана, что является неблагоприятным из-за трудности разделения этих элементов.

Укрупненные опыты

Укрупненные опыты проводились на установке, в состав которой входили: электропечь Г-30 с автоматическим регулированием нагрева при точности ±10°; гуммированный чанок объемом 30 л для выщелачивания, с кислотоупорной мешалкой; гуммированный нутч-фильтр с деревянным ложным днищем и площадью фильтрации 0,5 м² (фильтроткань-бельтинг); вакуум-насос РМК-2; фарфоровые чаны для осаждения ниобия из растворов и для хранения растворов. Раствор при осаждении ниобия нагревался острым паром, осадок отделялся на фарфоровом нутч-фильтре.

Методика проведения опытов сводилась к следующему. Пирохлоро-сфено-цирконовый продукт в количестве 4 кг загружался в противень из нержавеющей стали объемом 8 л и тщательно смешивался с заданным количеством купоросного масла. Затем про-

тивень помещался в предварительно нагретую до 230—250°С электропечь. По достижении заданной температуры газовой фазы (275—300°С обычно в течение 20—30 мин) отмечалось время начала сульфатизации; противень выдерживался при этой температуре в течение заданного времени при периодическом (через 15 мин) перемешивании сульфатной массы.

Затем сульфатный продукт охлаждался и загружался в чанок-выщелачиватель, смешивался с расчетным количеством воды для получения Ж:Т=4:1. Приготовленная пульпа охлаждалась до 25—30°С. В охлажденную пульпу небольшими порциями при непрерывном перемешивании загружался пергидроль из расчета 15—30 г H₂O₂ на 1 л. Затем пульпу перемешивали 30—45 мин и фильтровали. Кек на фильтре промывали водой. Фильтрат объединяли с промывными водами и после разбавления до кислотности 100 г/л нагревали острым паром до 95—98°С с выдержкой при этой температуре в течение 1 ч. При этом осаждался химический концентрат. Пульпа после осаждения фильтровалась, осадок промывался водой на нутч-фильтре, сушился и прокаливался.

Укрупненные опыты проводились при загрузке кислоты на сульфатизацию 1,5 кг/кг и менее. При проведении опытов было выявлено влияние температуры и продолжительности сульфатизации, а также других факторов на извлечение ниобия. Результаты опытов представлены в табл. 3.

Укрупненные опыты по переработке обогащенного продукта позволили установить, что оптимальная температура газовой фазы в печи при сульфатизации равняется 300°С. При этом обеспечивается извлечение ниобия в раствор на 87—90%. Увеличение продолжительности сульфатизации с 45 мин до 1,5 ч при переработке этого продукта не повышает извлечения ниобия. В опытах по переработке бедного продукта заметно проявляется влияние продолжительности сульфатизации на извлечение металла. Сульфатизация при 275—300°С в течение 1,5 ч обеспечивает извлечение в раствор 90—96% ниобия, при этом увеличение времени сульфатизации до 1,5 ч вместо 45 мин повышает извлечение при выщелачивании с 70 до 96% при температуре газовой фазы 300°С и с 84 до 90% при 275°С.

Извлечение ниобия в химический концентрат в оптимальных условиях достигает 80—90%. Изменение условий сульфатизации и выщелачивания в изучавшихся пределах не влияет на результаты и характер протекания процесса осаждения ниобия из растворов. При нагреве растворов (смеси основного раствора и промывных вод, после разбавления водой до концентрации по H₂SO₄ 100 г/л) осадок выделяется легко и достаточно хорошо фильтруется. Разложение перекиси водорода начинается уже при нагреве раствора до 55—60°С, выпадение осадка завершается за 1—1,5 ч, в качестве теплоносителя при проведении этой операции пригоден острый пар. Осадки — белого цвета с умеренной влажностью (60%). Степень осаждения ниобия из раствора в оптимальных

Результаты укрупненных опытов по извлечению ниобия из пирохлоро-сфено-цирконовых продуктов

Условия сульфатизации		Выщелачивание					Осаждение						
		Выход		Содержание Nb ₂ O ₅		Извлечение, %	Выход		Содержание Nb ₂ O ₅		Извлечение по полюду цикла, %		
		раствор (сысь об-нового раствора и промывных вод), г	кек (в % от исходного продукта)	раствор, г/л	кек, %		химический концентрат от исх.-ного, %	объемная доля, %	химический концентрат, %	объемная доля, г/л			
Загрузка H ₂ SO ₄ , т/т	Температура печи, °С	Продолжительность, мин	раствор (сысь об-нового раствора и промывных вод), г	кек (в % от исходного продукта)	Содержание Nb ₂ O ₅	Извлечение, %	химический концентрат от исх.-ного, %	объемная доля, %	химический концентрат, %	объемная доля, г/л	Извлечение по полюду цикла, %		
Обогащенная проба (8,8% Nb₂O₅)													
1,5	300	45	25,6	76,9	13,7	1,8	89,9	12,5	65,0	61,6	0,004	96,1	86,4
1,5	300	90	19,1	79,1	15,2	1,6	87,5	11,4	88,1	58,8	0,004	97,5	85,3
1,5	275	90	18,6	76,0	13,7	2,2	78,5	9,5	40,0	61,7	0,009	97,4	76,5
1,0	275	90	16,8	77,0	16,0	3,0	73,9	13,7	45,8	60,8	0,009	96,5	71,3
Основная проба (5,2% Nb₂O₅)													
1,5	300	45	23,1	111	6,0	1,3	69,6	4,6	53,3	65,0	—	91,7	65,0
1,5	300	90	24,0	106	8,8 (расч.)	0,3	96,1	7,5	56,2	67,0	0,21	94,6	91,0
1,5	275	45	27,7	103	7,4	1,2	84,1	5,8	65,5	69,5	0,05	91,8	77,5
1,5	275	90	23,1	83	8,1 (расч.)	0,5	90,4	5,9	58,0	70,9	0,31	90,4	81,6
1,0	275	90	22,1	114	—	0,6	88,4	6,3	52,0	65,2	—	—	77,7

условиях весьма высокая. При переработке обогащенного продукта она достигает 94—96%, при переработке основной пробы — 88—95%.

Видна существенная разница между содержанием ниобия в обезметалленных растворах, полученных при переработке обогащенной и основной проб. В первом случае остаточное содержание ниобия равнялось 4—9 мг/л, во втором — 50—310 мг/л. Как показали дальнейшие исследования, повышенное содержание ниобия в обезметалленных растворах при переработке бедного продукта можно объяснить отрицательным влиянием титана.

Во всех укрупненных опытах, начиная с первого, получены химические концентраты с содержанием 60—70% Nb_2O_5 . Следует отметить, что все опыты характеризовались удовлетворительной точностью балансов по ниобию, причем неувязки обычно не превышали $\pm 7\%$. По результатам укрупненных опытов подсчитано не только технологическое, но и товарное извлечение ниобия в химический концентрат, которое в оптимальных условиях равняется в среднем 80%.

На отквартовках сульфатных продуктов укрупненных опытов проведены специальные серии опытов по уточнению условий выщелачивания ниобия: выявление оптимальных концентраций перекиси водорода, серной кислоты и отношения Ж:Т.

Выщелачивание ниобия из сульфатных продуктов в укрупненных опытах проводилось при загрузке перекиси водорода (100%-ной) 120 кг на 1 т исходного. Изучалась возможность снижения концентрации этого реагента в растворе и, следовательно, его расхода. С этой целью была поставлена серия опытов по выщелачиванию ниобия при разных концентрациях H_2O_2 (10—30 г/л). Установлено, что концентрацию в исходном растворе и расход H_2O_2 можно снизить в два-три раза без ухудшения показателей технологического процесса. Снижение загрузки перекиси водорода не влияет на качество химических концентратов. По аналогичной методике выявлялось влияние плотности пульпы (Ж:Т) на извлечение ниобия в раствор. Снижение Ж:Т от 4:1 до 3:1 почти не влияет на извлечение ниобия, а концентраты опытов имеют одинаковый состав.

Оптимальная концентрация серной кислоты в выщелачиваемом растворе выявлялась путем постановки опытов на спеке от сульфатизации при низкой загрузке кислоты, что позволило получить различную концентрацию H_2SO_4 в жидкой фазе пульпы выщелачивания при одинаковом Ж:Т. Минимальная концентрация получена без добавления H_2SO_4 в цикл выщелачивания, более высокие концентрации (250 и 340 г/л) — добавлением расчетных количеств кислоты. В результате этих опытов установлена возможность значительного снижения концентрации кислоты в пульпе выщелачивания (до 150—180 г/л).

Безвозвратный расход кислоты в процессе сульфатизации на химическое взаимодействие и потери в газовую фазу в форме SO_3

составляет, в зависимости от условий укрупненных опытов, 225—680 кг (по моногидрату) на 1 т исходного. Расход кислоты возрастает при увеличении продолжительности и температуры сульфатизации. Например, при сульфатизации обогащенного продукта при 300°С увеличение времени с 45 до 90 мин увеличивает безвозвратный расход с 250 до 630 кг/т, на бедном продукте — с 225 до 592 кг/т. В оптимальных условиях безвозвратный расход кислоты на обогащенном продукте находится в пределах 250—300 кг/т, на бедном — он значительно выше в связи с необходимостью более продолжительной сульфатизации и равняется 470—590 кг/т.

Следует учитывать, что большие количества серной кислоты теряются из-за выделения серного ангидрида в газовую фазу. Поэтому при промышленном оформлении процесса может быть предусмотрено возвращение этой кислоты в цикл сульфатизации.

В сульфатном продукте остается достаточное количество кислоты для обеспечения кислотности при последующем извлечении ниобия в раствор в форме пероксокомплексов.

Кеки фильтрования пульпы выщелачивания на нутч-фильтрах состоят из кристаллического материала, так как многие минералы после сульфатизации и растворения ниобия остаются без изменений. Кроме того, в осадках содержатся вторичные кристаллические образования — сульфаты. Составом кеков определяется их низкая влажность, которая, по данным укрупненных опытов, не превышает 20% (в среднем 17%).

Осадки, выпадающие при разложении нагревом сульфатно-пероксидных растворов, представляют собой тонкокристаллическое вещество белого цвета. Фильтрация пульпы осаждения и промывка осадка на нутч-фильтре протекают без затруднений. Влажность осадков в среднем 60%. При прокаливании сухих химических концентратов достигается дальнейшее обогащение их по ниобию. Выход прокаленного концентрата по отношению к сухому составляет в среднем 46%. При прокаливании происходит частичная агрегация зерен концентрата. Прокаленный концентрат представляет собой смесь окислов ниобия и титана, суммарное содержание которых достигает 90—98%.

Полузаводские опыты

Аппаратура для полузаводских испытаний описываемого способа отличалась от использованной ранее не только размерами, но и условиями осуществления операций (пламенная печь вместо электрической, рамные фильтр-прессы вместо нутч-фильтров, сильное разбавление растворов конденсатом при нагреве их острым паром низкого давления и т. д.). Поэтому в ходе испытаний продолжалось изучение особенностей и условий осуществления процесса. Схема цепи аппаратов полузаводской установки показана на рис. 1. Помимо опытов с использованием пламенной печи проведен контрольный опыт, в котором сульфатизация проведена

в электропечи — в тех же условиях, что и в укрупненных опытах. На опыт брали 125 кг исходного продукта, который навесками по 30—40 кг загружался в противни и замешивался с мерным количеством купоросного масла плотностью 1,82. При загрузке H_2SO_4 в пределах 1,5 т/т сульфатный продукт был достаточно жидким,

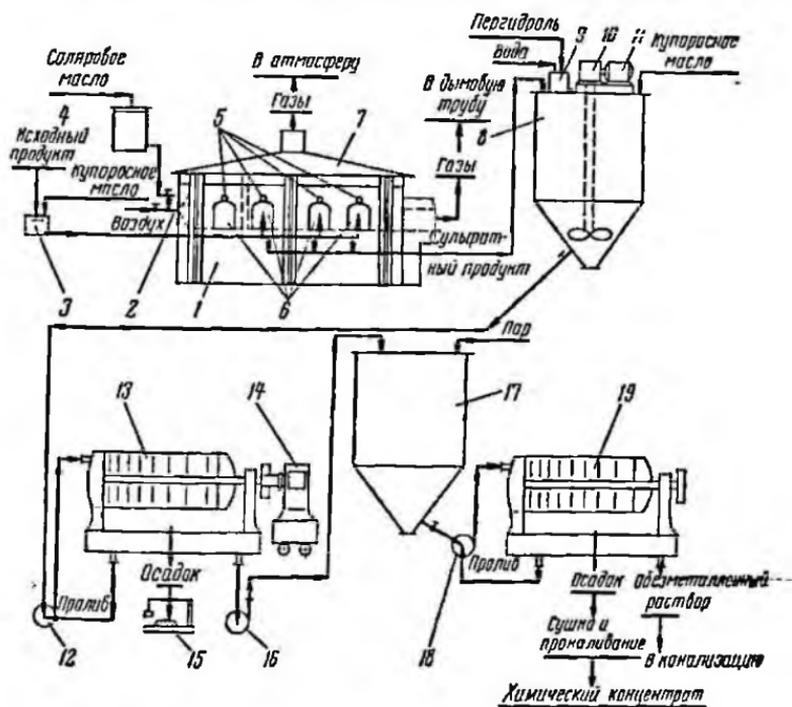


Рис. 1. Схема цепи аппаратов полузаводской установки:

1 — пламенная печь для сульфатизации, выложена из динасового кирпича, площадь пода 6 м², на передней стенке 4 окна (6) размером 400×400 мм; 2 — форсушка; 3 — противни из нержавеющей стали с исходным продуктом и серной кислотой; 4 — напорный бак для горючего (соляное масло), емкость 1 м³; 5 — хромель-алюмелевые термопары марки ТХА-ХИИ (установлены над окнами печи); 7 — вентиляционный зонт; 8 — выщелачиватель, футерован диабазовой плиткой, емкость 4 м³; 9 — питатель, футерован диабазовой плиткой; 10 — редуктор; 11 — мотор; 12 — кислотоупорный насос КНЗ-3/25; 13 и 19 — рамные фильтр-прессы с деревянными рамами и плитками, поддоны футерованы метлахской плиткой; 14 — зажимное устройство с электроприводом; 15 — товарные весы; 16 — кислотоупорный насос КНЗ-3/25 для закачки фильтра в осадитель; 17 — чаны-осадители и сборники объемом по 4—5 м³; 18 — насос КНЗ-3/25 для закачки пульпы осадения на фильтрацию

и после отстаивания над твердой фазой появлялась концентрированная кислота. При загрузке кислоты 1 т/т получался сухой сульфатный спек.

При загрузке сульфатной массы в выщелачиватель, куда перед этим заливалось расчетное количество воды и, если требовалось, кислоты, происходил разогрев пульпы, и перекись водорода загружалась только после охлаждения пульпы до 25—30° С. Затем

пульпа перемешивалась в течение 1 ч и поступала на фильтрацию. Кек промывался на фильтре водой, которая мерными порциями заливалась в выщелачиватель и затем, как и пульпа, закачивалась в фильтр-пресс. Обычно на промывку расходовали 3—4 м³ воды в расчете на 1 т исходного.

Основной раствор и промывные воды закачивались в один из чанов и полученная смесь растворов разбавлялась водой до расчетной кислотности 100 г/л, затем осаждался химический концентрат нагревом раствора. Контроль за процессами осуществлялся

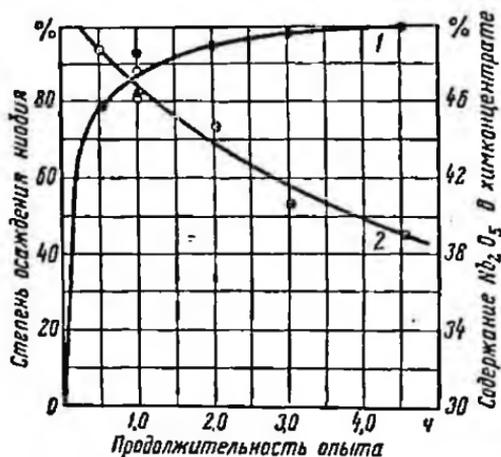


Рис. 2. Зависимость степени осаждения ниобия и содержания Nb₂O₅ в химконцентрате от продолжительности процесса:

1 — степень осаждения ниобия; 2 — содержание Nb₂O₅ в химическом концентрате

по общепринятым методам, причем большее внимание уделялось определению кислотности сульфатной массы и растворов, концентрации H₂O₂ в растворах, влажности твердых продуктов и определению выходов. Твердые и жидкие продукты опытов анализировались на ниобий, титан и содержание других составляющих химическим методом, кислота оттитровывалась щелочью, концентрация H₂O₂ в растворах определялась титрованием раствором перманганата калия.

Программой полужаводских испытаний предусматривалось проведение опытов по уточнению расхода реагентов и условий сульфатизации, выявлению оптимальных режимов выщелачивания и технических характеристик фильтрации, расхода воды и т. д. Поэтому каждый опыт обычно отличался от предыдущего заданным режимом. Наибольший интерес для оценки рассматриваемой технологии имеют опыты, проведенные в оптимальных условиях (суммарные данные по двум таким опытам представлены в табл. 4).

Во всех полужаводских опытах получено высокое извлечение ниобия в раствор, причем процесс выщелачивания протекал быстро и стабильно.

Степень осаждения и содержание пятиоксида ниобия в химическом концентрате зависят от продолжительности нагрева раствора. Влияние этого фактора подробно изучалось на растворе одного из первых полужаводских опытов (рис. 2). Осаждение ниобия при нагреве раствора паром низкого давления (1—1,5 атм)

Таблица 4

Суммарные данные по двум полузаводским опытам, проведенным в оптимальных условиях

Выщелачивание			Осаждение				Извлечение ниобия по полному циклу, %			Балансовый выход неурожая, ±%				
Смесь основного раствора и промывных вод		Осадок	Химический концентрат		Обезметалленный раствор		Извлечение ниобия в химкон- центрат, %		техно- логи- ческое		товар- ное			
объем, л/м ³	содержание пятиокиси ниобия, кг/м ³	выход в % от исход- ного продукта	содержание пятиокиси ниобия, %	Содержание пятиокиси ниобия, кг/м ³	объем, м ³	содержание пятиокиси ниобия, кг/м ³	в % от исходного продукта	в % от исходного продукта		средне- зональ- ное		метод- ическое		
1,66	5,52	76,4	1,06	83,4	17,7	7,2	57,6	3,4	0,69	88,2	73,6	80,2	76,9	+14,2

Примечание. Загрузка исходного продукта 244 кг, загрузка серной кислоты на сульфатизацию и выщелачивание 1,3 т/м, расход кислоты на сульфатообразование и потери в газовую фазу 263 кг/т, концентрация H₂SO₄ в растворе, поступившем на осаждение, 89 кг/м³.

Таблица 5

Химический состав концентратов, полученных в результате опытных работ

Продукт	Химический состав продуктов, %							
	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	P	S	C	
Техническая пятиокись ниобия ТПН-2 (ТУ МУ МОС. 8222-58)	Не менее 50	13,4	20,0	10,0	0,24	0,13	0,2	
Ниобиевый концентрат для по- лучения феррониобия	37-40	8,0	—	11,0	0,1	0,1	0,15	
Типичные химические концент- раты полузаводских опытов	48,0 67,7	23,6 13,0	1,3 1,0	<1,0 —	0,2 0,1	0,1 Не обна- ружено	Нет Нет	
Химические концентраты укруп- ненных опытов	58,8-70,9	14,0-14,2	—	—	—	—	Нет	

продолжается 3—5 ч. По ходу процесса происходит снижение качества выпадающих из раствора осадков ввиду загрязнения их титаном. Применение пара более высокого давления ускорит осаждение и улучшит состав концентратов. Степень извлечения ниобия в осадок в лучших опытах составила 86,9—89,5% при содержании Nb_2O_5 в прокаленном химическом концентрате 48—67%. Оптимальная кислотность раствора в период осаждения равняется 80—100 кг H_2SO_4 на 1 м³ раствора. В табл. 5 дается сопоставление состава типичных химических концентратов, полученных по сульфатно-пероксидному способу, с требованиями, предъявляемыми на стандартные ниобиевые продукты.

Химический концентрат одного из двух типичных полужаводских опытов и все концентраты укрупненных опытов удовлетворяют требованиям на техническую пятиокись ниобия марки ТПН-2. Концентрат другого полужаводского опыта по содержанию ниобия и других составляющих, кроме титана, также близок к пятиокиси этой марки и, очевидно, может быть доведен до кондиций без особых трудностей.

После фильтрования пульпы осаждения на фильтр-прессе химические концентраты имеют влажность 40—60%; объемный вес (кг/л): влажного—1,2; сухого—1,6; прокаленного—1,7.

Фильтрация пульпы выщелачивания и осаждения протекает без каких-либо затруднений. В связи с тем что исходный концентрат поступает на выщелачивание без предварительного измельчения и ввиду сохранения в кеках большей части минералов в первоначальном состоянии, пульпа фильтруется легко, а кеки имеют небольшую влажность—20,4—27,8%. После продувки воздухом в течение 20 мин влажность кеков снижается до 14,1—17,7%.

Производительность фильтрации пульпы выщелачивания на рамном фильтр-прессе (без учета времени на сборку, разборку фильтра и выгрузку осадка) по твердому (кеку), с учетом фильтрации основного раствора и промывных вод—0,3 т/м², а по раствору 1 м³/м² в сутки. Производительность фильтрации пульпы осаждения по влажному химическому концентрату 50 кг/м² или в пересчете на прокаленный—15 кг/м² в сутки.

По данным полужаводских опытов загрузка серной кислоты на сульфатизацию и выщелачивание равняется 1,2—1,5 т на тонну исходного, но расход кислоты на сульфатообразование и потери SO_3 в газовую фазу не превышает 250—400 кг/т. При реализации способа следует предусмотреть снижение расхода кислоты путем улавливания SO_3 , а также упаривания обезметалленых растворов, содержащих 75—100 кг H_2SO_4 на м³. Полужаводскими опытами подтвержден оптимальный расход перекиси водорода в пределах 60 кг/т (по 100%-му веществу). Расход воды на тонну исходного равен 10 м³.

В итоге укрупненных и полупромышленных испытаний разработана технологическая схема химико-металлургической переработки пироклоровых продуктов, представленная на рис. 3.

Технико-экономическая оценка способа

Проектной частью института Гиредмет совместно с экономистами Иргиредмета сделана укрупненная технико-экономическая оценка сульфатно-пероксидного способа переработки пирохлорных продуктов. Содержание Nb_2O_5 в исходном промпродукте принято 4%, извлечение ниобия в химический концентрат 80%. При составлении сметы эксплуатационных расходов по переработке

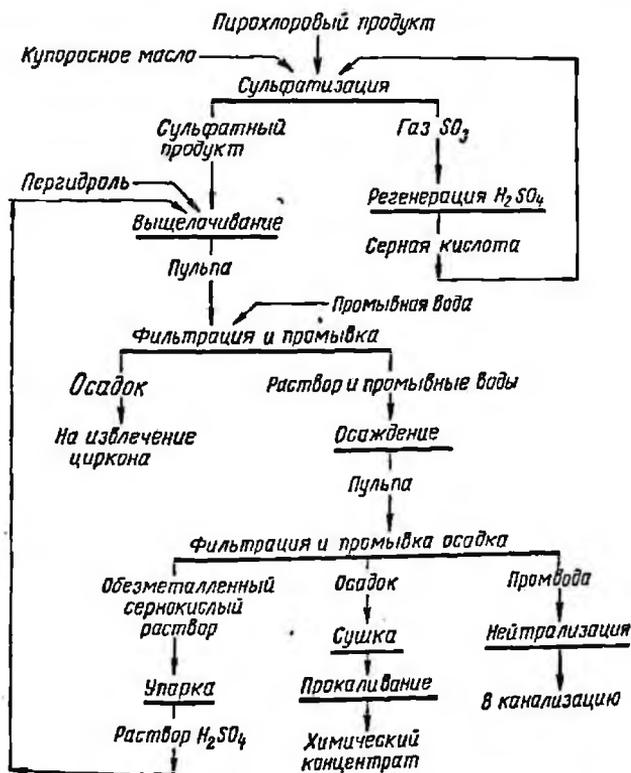


Рис. 3. Качественная технологическая схема

учитывалось, что производство связано с использованием большого количества химикатов. Поэтому принят вполне реальный вариант размещения установки вблизи источников кислоты и перекиси, так как это позволяет значительно снизить транспортные расходы.

Калькуляция себестоимости химического концентрата, структура которой представлена в табл. 6, указывает на экономическую приемлемость сульфатно-пероксидной схемы. Себестоимость пятиокиси ниобия в 45%-ном химическом концентрате равняется 4100 руб. за 1 т. Следовательно, себестоимость пятиокиси

в химическом концентрате ниже отпускной цены на пятиокись в ниобиевом пирохлоровом концентрате.

Таблица 6

Структура калькуляции себестоимости химического концентрата

Статьи затрат	Удельный вес, %
<i>Основные расходы</i>	
Сырье	22,6
Материалы	64,3
Энергозатраты:	
электроэнергия	0,3
вода	0,1
пар (3,5 атм)	2,9
мазут	2,4
Зарплата рабочих с начислениями	3,0
Амортизация:	
оборудования	0,6
зданий и сооружений	0,4
Итого	96,6
<i>Накладные расходы</i>	
Зарплата ИТР, служащих, МОП с начислениями	0,4
Текущий ремонт оборудования, зданий, сооружений и содержание основных средств	1,2
Охрана труда	0,3
Прочие цеховые расходы	1,5
Итого	3,4
Всего по основным и накладным расходам	100,0
Себестоимость пятиокиси ниобия в химическом концентрате	4100 руб/т

Себестоимость химического концентрата может оказаться более высокой при небольшом масштабе производства. Но следует иметь в виду, что в дальнейшем можно рассчитывать на получение более ценного конечного продукта — технической пятиокиси ниобия. Поэтому можно ожидать, что переработка пирохлоровых продуктов будет рентабельной и в этом случае. Кроме того, имеются определенные резервы снижения себестоимости за счет уменьшения расхода реагентов.

Выводы

1. Проведены укрупненные и полузаводские испытания сульфатно-пероксидного способа извлечения ниобия из пирохлоровых продуктов. При этом полностью подтверждены результаты лабораторных исследований и уточнены показатели технологического процесса.

2. Весь комплекс выполненных исследований определенно указывает на технологичность способа, простоту и реальность его осуществления. Укрупненный технико-экономический расчет показывает, что способ экономичен при содержании Nb_2O_5 в исходном пирохлоровом продукте выше 4—5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Черняк А. С., Масленникова Р. Д. Способ переработки пирохлоровых концентратов. Авторское свидетельство на изобретение № 140208 от 13 февраля 1961 г. «Бюллетень изобретений», 1961, № 15, № 23.

2. Черняк А. С., Масленникова Р. Д., Бацуев А. А. Изучение условий сульфатно-пероксидной переработки пирохлоровых продуктов. Иргиредмет, Научные труды (настоящий выпуск).

М. Л. Навтанович, А. С. Черняк

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОЛОГИИ СКАНДИЯ

Среди возможных сырьевых источников скандия наибольшее значение пока имеют высокотемпературные касситериты и вольфрамиты, связанные с процессами грейзенизаций и часто находящиеся в парагенезисе [1]. При существующей технологии извлечения олова и вольфрама из концентратов, содержащих эти рудные минералы, скандий скапливается в отходах производства — шлаках оловянной плавки и остатках от переработки вольфрамитов.

Технология извлечения скандия из отходов оловянного производства, основанная на выщелачивании крепкой соляной кислотой, осаждении оксалата скандия из солянокислого раствора и тиосульфатной очистке первичной окиси скандия, позволяла получать только 92%-ную Sc_2O_3 (окись марки ОС-92). Поэтому первоочередной задачей по усовершенствованию технологии была разработка надежного промышленного способа получения 99%-ной Sc_2O_3 (окиси марки ОС-99).

Основными примесями в ОС-92 были Th (от 0,5 до 6,5%), Zr (от 0,3 до 6,5%), Ti — до 3,1% и Hf < 1% (при высоком содержании Zr). Выполненное исследование [2] показало, что наиболее пригодным методом получения ОС-99 является селективное осаждение иодатов тория, циркония, гафния и титана из азотнокислых

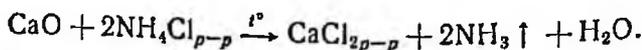
растворов с последующим осаждением из фильтратов оксалата скандия. В литературе существовали противоречивые мнения о возможностях иодатного способа, в частности, указывалось на трудности разделения Th и Sc в продуктах с высоким содержанием Sc и плохую фильтруемость иодатных осадков. Было изучено влияние температуры растворов, кислотности среды, на результаты осаждения иодатов из скандийсодержащих растворов и были найдены оптимальные условия разделения. Было установлено, что осаждение из горячих растворов способствует образованию легкофильтруемого осадка. В иодатные осадки увлекается не более 1% скандия; вместе с оксалатным осаждением общее извлечение Sc на этом переделе составляет 93—99%. Полученная ОС-99 содержит >99% Sc₂O₃, <0,10% Th и <0,05% Zr, Hf и Ti.

Осаждение иодатов можно вести в широком интервале кислотности и концентрации осаждаемых металлов, однако практически целесообразнее иметь в 1 л исходного раствора не более 6 г экв HNO₃ и не менее 0,1 г Th и Zr, так как повышение кислотности при низкой концентрации металлов-примесей может привести к их неполному осаждению.

Благодаря дешевизне, простоте и надежности иодатный способ является в настоящее время неотъемлемой составной частью применяемых и разрабатываемых схем получения чистой окиси скандия.

В ряде случаев отделение скандия от примесей целесообразно проводить на первых стадиях технологического процесса. Например, первичная окись скандия, в зависимости от способа получения, может содержать значительные примеси щелочноземельных металлов, особенно кальция, содержание которого в окиси иногда доходит до 25%. Базируясь на ранее выполненных в Иргиредмете исследованиях по химической селекции [3] и учитывая, что окись скандия является труднорастворимым соединением, применили селективное выщелачивание окиси кальция или магния из первичной окиси скандия раствором хлористого аммония.

Растворение окиси кальция (то же для MgO) можно записать уравнением реакции:



Выщелачивание кальция осуществляется при температуре кипения 20%-ного раствора хлористого аммония.

Затраченный на выщелачивание хлористый аммоний может быть легко регенерирован при пропускании выделяющегося аммиака и углекислоты через раствор хлористого кальция, отделенный от нерастворимого остатка.

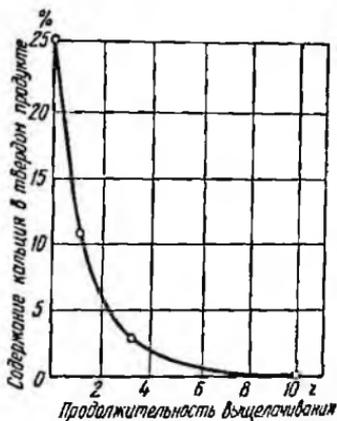
В опытах с первичной окисью скандия, содержащей 5—10% скандия и 25% кальция, на 1 г окиси расходовали 5 мл 20%-ного раствора хлористого аммония. Выщелачивание при температуре

103°С длилось от 1 до 10 ч (см. рисунок) — CaO почти полностью растворяется за 7 ч.

Нерастворимый остаток промывался водой и подвергался количественному химическому анализу на кальций. Извлечение кальция в раствор составляло не менее 90% в одну стадию, причем скандий практически полностью остается в нерастворимом остатке: в большинстве опытов скандий в растворе не обнаружен.

Опыты по выщелачиванию окиси кальция из 92%-ной окиси скандия, содержащей десятые доли процента кальция, проводились при той же температуре в течение нескольких часов. На 1 г исходной окиси расходовали по 10 мл 20%-ного раствора хлористого аммония. Очищенная окись скандия (нерастворимый остаток) содержала сотые доли процента кальция, т. е. количество, отвечающее кондициям для ОС-99. Потерь скандия с раствором не наблюдалось.

Таким образом, выщелачивание хлористым аммонием может служить надежным способом очистки скандия от Ca до Mg, причем достигается необходимая степень очистки и совершенно отсутствуют потери скандия с раствором. Способ прост в осуществлении и является недорогим. Об этом способе сообщалось на Межвузовской конференции по методам разделения близких по свойствам редких элементов в 1960 г. [4].



Кинетика процесса выщелачивания кальция из первичной окиси скандия 20%-ным раствором хлористого аммония

Основными недостатками существующей технологии являются низкое общее извлечение скандия и неприменимость ее к бедному сырью, содержащему менее 0,1% Sc. Это определяется низкими показателями оксалатного осаждения скандия из получаемых бедных солянокислых растворов (0,2—0,4 г/л Sc), потому что оксалат скандия частично растворим в соляной кислоте, а с избытком $H_2C_2O_4$ образует растворимые комплексы [5]. Потери скандия из-за неполноты осаждения достигают 30%, а ввиду высокого содержания в растворах примесей, которые тоже осаждаются щавелевой кислотой, первичная окись содержит обычно не более 10—12% Sc (в чистой Sc_2O_3 65,2% Sc). При этом наблюдается высокий расход $H_2C_2O_4$: 450—500 кг на 1 кг получаемой ОС-99, кроме того, перед осаждением оксалата приходится частично раствор упаривать и нейтрализовать до pH-3, что вызывает дополнительные затруднения. Чтобы поднять общее извлечение скандия из продуктов оловянного производства, необходимо заменить оксалатное осаждение более эффективным способом извлечения скандия из солянокислых выщелатов.

По результатам исследований, наиболее перспективным способом селективного извлечения Sc из выщелатов является экстракция алкилфосфорными кислотами (АФК), получаемыми по реакции взаимодействия спиртов с фосфорным ангидридом. Состав АФК и химизм экстракции ими металлов описан ранее [6]. Практически при взаимодействии двух молей RON с одним молем P_2O_5 образуется смесь кислых эфиров пиро- и ортофосфорной кислот с преобладанием двузамещенных эфиров: $\text{R}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, R_2HPO_4 , RH_2PO_4 . Для экстракции пригодны не только индивидуальные АФК, но и их промышленные смеси, получаемые на основе продуктов переработки нефти (экстрагент ЭИР-2) [7, 8]. Эти смеси применительно к Sc, как и к другим металлам, обладают значительными экстракционными свойствами, близкими к свойствам АФК, синтезируемых из индивидуальных спиртов.

Выбор АФК в качестве экстрагента скандия объясняется чрезвычайно высоким родством иона Sc^{3+} к фосфат-ионам, особенно к $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, что обеспечивает большую селективность экстракции, так как все основные примеси отделяются от Sc в самом цикле экстракции или при реэкстракции, когда примеси предварительно вымываются из органической фазы растворами HCl и H_2SO_4 , а Sc выделяется в форме осадка фторида скандия с помощью фтористоводородной кислоты.

Экстракция практически осуществляется в одну стадию из растворов различной кислотности и разного содержания скандия (табл. 1, 2).

Таблица 1

Результаты опытов по экстракции скандия 10%-ным раствором смеси алкилфосфорных кислот (ЭИР-2) при $\text{P}:\text{Э} = 5:1$

Среда	Содержание Sc, г/л			Извлечение Sc %
	исходный раствор	водная фаза	органическая фаза	
ScCl_3	{ 0,99	Не обнаружено	4,95	~100
H_2O	{ 3,86		0,01	19,2
0,2 н. HCl	{ 0,40	Следы	2,0	~100
0,5 н. HCl	{ 0,04	Следы	0,2	~100
5 н. HCl	{ 0,40	Следы	2,0	~100
10 н. HCl	{ 0,33	<0,01	1,65	~100
	{ 0,50	0,06	2,2	87,5
	{ 1,0	0,09	4,55	91,5

Примечание. $\text{P}:\text{Э}$ — отношение объемов раствора и экстрагента.

Так же успешно протекает экстракция из азотно- и сернокислых растворов. Кроме того, количественная экстракция Sc с помощью АФК возможна из маточных оксалатно-хлоридных растворов (табл. 3).

Степень концентрирования скандия алкилфосфорными кислотами

Продукт	Содержание Sc, %	Степень концентрирования Sc, $\frac{[Sc] \text{ полученная}}{[Sc] \text{ исходная}}$	Содержание основных примесей (по результатам получившегося спектрального анализа)
Вольфрамитовый кек	0,3—0,4	—	Sn, W, Fe, Na > 1%; Bi, Mn ~ 1%; Sb, Pb, Zn, K — x · 0,1%; Mg, Ti, Nb, Cu, Ag, Al, In, Sr — x · 0,01%
Фторидный осадок	~44 (> 99% ScF ₃)	110—140	Th, Fe — x · 0,1%
Первичная окись	~65 (> 99% Sc ₂ O ₃)	160—210	Th, Fe — x · 0,1%
Шлак плавки оловянного концен- трата	0,05—0,10	—	Si, Ca (Ti, Al) > 10%; Ti, Al, Sn, Mg, Fe, K — x · 1%; W, Na, Mn, Zr — x · 0,1%; Zn, Sr, Ba, Cr, Y, La — x · 0,01%
Фторидный осадок	9,1—16,5	90—160	Ca, Fe (Ti, Zr) > 1%; Si, Mg, Sn, Ti, Zr, Na — x · 0,1%
Первичная окись	61,2 (с ОФК) 28,8 (с ЭИР-2)	600—1200 280—570	Ca — x · 1%; Fe, Ti — x · 0,1% Ca ≥ 10%; Zr, Ba — x · 1%; Th, Ti — x · 0,1%

Примечание. ОФК — октилфосфорная кислота — смесь эфиров, полученная при взаимодействии 2 молей и — С₈H₁₇ОН с 1 молем Р₂О₅; использовали 0,8 М ОФК в керосине. Экстракция осуществлялась при Р:Э = 10:1, про-
мывка органической фазы и рекстракция — при Э:Р = 5:1.

и применим к крайне разбавленным растворам. Например, в одном из опытов Sc был извлечен из раствора, содержащего его всего 4 мг/л, т. е. экстракция с помощью АФК позволит перерабатывать и весьма бедные продукты независимо от того, какой кислотой (HCl, H₂SO₄ или HNO₃) будет проводиться разложение сырья.

Этот способ характеризуется также невысоким расходом реагентов. Например, в полупромышленном опыте, проведенном в аппарате периодического действия, было израсходовано (в пересчете на получение 1 кг ОС-99) 15 л октилового спирта, 50 л керосина, 6 кг P₂O₅, 130 л HF, 6 кг NaOH и всего 40 кг H₂C₂O₄, т. е. расход щавелевой кислоты снижается более чем в 10 раз по сравнению с оксалатным осаждением. При этом надо учитывать, что проведение процесса в аппаратах непрерывного противоточного действия приведет к дополнительному снижению удельного расхода реагентов.

Укрупненные и полупромышленные испытания подтвердили преимущества экстракционной схемы. Таким образом, применив экстракцию скандия алкилфосфорными кислотами, можно коренным образом усовершенствовать технологию извлечения скандия из продуктов оловянного производства: резко увеличить общее извлечение металла и вовлечь в сферу производства новые виды сырья.

Сложной задачей является разработка способа получения окиси скандия высокой чистоты, содержащей >99,99% Sc₂O₃. Исходная ОС-99 содержит примеси Si, Ca, Fe, Cu, Al, Ti, Zr, Th, Ba, Sr, Y, Yb, Gd, Sm.

И. Массонне [9] в обзоре методов препаративного получения чистой окиси скандия указывает, что получить чистую Sc₂O₃ (>99,99%) удастся только комбинацией различных методов разделения, используя в различной последовательности осаждение, ионный обмен и эфирнороданидную экстракцию.

Для изыскания радикального метода очистки ведутся исследования в следующих направлениях: выщелачивание примесей из твердой Sc₂O₃, переводение скандия в раствор и его селективное осаждение, сорбция примесей из раствора на ионитах, жидкостная экстракция с целью выведения либо примесей, либо основы. Предварительные результаты показывают, что каждый из испытываемых методов позволяет полностью отделить ряд примесей и частично — остальные.

Следует заметить, что при разработке новых вариантов технологии учитывается возможность попутного извлечения других редких металлов. Так, например, при иодатной очистке получается богатый ториево-циркониевый концентрат. При необходимости эти металлы могут быть разделены с получением чистых окислов. При реализации экстракционной схемы имеется реальная возможность концентрировать редкоземельные элементы, вымывая их из органической фазы крепкой HCl.

Выводы

Трудности технологии извлечения скандия из продуктов оловянного производства вызваны сложностью исходного сырья, близостью химических свойств Sc и примесей, отделение от которых достигается лишь во много стадий, низким исходным содержанием скандия, а также недостатками применяемого оксалатного осаждения, не обеспечивающего полноту выделения Sc и характеризующегося низкой степенью концентрирования и непригодностью к бедным продуктам.

Выполненные исследования привели к разработке эффективных методов отделения Sc от Th, Zr, Hf, Ti (иодатный способ) и от Ca и Mg (выщелачивание раствором NH_4Cl), а также к созданию селективного метода выделения Sc из различных видов сырья, заключающегося в экстракции Sc из кислых водных растворов алкилфосфорными кислотами. Экстракция с помощью АФК резко повысит общее извлечение Sc и вовлечет в сферу производства новые виды сырья, в частности, бедные шлаки ($<0,1\%$ Sc).

Поставлены исследования по получению 99,99%-ной окиси скандия, для чего испытываются различные методы разделения (селективное выщелачивание, осаждение, ионный обмен, жидкостная экстракция).

ЛИТЕРАТУРА

1. Щербина В. В. Особенности геохимии скандия. Геология месторождений редких элементов, вып. 8. Госгеолтехиздат, 1960.
2. Навтанович М. Л., Черняк А. С. Особенности иодатного осаждения тория и элементов подгруппы титана из растворов, содержащих скандий. «Журн. прикл. химии», т. 35, 1962, вып. 4.
3. Черняк А. С. Химическая селекция шеелита и кальцита в рудах с регенерацией реагентов. «Журн. прикл. химии», т. 32, 1959, вып. 10.
4. Навтанович М. Л., Черняк А. С., Юхнин Б. А. Промышленные способы очистки скандия от примесей. Доклад на Межвузовской конференции по методам разделения близких по свойствам редких элементов, 1960.
5. Скандий. Сборник переводов под ред. Л. Н. Комиссаровой. Изд. ин-та лит-ры, 1958.
6. Черняк А. С., Навтанович М. Л. К вопросу экстракционного извлечения металлов кислыми алкилфосфатами. «Журн. прикл. химии», т. 33, 1960, вып. 1.
7. Навтанович М. Л., Черняк А. С. Жидкостная экстракция металлов кислыми алкилфосфатами. Иргиредмет, Сборник научных трудов, вып. 9. Госгортехиздат, 1961.
8. Черняк А. С., Навтанович М. Л. Экстрагирование металлов алкилфосфорными кислотами, синтезированными из промышленных смесей спиртов. «Журн. прикл. химии», т. 34, 1961, вып. 4.
9. J. Massonne. Methoden zur präparativen Darstellung reinen Scandioxids. J. prakt. Ch., 14, 1961, № 4—6.

И. К. Скобеев, К. Д. Игнатьева, Л. И. Чечулина

ПЕРЕРАБОТКА УГЛИСТО-ГЛИНИСТОЙ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ

Руда окисленной зоны золоторудного месторождения Восточного Казахстана представлена белым жильным кварцем и глинистым и углистым веществом. В меньшем количестве присутствуют железистые и вторичные минералы смешанного состава. В руде содержится около 0,5% арсенопирита и пирита в виде редкой вкрапленности. Химический состав руды характеризуется следующими данными:

SiO_2 — 64,7%; Fe_2O_3 — 4,45%; Al_2O_3 — 19%;

As — 0,56%; S общ. — 0,15%; Au — 10,4 и Ag — 3,5 г/т.

Содержание углистого вещества достигает 9%.

Золото в руде находится в свободном дисперсном состоянии, очень тонкое (субмикроскопическое) и равномерно распределено в кварце. Равномерность распределения золота подтверждается фиксированием его по классам исходной руды, измельченной до —2 и —0,15 мм. Незначительное извлечение золота амальгамацией (2—6%) косвенно подтверждает дисперсное состояние золота в руде.

Лабораторные исследования по технологии переработки окисленной руды

Лабораторными исследованиями, проведенными для изыскания рациональной схемы переработки окисленной руды, было установлено, что основная часть золота быстро растворяется в цианистом растворе. Уже при цианировании в течение 3—4 ч в раствор переходит примерно 80% золота от содержания в исходной руде. С увеличением продолжительности цианирования до 24 ч извлечение золота в раствор возрастает до 88,3%. Однако в процессе дальнейшего цианирования в течение 72 ч даже при самом тонком измельчении извлечение золота в раствор остается на уровне 88% при содержании в хвостах 1,2—1,4 г/т.

Рациональным анализом установлено, что около 6% золота в руде связано с гидроокислами железа и при цианировании не растворяется. Примерно такое же количество золота (около 6%) сорбируется из цианистого раствора углистым веществом.

Установлено, что вредное действие углистого вещества на процесс цианирования можно устранить различными способами. Например, применение окислительного обжига руды с последующим цианированием огарка повышает извлечение золота до 92,3%. Однако обжиг всей массы руды является дорогим и не может быть рекомендован для переработки рассматриваемой руды.

того, опыты по непосредственному цианированию сырой руды в присутствии керосина (1,0—1,5 кг/т) показали, что керосин только действует на углистое вещество и сорбционная способность последнего по отношению к золотоцианистому комплексу заметно падает. Все же при цианировании в присутствии керосина не были

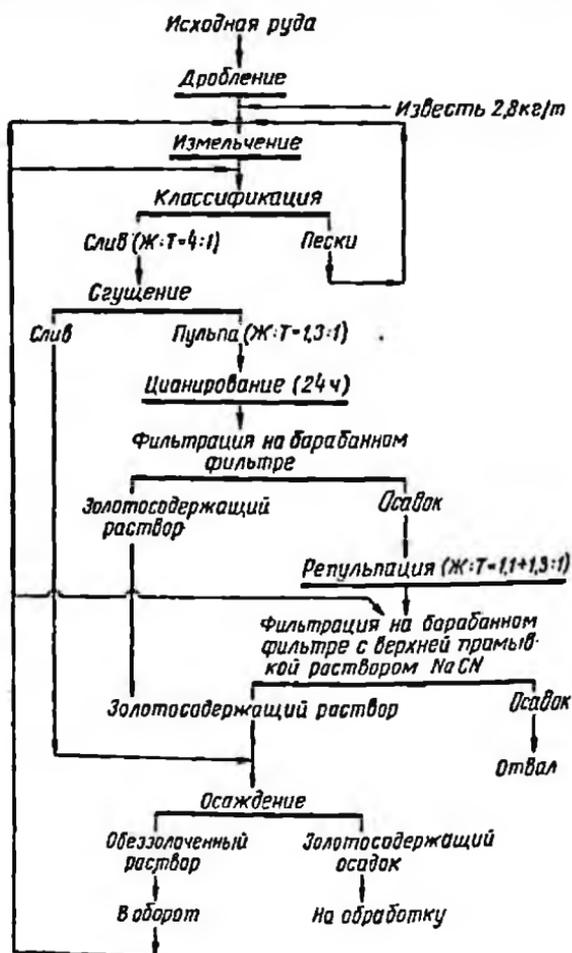


Рис. 1. Схема, рекомендованная лабораторными исследованиями для переработки окисленной руды

получены вполне устойчивые показатели по извлечению золота из руды.

Сравнительно высокие и устойчивые показатели по извлечению золота были получены при цианировании руды в два приема с промежуточным фильтрованием пульпы и распульповкой осадков в цианистом растворе. При цианировании окисленной руды

в два приема извлечение золота повышается до 95—96% по сравнению с 88% при цианировании в одну стадию. Однако и при одностадийном цианировании, но при условии двойной или усиленной промывки осадков цианистым раствором извлекается 92—93% золота от исходного содержания в руде. В процессе фильтрации и промывки осадков обеззолоченным цианистым раствором отмывается значительная часть золота, сорбированного углистым веществом.

В лабораторных условиях двойная промывка достигалась путем фильтрации цианистой пульпы в две стадии на барабанном фильтре с промежуточной распульповкой осадков в слабом цианистом растворе (0,05% NaCN). Аналогичные результаты по извлечению золота были получены и при фильтрации пульпы на рамном фильтре при условии длительной промывки осадков цианистым раствором в течение 120—150 мин.

На основании лабораторных исследований была рекомендована цианистая схема переработки углистой окисленной руды с применением фильтрации цианистой пульпы в две стадии (рис. 1).

Наиболее подходящим является следующий режим переработки руды: степень измельчения руды — 0,15 мм (80% — 0,074 мм); сливы классификации (Ж:Т=3÷4:1) сгущаются до Ж:Т=1,3:1 и перемешиваются с цианистым раствором в течение 24 ч; для отделения золотосодержащих растворов и отмывки сорбированного золота рекомендуется фильтрация пульпы в две стадии на барабанных фильтрах с промежуточной распульповкой осадков в слабом цианистом растворе (0,05% NaCN).

При переработке окисленной руды по указанной схеме получены следующие показатели: извлечение золота из руды 91,5%; содержание золота в хвостах цианирования — 0,8 г/т; расход цианида по NaCN — 0,47 кг/т и извести — 2,8 кг/т по CaO.

Промышленные испытания по переработке окисленной руды

Промышленными испытаниями необходимо было уточнить режим и основные показатели по переработке окисленной руды с учетом оборудования на небольшой обогатительной фабрике. Последняя в свое время предназначалась для переработки старых золотосодержащих эфельных отвалов и в последнее время бездействовала из-за отсутствия сырья.

Для проведения промышленных испытаний аппаратура фабрики была скомпонована для работы по схеме, представленной на рис. 2.

Цианирование проводилось во флотационных машинах при энергичном перемешивании и аэрации пульпы.

При проведении промышленных испытаний установлено, что в цикле измельчения руды в цианистом растворе извлекается значительная часть золота, причем извлечение золота зависит

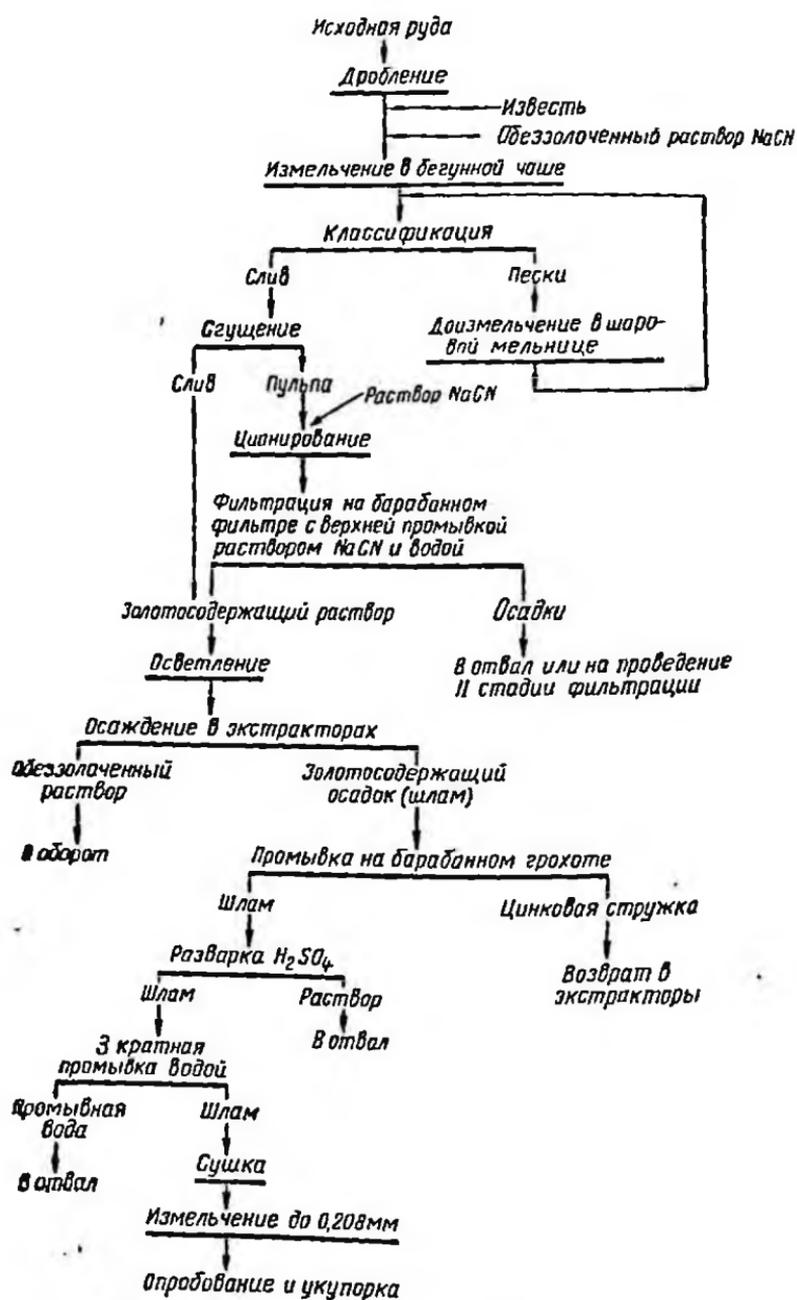


Рис. 2. Схема проведения промышленных испытаний

от концентрации цианистого раствора (рис. 3). При концентрации 0,06—0,07% по NaCN в цикле измельчения растворяется 65—68% золота от содержания в руде. При этом в процессе измельчения расходуется цианида 0,55—0,60 кг по NaCN и извести 2,8 кг по CaO на 1 т руды.

Степень растворения золота при цианировании пульпы во флотационной машине находится в сложной зависимости от концентрации цианида и продолжительности цианирования. Влияние этих факторов на растворение золота характеризуется кривыми, приве-

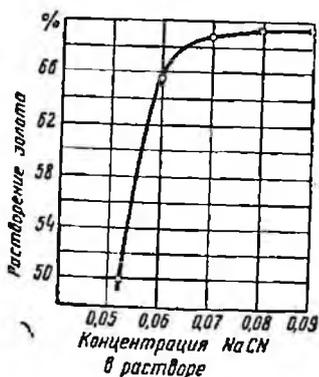


Рис. 3. Зависимость процента растворения золота в процессе измельчения от концентрации цианида в растворе

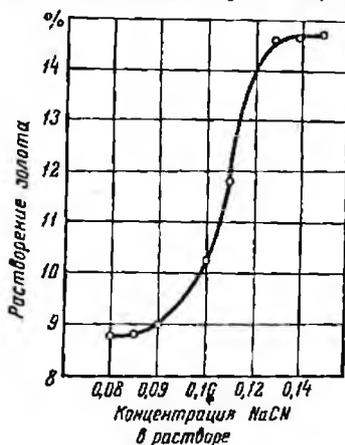


Рис. 4. Зависимость процента растворения золота при цианировании во флотационной машине от концентрации цианида в растворе

денными на рис. 4 и 5. Процент растворения золота возрастает при увеличении концентрации цианида до 0,13% по NaCN. Эту концентрацию цианида и следует считать наиболее подходящей для условий цианирования во флотационной машине.

Сложное влияние продолжительности цианирования на извлечение золота в раствор (рис. 5) объясняется наложением двух факторов. С увеличением продолжительности цианирования растет и растворение золота. Однако наряду с этим значительное развитие получает процесс адсорбции золотоцианистого комплекса углистым веществом, содержащимся в руде. Наложение этих факторов и обуславливает появление максимума на кривой растворения.

По данным опытов, оптимальной следует считать продолжительность цианирования во флотационной машине в течение 1,5 ч. При концентрации раствора 0,12—0,13% NaCN и при цианировании в течение 1,5 ч в раствор извлекается примерно 15% золота от содержания в руде.

В промышленных условиях вследствие недостаточной фильтрующей площади цианистая пульпа фильтровалась на барабанном фильтре в одну стадию.

При указанных условиях цианирования были получены следующие показатели по извлечению золота и расходу реагентов: извлечение золота из руды 80,9%; содержание золота в хвостах 1,3 г/т в том числе 1,1—1,2 г/т нерастворенное и адсорбированное и 0,1—0,2 г/т золото, растворенное, но не отмываемое, расход цианида 1,18 кг/т по NaCN и извести 2,8 кг/т по CaO.

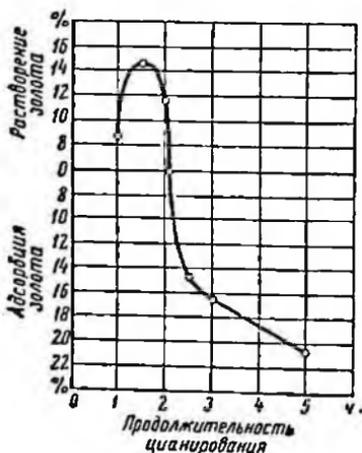


Рис. 5. Зависимость растворения и адсорбции золота от продолжительности цианирования во флотационной машине

Эти данные подтверждают приведенные результаты лабораторных испытаний по отмывке цианистым раствором золота, адсорбированного углистым веществом. При этом хотя и не достигается полной отмывки адсорбированного золота, но часть его, не-

Дальнейшие испытания показали, что в промышленных условиях цианирования введение керосина в пульпу в количествах от 0,5 до 2 кг/т практически не устраняет адсорбцию золотоцианистого комплекса углистым веществом руды. При этом было установлено, что потери золота с хвостами цианирования можно снизить путем отмывки адсорбированного золота при репульсации осадков первой фильтрации в слабом цианистом растворе с последующей второй фильтрацией (см. таблицу).

Таблица

Извлечение растворенного и адсорбированного золота при репульсации осадков и второй фильтрации

Продукты фильтрации	Ж : Т при распулловке осадков первой фильтрации		
	водой	цианистым раствором	
		1,5 : 1	1,5 : 1
Содержание золота, г/т:			
в осадках первой фильтрации			
в осадках второй фильтрации	1,4	1,4	1,4
Извлечено золота при второй фильтрации, г/т	1,2	1,0	1,0
твердого	0,2	0,4	0,39
в том числе:			
растворенного	0,2	0,2	0,2
адсорбированного	Нет	0,2	0,19

сомненно, извлекается в раствор, что снижает потери золота с хвостами цианирования. Это обуславливает целесообразность применения второй стадии фильтрации при цианировании руды, содержащей углистое вещество.

На основании лабораторных и промышленных испытаний для переработки окисленной руды, была рекомендована приведенная на рис. 2 схема, которая должна быть дополнена второй стадией фильтрации. Схема составлена с учетом технологических особенностей руды и оборудования, не используемого на старой фабрике. Так как запасы окисленных руд недостаточны для строительства новой фабрики, их можно переработать по схеме на частично реконструированной старой фабрике.

А. С. Бессонова, В. П. Румянцева, А. В. Шаронова

О ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ В АРГИЛЛИТАХ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Для изучения термического поведения аргиллитов и степени перехода кремнезема в щелочной раствор в зависимости от условий обжига и гидрохимической обработки огарков были проведены исследования четырех разновидностей пород месторождений Восточной Сибири.

Химический состав проб приведен в табл. 1, их минералогическая характеристика — в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав исследованных проб аргиллитов

Пробы	Содержание, %									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	CaO	S	K ₂ O	п. п. п.
1	46,50	36,00	0,69	0,41	0,66	0,39	0,53	—	0,67	13,5
2	55,16	28,15	1,6	0,53	0,06	0,02	0,15	—	0,13	11,06
3	46,28	34,59	1,34	0,32	0,63	—	0,31	—	—	13,0
4	47,8	32,47	2,52	0,69	0,5	0,02	0,35	0,3	0,08	13,3

Таблица 2

Содержание основных породообразующих минералов и свободного кварца в отдельных пробах аргиллитов

Пробы	Основной породообразующий минерал	Содержание, %	
		породообразующего минерала	кварца
1	Галлуазит + каолинит	95—96	1—3
2		76—78	До 18,5
3	Каолинит	94—96	3—5
4		86—90	8—10

Минералогическим анализом установлено, что содержание основных породообразующих минералов, т. е. каолинита и галлуазита, колеблется в исследованных пробах от 76—78 до 94—96%.

Окись алюминия распределена главным образом между каолинитом и галлуазитом. Основная часть кремнезема входит в состав этих же минералов и от 1 до 18% в состав полевого шпата и кварца.

В качестве примесей отмечены магнетит, пирит, кварц, полевые шпаты, гидроокислы железа, изредка железосодержащая слюда и незначительное количество углистых веществ.

На термограммах аргиллитов (рис. 1—4) отмечено три температурных эффекта, характерных для каолинита.

На кривой нагревания аргиллита пробы 1 (рис. 1) наблюдается еще один эффект — эндотермический — при температуре 130°С, отвечающий удалению двух молекул воды из решетки галлуазита.

Рентгеноструктурный анализ характеризует исходные аргиллиты как механическую смесь каолинита и кварца (рис. 5).

В целом данные термографического, рентгеноструктурного и минералогического исследований, а также химический состав проб позволяют судить об относительной однородности состава аргиллитов исследованных разновидностей.

Термическое поведение аргиллитов

Изучение термического поведения аргиллитов с целью выбора оптимальных условий обжига, обеспечивающих наиболее полное их обескремнивание при последующей щелочной обработке огарков, было проведено в условиях последовательно возрастающих температур в интервале 600—1200°С на пробах, состав которых указан в табл. 1.

Продукты обжига обрабатывались 16%-ным раствором едкого натра в течение 30 мин при температуре 98°С.

В результате проведенных опытов установлено, что оптимальной температурой обжига следует считать 1000—1050°С.

Термическая обработка аргиллитов при указанной температуре обеспечивает в ходе последующего выщелачивания огарков наиболее полное обескремнивание при минимальных потерях глинозема.

На рентгенограммах огарков, полученных при температурах ниже 650°С, отмечены лишь линии кварца. Линий каолинита или продуктов его превращений не обнаружено. При указанной температуре происходят изменения в молекуле каолинита, в результате которых либо исчезает закономерное расположение атомов в его кристаллической решетке, либо кристаллы вновь образовавшегося соединения весьма дисперсны. В образцах, полученных при 1000°С, кроме кварца, обнаружена фаза, близкая $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рис. 5).

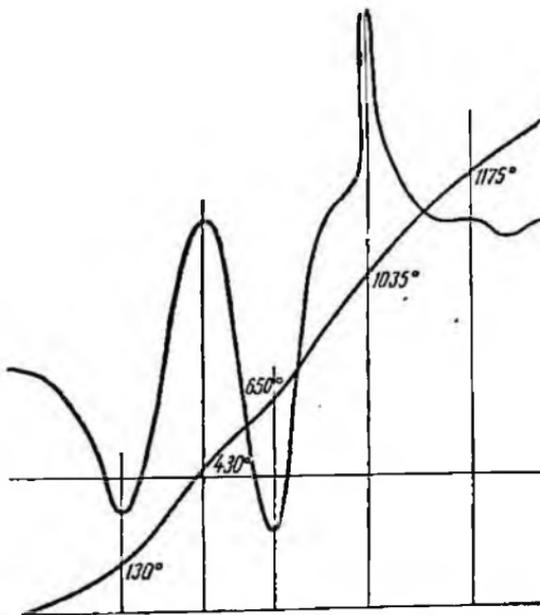


Рис. 1. Кривая нагревания пробы 1

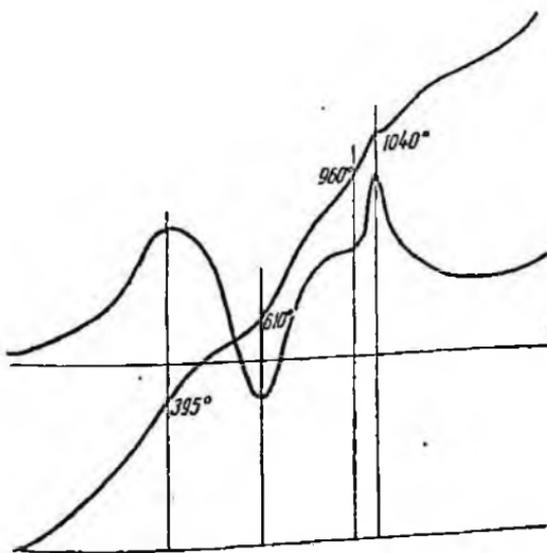


Рис. 2. Кривая нагревания пробы 2

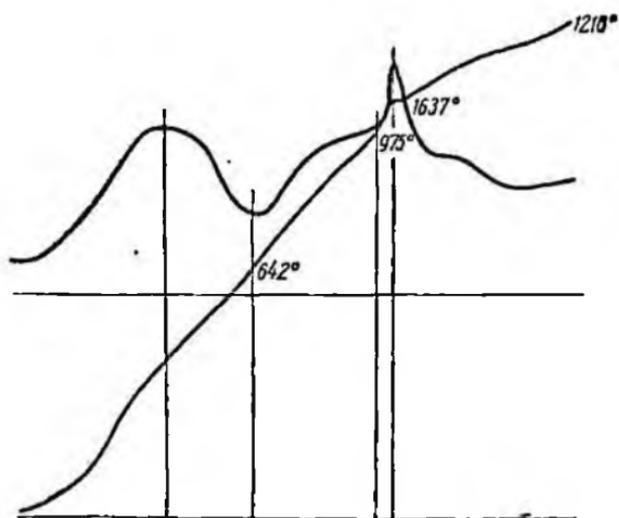


Рис. 3. Кривая нагревания пробы 3

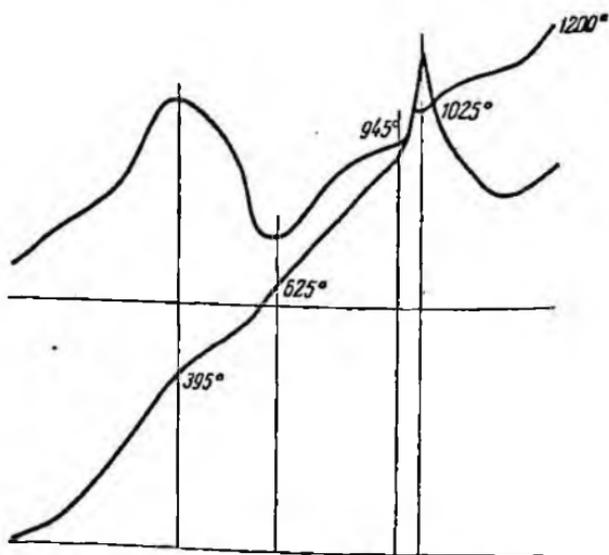


Рис. 4. Кривая нагревания пробы 4

Рентгенограммы концентратов химического обогащения тех же образцов сходны с рентгенограммами огарков, но линии кварца на

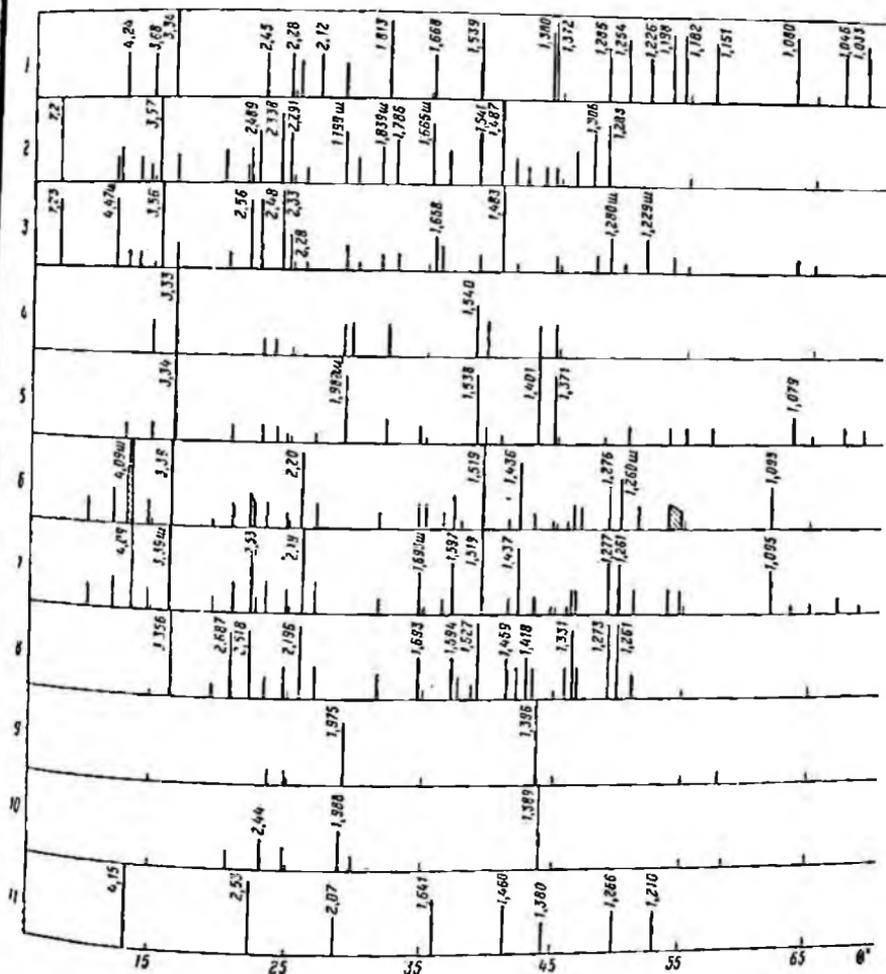


Рис. 5. Штрихрентгенограммы исходного аргиллита, продуктов его термо-гидрохимической обработки и эталонов:

- 1 — кварц; 2 — каолинит; 3 — исходный аргиллит; 4 — огарок $\frac{3}{1000}$; 5 — концентрат огарка $\frac{3}{1000}$;
- 6 — огарок $\frac{3}{1200}$; 7 — концентрат огарка $\frac{3}{1200}$; 8 — муллит; 9 — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ низкотемпературный; 10 — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ высокотемпературный, 11 — β -кристобаллит.

Примечание. Для более интенсивных линий указаны $\frac{d}{n}$, Ш — широкая линия

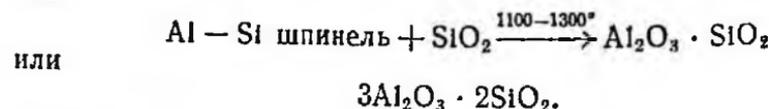
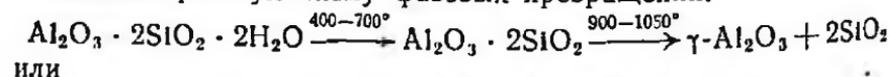
них более четкие и интенсивные. При нагревании аргиллитов до 1200°C на рентгенограммах огарков и концентратов обнаружены линии кварца, муллита и β -кристобаллита.

Таким образом, все температурные превращения аргиллитов в интервале 650—1200°С аналогичны превращениям, характерным для чистого каолинита. Свободный кварц при термогидрохимической обработке ведет себя как химически инертное соединение.

Термическое поведение каолинита является предметом исследований со времени Ле-Шателье, высказавшем впервые в 1887 г. основные положения об изменениях, которые претерпевает каолинит в процессе его нагрева [1]. Все исследователи сходятся во мнении, что каолинит при нагревании претерпевает три стадии структурных изменений. До 100°С происходит удаление адсорбированных и расположенных между слоями кристаллической решетки молекул воды, что приводит к повышению степени кристалличности, выражающейся в увеличении плотности каолинита. Основная часть структурной воды теряется каолинитом до 590°С, а галлуазитом — до 525°С, что сопровождается уменьшением плотности минералов и образованием аморфной структуры. При нагревании выше 600°С происходит резкое повышение плотности, и при 980°С на термодифференциальных кривых появляется пик экзотермической реакции образования нового соединения.

Единой точки зрения на характер превращений, происходящих при обжиге каолинита при температуре выше 600°С, до сих пор нет.

Анализ имеющихся данных по вопросу изменения каолинита в процессе нагрева [1—11] и результаты исследования термического поведения аргиллитов позволяют представить следующую наиболее вероятную схему фазовых превращений:



Для термогидрохимического обогащения аргиллитов наибольший интерес представляет экзотермический эффект при 950—1050°С, так как в этом температурном интервале кремнезем становится наиболее активным по отношению к щелочам и значительная часть его сравнительно легко может быть переведена в раствор.

Согласно теории Бриндли и Накахира [1], при 925°С появляется новая кубическая фаза, представляющая собой алюмокремниевую шпинель с катионными вакансиями. При 980°С четкость линий кубической фазы улучшается, а при 1050°С становится линий слабее. Образование кубической фазы, согласно этой теории, происходит по уравнению



а структура ее подобна структуре $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Выделяющийся при образовании кубической фазы кремнезем фиксируется, как и кристобаллит, при 1050°С.

В интервале 1050—1100°С происходит экзотермическое превращение фазы со структурой типа шпинели в муллит с дальнейшим выделением свободного кремнезема. Растворимость кремнезема, входящего в состав обожженных при 1100°С аргиллитов, имеет максимальное значение. Однако в этом случае резко возрастает (до 15—17%) и растворимость окиси алюминия.

Результаты расчета энергии, высвобождаемой при экзотермической реакции [9], подтверждают данные Бриндли и Накахира об образовании при 950—1050°С алюмокремниевой шпинели.

Хорошо согласуются с этой теорией и данные института — по растворимости кремнезема в едком натре. При гидрохимической обработке аргиллита, обожженного при 950—1050°С, в раствор переходит около 75% окиси кремния, т. е. примерно весь кремнезем, входящий в состав шпинели. «Свободная» же окись кремния, выделяющаяся при указанной температуре, составляет примерно 25% общего ее количества и является, видимо, как и кварц, инертной по отношению к щелочам.

Гидрохимическая обработка огарков

Для изучения влияния условий выщелачивания на растворимость кремнезема продукты обжига аргиллитов подвергали обработке растворами едкого натра различной концентрации при различной температуре и отношении в них Ж:Т.

Для выщелачивания использовался стеклянный сосуд, помещаемый на время опыта в водяной термостат ТС-15. Перемешивание пульпы производилось с постоянной скоростью около 120 об/мин.

Полученный после фильтрации твердый остаток промывали на воронке горячей водой, высушивали до постоянного веса и анализировали на содержание в нем Al_2O_3 , SiO_2 и Na_2O .

Опыты показали (рис. 6), что содержание в исходном растворе каустической щелочи оказывает существенное влияние на степень перехода кремнезема и окиси алюминия в растворимую форму. Так, при увеличении концентрации растворов от 37 до

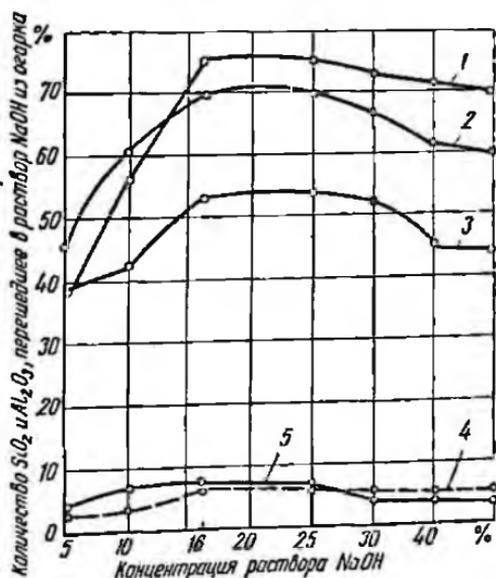


Рис. 6. Растворимость SiO_2 и Al_2O_3 в зависимости от концентрации раствора едкого натра:

1 — SiO_2 проба 3; 2 — SiO_2 проба 4; 3 — SiO_2 проба 2;
4 — Al_2O_3 проба 2; 5 — Al_2O_3 проба 4

150 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$ количество перешедшего в раствор кремнезема из огарков пробы 3 возрастает с 38,6 до 75%, т. е. почти в два раза; из огарков пробы 4 с 45 до 69,4% и из огарков пробы 2 с 39 до 53,4%.

Изменение концентрации каустической щелочи от 150 до 240 г/л почти не сказывается на растворимости кремнезема. При использовании растворов этих концентраций имеет место минимальный

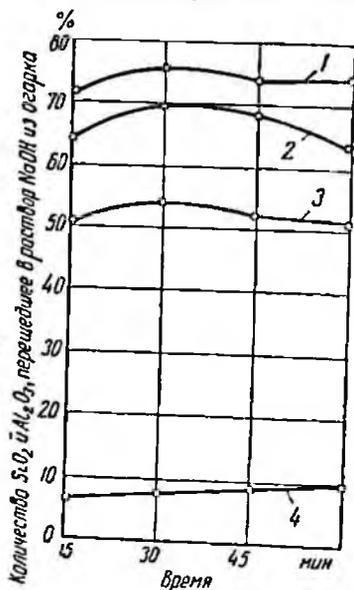


Рис. 7. Растворимость SiO_2 и Al_2O_3 в щелочных растворах в зависимости от продолжительности выщелачивания:

1 — SiO_2 , проба 3; 2 — SiO_2 , проба 3;
3 — SiO_2 , проба 4; 4 — Al_2O_3 , проба 4

выход концентрата химического обогащения, наиболее низкое содержание в нем связанной щелочи и кремнезема, т. е. в этих условиях происходит наиболее полное обескремнивание термически обработанных аргиллитов.

Дальнейшее увеличение концентрации исходных растворов приводит к постепенному увеличению выхода концентрата и повышению содержания в нем связанной щелочи, т. е. к снижению степени обескремнивания всех изученных разновидностей аргиллитов. Снижение количества кремнезема, переведенного в раствор при концентрации 300—430 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{ку}}$, происходит вследствие того, что создаются благоприятные условия для реакции взаимодействия алюминатов и силикатов натрия с образованием малорастворимых алюмосиликатов натрия [12].

Опытами по изучению кинетики взаимодействия кремнийсодержащих минералов аргиллитов (каолинита и галлуазита) установлено, что в первые 15 мин выщелачивания в раствор переходит 71,4% кремнезема, в последующие 15 мин растворится еще около 4,5% (рис. 7). При дальнейшем увеличении продолжительности выщелачивания до 45—60 мин содержание кремнезема в растворе начинает уменьшаться вследствие возрастающей роли вторичных реакций, связанных с образованием малорастворимого алюмосиликата натрия.

Повышение температуры выщелачивания от комнатной до 98—100°С благоприятствует процессу обескремнивания аргиллитов (рис. 8). Наиболее высокое содержание в концентрате окиси алюминия при лучших показателях по обескремниванию получены при температуре выщелачивания около 100°С.

Увеличение отношения Ж:Т при выщелачивании также приводит к повышению растворимости кремнезема, причем лучшие ре-

зультаты получены при отношении Na_2O раствора к SiO_2 огарка равном 2,5:1.

При гидрохимической обработке огарков всех исследуемых разновидностей аргиллитов в оптимальных условиях, т. е. концентрации растворов 150—200 г/л $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кв}}$, продолжительности выщелачивания 30 мин, отношении $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=2,5:1$, температуре растворов около 100°C наиболее полное обескремнивание, составляющее 76,2%, получено для пробы 3, содержащей до 96% каолинита. Худшие показатели получены при обогащении пробы 2, отличающейся пониженным содержанием водных алюмосиликатов и повышенным содержанием кварца и полевых шпатов.

В результате проведенного исследования установлено, что степень обескремнивания аргиллитов при их термогидрохимической обработке зависит в первую очередь от минералогического состава пород.

Термогидрохимическое обогащение может быть рекомендовано только в том случае, когда основное количество кремнезема породы входит в состав водных алюмосиликатов — каолинита или галлуазита.

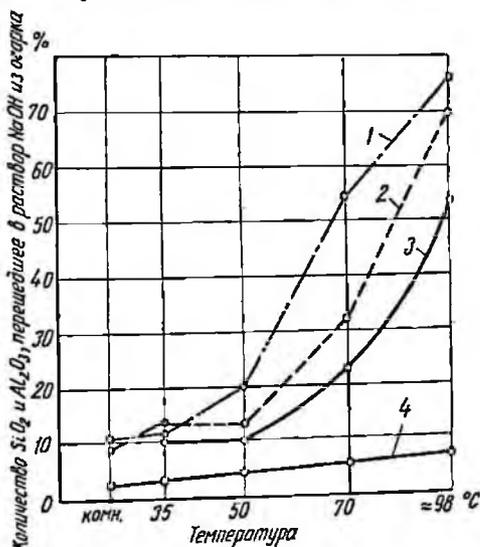


Рис. 8. Растворимость SiO_2 и Al_2O_3 в щелочных растворах в зависимости от температуры выщелачивания:

1 — SiO_2 проба 3; 2 — SiO_2 проба 4; 3 — SiO_2 проба 2; 4 — Al_2O_3 проба 3

ЛИТЕРАТУРА

1. Brindley G. W., Nakahira M. The kaolinite mullite reaction series J. amer. Ceram. Soc., 1959, 42, N 7.
2. Швецов Б. С., Геворкян Х. О. Изменения, претерпеваемые каолинитом при нагревании. «Промышленные стройматериалы», 1941, № 1.
3. Августиник А. Ф. Физическая химия силикатов. Госхимиздат, 1947.
4. Гинсберг А. С., Никогосян Х. С., Читаев А. В. Об изменениях каолинита при нагревании. Тр. института прикл. минералогии, вып. 22, Научно-техн. отдел ВСНХ, 1926.
5. Гинсберг А. С., Никогосян Х. С. Об изменениях в аллофанидных глинах при нагревании. Тр. минералогического музея АН СССР, 1930, вып. 4.
6. Августиник А. И., Мчедлов-Петросян О. П. К термодинамике муллитобразования. «Журн. прикл. химии», 1952, № 2.
7. Будников П. П., Гинстлянг А. М. Реакция в смесях твердых веществ. Госстройиздат, 1961.

8. West Richard R. High temperature reactions in kaolin type clays Amer. Ceram. Soc. Bull, 1957, 36, № 2.

9. Freund F. Die Deutung der exothermen Reaktion des kaolinites als Reaktion des aktiven zustands. Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1960, 37, № 5.

10. Bolgin Ovidin, Dumitrescu Aurelia. Contribution a l'etude thermique des minéraux des roches. Rev. métallurgie (Romin), 1957, 2, 145--157. Р. Ж. Хим, 1959, 48749.

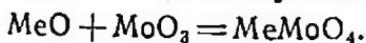
11. De Keyser W. L. Le Comportement thermique du Kaolin et des matériaux argileux Silicates industr, 1959, 24, № 3. Р. Ж. Хим., 1960, 5788.

12. Бернштейн В. А., Маденок Е. А. Особенности взаимодействия каолинита со щелочью в растворе. Тр. ВАМИ, 1960, № 44.

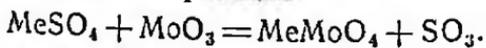
Б. М. Рейнгольд, В. Н. Смагунов

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ МОЛИБДАТОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТРЕХОКИСИ МОЛИБДЕНА С ОКИСЛАМИ, КАРБОНАТАМИ И СУЛЬФАТАМИ

Окислительный обжиг молибденовых концентратов кроме основной реакции окисления молибденита в трехокись молибдена сопровождается побочными реакциями. Находящиеся в концентрате сульфиды тяжелых металлов превращаются преимущественно в окислы и сульфаты. Окислы металлов, взаимодействуя с трехокисью молибдена, образуют соответствующие молибдаты [1].

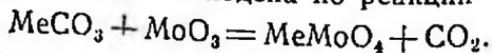


Некоторые из образующихся сульфатов, например двухвалентного железа и меди, при температурах обжига (550—650°С) в значительной степени диссоциируют, а сульфаты свинца, цинка, магния, кальция и трехвалентного железа в этих условиях не разлагаются и могут присутствовать в огарках [2]. Сульфаты, взаимодействуя с трехокисью молибдена в твердой фазе, могут образовывать молибдаты по реакции



Как правило, молибденовые концентраты содержат карбонаты кальция и магния. Карбонат магния в условиях обжига молибденовых концентратов, начиная с 500°С, в значительной мере диссоциирует, карбонат кальция начинает энергично разлагаться при более высоких температурах (800—850°С) и в основном остается в огарках [3].

Образующиеся при диссоциации карбонатов окислы взаимодействуют с трехокисью молибдена с получением соответствующих молибдатов. Возможно также и непосредственное взаимодействие карбонатов с трехокисью молибдена по реакции



Указанные реакции имеют большое значение при обжиге упорных некондиционных молибденитовых концентратов, которые

в значительных количествах могут содержать примеси карбонатов кальция, магния и сульфидов тяжелых металлов. Образующиеся в процессе обжига труднорастворимые молибдаты значительно снижают извлечение молибдена и обуславливают повышенный расход соды при выщелачивании. Поэтому изучение условий образования молибдатов представляет значительный интерес.

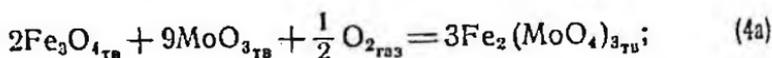
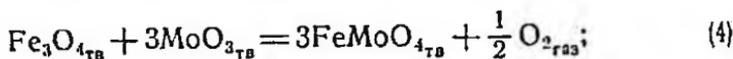
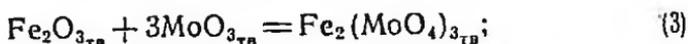
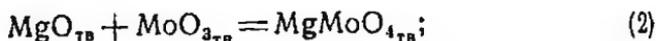
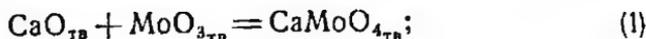
Этому вопросу посвящен ряд работ. Изучению подвергались реакции взаимодействия окислов металлов с трехокисью молибдена и реакция взаимодействия карбоната кальция с трехокисью молибдена в твердом состоянии [4, 5, 6]. Наиболее детальное изучение реакций образования молибдатов кальция, железа, меди и цинка при взаимодействии соответствующих окислов с трехокисью молибдена проведено А. Н. Зеликманом и Л. В. Беляевской [4], которые применили методы термического анализа, рентгенографического изучения и сравнения химических свойств исходных смесей окислов и продуктов нагревания. Они установили, что молибдат кальция образуется при взаимодействии CaO с MoO_3 при температурах выше 400°C , молибдат меди образуется при взаимодействии CuO с MoO_3 в интервале $300\text{--}820^\circ\text{C}$, молибдат двухвалентного железа FeMoO_4 при взаимодействии FeO с MoO_3 в интервале температур $300\text{--}850^\circ\text{C}$. По данным этих же авторов, в пределах $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ химических взаимодействий в смеси Fe_2O_3 с MoO_3 не происходит.

А. Н. Зеликман [16] также изучил взаимодействие MoO_3 с карбонатом кальция, окисью свинца и сульфатом меди. Образование молибдата кальция из смеси $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ происходит при $500\text{--}685^\circ\text{C}$, образование молибдата свинца из смеси $\text{PbO} + \text{MoO}_3$ протекает при $500\text{--}600^\circ\text{C}$, а образование молибдата меди из смеси $\text{MoO}_3 + \text{CuSO}_4$ протекает при 600°C .

Рентгенографическое исследование реакций взаимодействия твердых окислов железа и трехокси молибдена провел Ю. Д. Козманов [6], который установил, что при нагревании смеси FeO и MoO_3 образуется FeMoO_4 (фаза Бреннера) и MoO_2 (возможно, двойной железо-молибденовый окисел со структурой MoO_2). Сохранение MoO_2 уменьшается с возрастанием температуры. При прокаливании смеси Fe_2O_3 с трехокисью молибдена образуется соединение с новой кристаллической структурой, которое было названо Y -фазой. Химический состав Y -фазы установить не удалось, но предполагается, что она является двойным железо-молибденовым окислом, аналогичным Fe_2WO_6 .

Приведенные данные показывают, что еще не исследованы многие реакции взаимодействия сульфатов и карбонатов (кроме CaCO_3 и CuSO_4) с трехокисью молибдена. Не изучена также реакция образования молибдата магния. Помимо этого имеются расхождения во взаимодействии Fe_2O_3 с MoO_3 . Задачей настоящего исследования является получение дополнительных данных об образовании молибдатов при взаимодействии окислов, карбонатов и сульфатов ряда металлов с трехокисью молибдена. Поэтому

были изучены реакции взаимодействия окиси кальция, окиси магния, окиси железа, магнетита, окиси свинца, карбонатов магния и кальция и сульфатов свинца и кальция с трехокисью молибдена. Можно предположить, что при нагревании смесей указанных веществ с трехокисью молибдена протекают следующие реакции:



Для выяснения возможности протекания указанных реакций были проведены термодинамические расчеты. Рассчитывались изменения изобарно-изотермического потенциала ΔZ_T и условные константы равновесия реакций для температур 25, 600 и 750°С. Изменение изобарного потенциала реакций находилось по развернутому интегральному уравнению [7]:

$$\Delta Z_T = \left(\Delta H_{298} - \int_0^{298} \Delta C_p dT \right) + \int_0^T \Delta C_p dT - \\ - T \left(\Delta S_{298} - \int_0^{298} \frac{\Delta C_p}{T} dT \right) - T \int_0^T \frac{\Delta C_p}{T} dT.$$

Необходимые для расчетов стандартные значения теплот образования, энтропий и температурные коэффициенты, входящие в уравнение теплоемкости, взяты из литературы [8, 9]. Следует отметить, что для ряда молибдатов некоторые термодинамические данные отсутствуют. Для их определения были использованы методы приближенных вычислений. Так, например, значение ΔH_{298} для CaMoO_4 , равное -345 ккал/моль, найдено по правилу логарифмики А. Н. Капустинского [15], значения ΔS_{298} для MgMoO_4 .

CaMoO_4 и $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, равные соответственно 30,6; 32,3 и 89,8 энтр. ед., найдены суммированием энтропий катионов по данным Кубашевского [7] и энтропии аниона MoO_4^{2-} , которая найдена из известных значений энтропий для молибдатов. Уравнения температурной зависимости теплоемкостей молибдатов ΔC_p получены суммированием соответствующих уравнений для атомов, входящих в состав данного соединения. В пределах данных температур участвующие в реакциях окислы, карбонаты, сульфаты и молибдаты не претерпевают изменения агрегатного состояния, а теплоты полиморфных превращений учтены в расчетах.

В случаях отсутствия температурной зависимости теплоемкости участвующих в реакции веществ (взаимодействие магнетита с MoO_3) изменение изобарного потенциала подсчитывалось по приближенному уравнению

$$\Delta Z_T = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298}.$$

Константы равновесия реакций в зависимости от температуры вычислены по формуле

$$\lg K = \frac{-\Delta Z_T}{4,573T}.$$

Результаты термодинамических расчетов графически представлены на рис. 1 и сведены в таблицу, в которой реакции расположены в порядке убывания изменения термодинамического потенциала.

Из приведенных данных следует, что термодинамически маловероятными являются реакции взаимодействия окиси железа, магнетита и сульфата кальция с трехокисью молибдена.

Методика исследования

Изучение реакций взаимодействия окислов, сульфатов и карбонатов с трехокисью молибдена проводилось с использованием рентгеновских съемок при высоких температурах, снятием термограмм на пирометре Курнакова и методом сравнения химических свойств исходных и конечных продуктов нагревания.

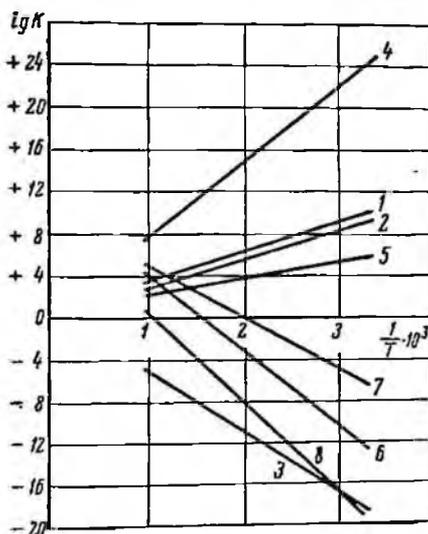


Рис. 1. Зависимость расчетных значений $\lg K$ от температуры для реакций образования молибдатов:

- 1 — $\text{CaO} + \text{MoO}_3 = \text{CaMoO}_4$; 2 — $\text{FeO} + \text{MoO}_3 = \text{FeMoO}_4$; 3 — $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{MoO}_3 = \text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$; 4 — $\text{PbO} + \text{MoO}_3 = \text{PbMoO}_4$; 5 — $\text{MgO} + \text{MoO}_3 = \text{MgMoO}_4$; 6 — $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3 = \text{CaMoO}_4 + \text{CO}_2$; 7 — $\text{MgCO}_3 + \text{MoO}_3 = \text{MgMoO}_4 + \text{CO}_2$; 8 — $\text{PbSO}_4 + \text{MoO}_3 = \text{PbMoO}_4 + \text{SO}_2$.

Результаты термодинамических расчетов

Реакции	T = 298° K		T = 873° K		T = 1023° K	
	ΔZ ккал/моль	K	ΔZ ккал/моль	K	ΔZ ккал/моль	K
$PbO_{тв} + MoO_{3тв} = PbMoO_{4тв}$	-34,18	$1,585 \cdot 10^{23}$	-31,773	$5,495 \cdot 10^8$	-34,810	$2,818 \cdot 10^7$
$MgCO_{3тв} + MoO_{3тв} = MgMoO_4_{тв} + CO_{2гас}$	+8,35	$7,214 \cdot 10^{-7}$	-17,015	$1,90 \cdot 10^4$	-24,784	$1,95 \cdot 10^5$
$CaO_{тв} + MoO_{3тв} = CaMoO_4_{тв}$	-14,02	$1,995 \cdot 10^{10}$	-15,18	$5,248 \cdot 10^3$	-15,46	$2,138 \cdot 10^3$
$CaCO_{3тв} + MoO_{3тв} = CaMoO_4_{тв} + CO_{2гас}$	+17,04	$3,162 \cdot 10^{13}$	-13,918	$3,02 \cdot 10^3$	-20,50	$2,512 \cdot 10^4$
$FeO_{тв} + MoO_{3тв} = FeMoO_4_{тв}$	-13,27	$5,0 \cdot 10^{11}$	-12,576	$1,38 \cdot 10^3$	-12,323	$4,36 \cdot 10^2$
$MgO_{тв} + MoO_{3тв} = MgMoO_4_{тв}$	-8,22	$1,122 \cdot 10^{11}$	-10,332	$3,8 \cdot 10^2$	-10,777	$1,950 \cdot 10^2$
$PbSO_{4тв} + MoO_{3тв} = PbMoO_4_{тв} + SO_{2гас}$	+25,85	$8,913 \cdot 10^{-20}$	+1,216	$4,966 \cdot 10^{-1}$	-4,288	0,841
$Fe_3O_4_{тв} + 3MoO_3_{тв} = 3FeMoO_4_{тв} + \frac{1}{2} O_{2гас}$	+26,30	$5,01 \cdot 10^{-20}$	+6,90	$1,82 \cdot 10^{-2}$	+1,60	$4,57 \cdot 10^{-1}$
$Fe_2O_3_{тв} + 3MoO_3_{тв} = Fe_3(MoO_4)_3_{тв}$	+25,54	$1,995 \cdot 10^{-10}$	+22,68	$1,995 \cdot 10^{-6}$	+22,553	$6,607 \cdot 10^{-5}$
$3Fe_3O_4_{тв} + 9MoO_3_{тв} + \frac{1}{2} O_{2гас} = 3Fe_3(MoO_4)_3_{тв}$	+31,89	$6,31 \cdot 10^{-24}$	+28,00	$8,92 \cdot 10^{-8}$	+27,00	$1,62 \cdot 10^{-9}$
$CaSO_4_{тв} + MoO_3_{тв} = CaMoO_4_{тв} + SO_{2гас}$	+68,57	$3,98 \cdot 10^{-81}$	+42,031	$3,162 \cdot 10^{-11}$	+35,704	$2,4 \cdot 10^{-5}$

Основным отличием примененных в исследовании рентгеновских съемок от использованных в работах [4, 6, 16] являлась возможность непосредственного наблюдения за ходом фазовых превращений при изменении температуры образца. Для этого был использован дифрактометр УРС-50И с высокотемпературной приставкой [17], позволяющей проводить съемку дифрактограмм при температурах до 900°C .

Все исследования на высокотемпературной приставке проводились на плоских образцах. Исходные смеси, взятые в стехиометрическом соотношении, тщательно перемешивались и измельчались в агатовой ступке. Порошок смеси крупностью $0,052\text{ мм}$ насыпался на плоскую поверхность керамического держателя, тщательно разравнивался и уплотнялся. При этом следили, чтобы вся поверхность керамики была покрыта исследуемым материалом.

Для проведения экспериментов использовалась трехокись молибдена, полученная при прокаливании химически чистого молибденовокислого аммония при $450\text{--}500^{\circ}\text{C}$. В качестве карбоната кальция был применен исландский шпат, а карбоната магния — магнезит.

Из других участвующих в реакциях компонентов были применены магнетит Кусинского месторождения и химически чистые реактивы: окись кальция, окись железа, окись магния, окись свинца, сернистый кальций и сернистый свинец.

Контроль температур осуществлялся двумя хромель-алюмелевыми термопарами. Горячий спай одной из термопар помещался в плоскости образца и измерял температуру газовой фазы у его поверхности. Горячий спай другой термопары был расположен внутри керамического держателя на глубине средней части образца на расстоянии 1 мм от его поверхности. Расхождения в показаниях термопар при высоких температурах (800°C и выше) не превышали 20°C . Регулирование температуры производилось автотрансформатором ЛАТР-2.

Съемка дифрактограмм проводилась при температурах 20, 200, 400, 600 и 700°C . Скорость нагрева во всех случаях составляла $5\text{--}10\text{ град/мин}$. Перед снятием дифрактограмм смесь выдерживалась при заданной температуре $20\text{--}25\text{ мин}$. В отдельных опытах дифрактограммы конечных продуктов снимались также и после охлаждения. В ряде случаев для уточнения механизма взаимодействия проводился равномерный нагрев образца со скоростью $1\text{--}2\text{ град/мин}$ с периодическими съемками дифрактограмм. Использовали Co K -излучение (нефильтрованное). Дифрактограммы снимались в интервале брегговских углов $\Theta = 13\text{--}35^{\circ}$.

Расчет дифрактограмм проводился при помощи линеек, на которых нанесены шкалы значений $\frac{d}{n}$ для данного излучения и масштаба записи. Ошибка в определениях $\frac{d}{n}$ для углов $\Theta > 15^{\circ}$ в данном случае не превышала $0,005\text{--}0,008\text{ кХ}$.

Дифрактограммы продуктов нагревания сравнивались с соответствующими дифрактограммами молибдатов, имеющимися в справочной литературе [10, 11]. Для целого ряда молибдатов такие данные отсутствуют, поэтому были сняты дифрактограммы соответствующих молибдатов, полученных по обычным методикам. Так, например, молибдат кальция был осажден из слабощелочного раствора молибдата натрия хлористым кальцием, молибдат свинца — из раствора молибдата натрия ацетатом свинца при кипячении по методике, принятой в количественном анализе [13]. Молибдат магния получен прокаливанием эквимольярной смеси окиси магния и трехокси молибдена в муфеле при температуре 700°C в течение 6 ч.

Снятие термограмм исходных смесей окислов, карбонатов и сульфатов с трехокисью молибдена и отдельных компонентов смеси проводилось на пирометре Курнакова ПК-52.

Запись простых и дифференциальных кривых нагревания смесей, взятых в стехиометрическом соотношении, производилась в интервале температур $20\text{--}1200^{\circ}\text{C}$. В качестве эталона служила химически чистая окись алюминия, которая в данном интервале температуры не имеет физических и химических превращений.

Сравнение химических свойств начальных и конечных продуктов нагревания проводилось следующим образом [4]. Навеска материала весом 1 г обрабатывалась на холоде 100 мл 1%-ного раствора аммиака при перемешивании в течение 1 ч. По степени перехода молибдена в раствор можно судить о степени химического взаимодействия. Это обуславливается тем, что молибдаты кальция и свинца практически не разлагаются аммиачными растворами, а молибдаты двухвалентного и трехвалентного железа (полученного осаждением из содового раствора) реагируют с аммиачным раствором медленно [12]. Относительно взаимодействия с аммиаком молибдата магния данных не имеется.

Результаты опытов и их обсуждение

Взаимодействие CaO с MoO_3 . На рис. 2 приведены дифрактограммы исходных компонентов и их эквимольярной смеси, которая нагревалась в термоприставке по указанному режиму. Образование CaMoO_4 начинается при температуре примерно 400°C . На дифрактограмме, снятой при 500°C , кроме линий CaO и MoO_3 , наблюдаются и интенсивные линии молибдата кальция. При 600°C основной фазой является CaMoO_4 и присутствует некоторое количество CaO . Продукт, снятый при 700°C , а также при 20°C после охлаждения, является молибдатом кальция, рентгенометрические константы которого хорошо согласуются с эталонными и с константами CaMoO_4 , осажденного из содового раствора.

При аммиачной обработке исходной смеси окислов весь молибден переходит в раствор, в то время как при аналогичной обработке продукта нагревания в раствор переходит только 3,9% молибдена, что подтверждает полноту протекания реакции.

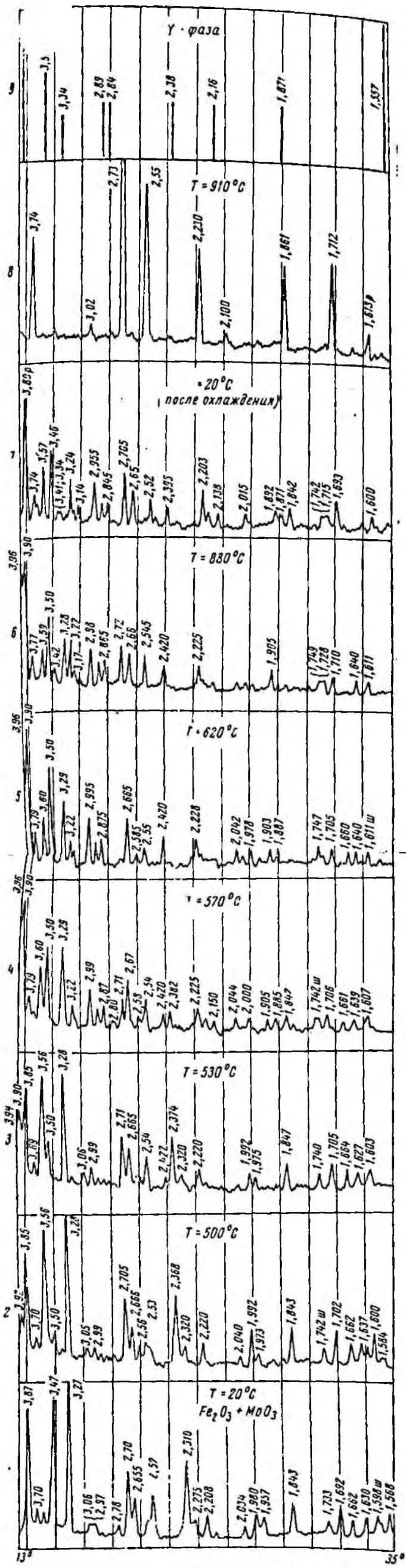


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов нагревания смеси CaO+MoO₃:

1 — исходная CaO; 2 — исходная MoO₃; 3 — смесь CaO+MoO₃ при 20° С; 4-6 — продукты взаимодействия при 400, 500 и 700° С; 7 — продукты взаимодействия при 400, 500 и 700° С после охлаждения; 8 — эталон CaMoO₄, полученный осаждением; 9 — эталон Ca₂MoO₆ по данным работы [10]

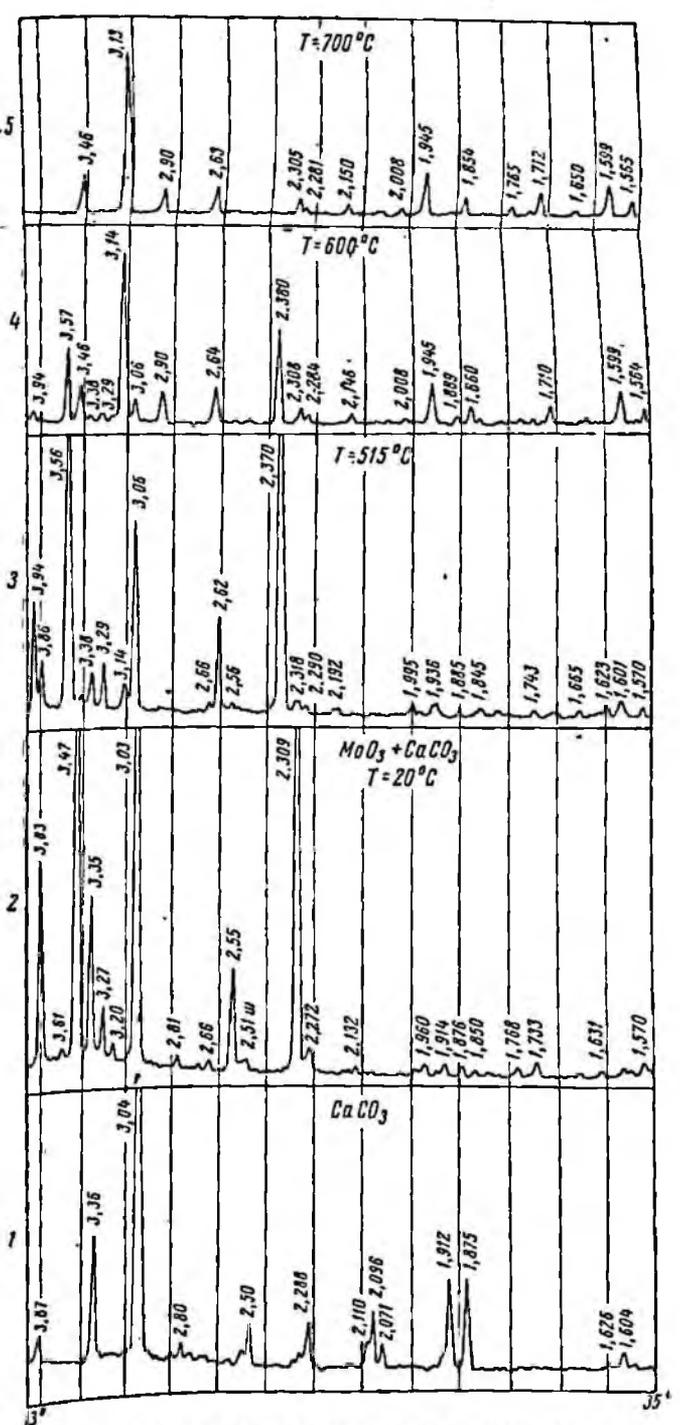


Рис. 3. Дифрактограммы продуктов нагревания смеси CaCO₃+MoO₃:

1 — исходный CaCO₃; 2 — смесь CaCO₃+MoO₃ при 20° С; 3-5 — продукты взаимодействия при 515, 600 и 700° С

Взаимодействие CaCO_3 с MoO_3 . На рис. 3 приведены дифрактограммы исходных компонентов и продуктов нагревания эквимолярной смеси, из которых следует, что образование CaMoO_4 начинается при температуре более 500°C и заканчивается при 700°C . Присутствие окиси кальция — продукта диссоциации кальцита — не обнаружено. На термограммах MoO_3 и CaCO_3 имеется только по одному эндотермическому эффекту (рис. 4, а, б), которые соответствуют плавлению трехокси молибдена (795°C) и диссоциации кальцита (970°C), а термограмма смеси MoO_3 и CaCO_3 имеет только небольшой экзотермический эффект при 725 — 820°C , соответствующий образованию CaMoO_4 (рис. 4, в). Других эффектов на термограмме не отмечено. Вероятно, происходит наложение эндотермического и экзотермического эффектов, за счет чего имеется некоторое расхождение в температуре образования CaMoO_4 по данным термического и рентгеноструктурного анализа. По данным [16], на термограмме нагревания смеси $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$ также отсутствуют четко выраженные термические эффекты.

Результаты аммиачного выщелачивания продукта, полученного при нагревании до 700°C , показывают, что в реакцию вступило 67,5% молибдена. Полное взаимодействие происходит, вероятно, при более высоких температурах.

Взаимодействие $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с MoO_3 . Из дифрактограмм исходных компонентов и их смеси видно, что в конечном продукте нагревания при 700°C основными фазами являются CaMoO_4 и MoO_3 (образование CaMoO_4 начинается при температуре выше 600°C). Кроме того, имеются малоинтенсивные линии, которые можно отнести к $\beta\text{-CaSO}_4$ (рис. 5).

На полученной термограмме гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеются два эндотермических эффекта, первый из них при температуре 150°C соответствует дегидратации, второй при 1070°C соответствует переходу $\beta\text{-CaSO}_4$ в $\alpha\text{-CaSO}_4$, что согласуется с литературными данными [14]. На термограмме смеси $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3$ имеется три эндотермических и один экзотермический эффект (см. рис. 4, г, д). Эндотермические эффекты при 150°C и при 1100°C соответствуют дегидратации и полиморфному превращению гипса, а при 840°C , вероятно, плавлению непрореагировавшей трехокси молибдена. Так как этот эффект заметно смещен, можно предположить, что часть MoO_3 вступила в реакцию. Экзотермический эффект при 1045°C , вероятно, соответствует взаимодействию расплавленного MoO_3 с CaSO_4 .

Из приведенных данных следует, что образование молибдата кальция в рассматриваемой системе протекает в основном при температуре 700°C и выше.

Взаимодействие PbO с MoO_3 . Из дифрактограмм исходных веществ и продукта нагревания их эквимолярной смеси (рис. 6) видно, что образование молибдата свинца происходит в интервале температур 400 — 700°C . Дифрактограмма конечного продукта полностью совпадает с эталоном PbMoO_4 . Согласно

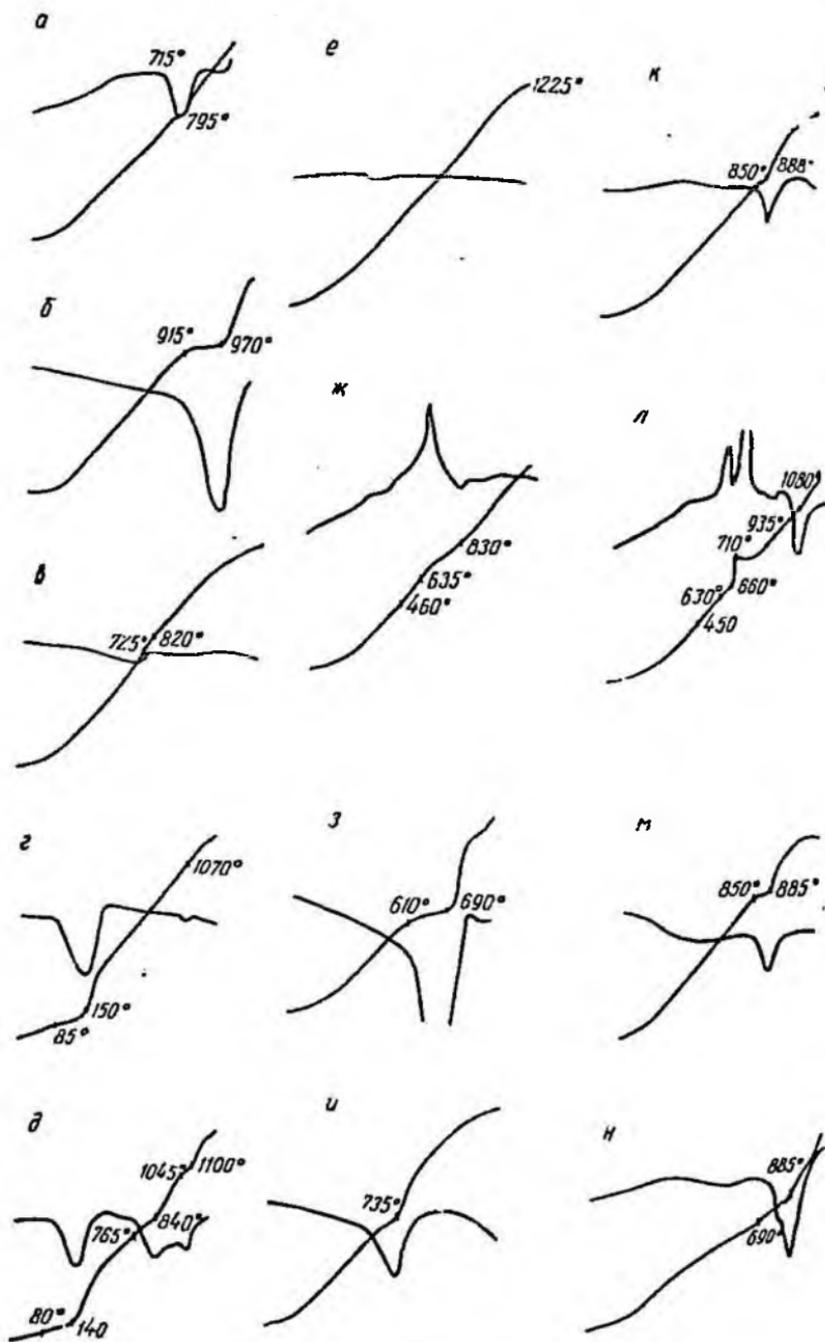


Рис. 4. Термограммы нагревания:
 а — чистый MoO_3 ; б — CaCO_3 ; в — смесь $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3$; г — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; д — смесь $\text{CaSO}_4 \cdot \text{xH}_2\text{O} + \text{MoO}_3$; е — MgO ; ж — смесь $\text{MgO} + \text{MoO}_3$; з — MgCO_3 ; и — смесь $\text{MgCO}_3 + \text{MoO}_3$; к — PbO ; л — смесь $\text{PbO} + \text{MoO}_3$; м — PbSO_4 ; н — смесь $\text{PbSO}_4 + \text{MoO}_3$.

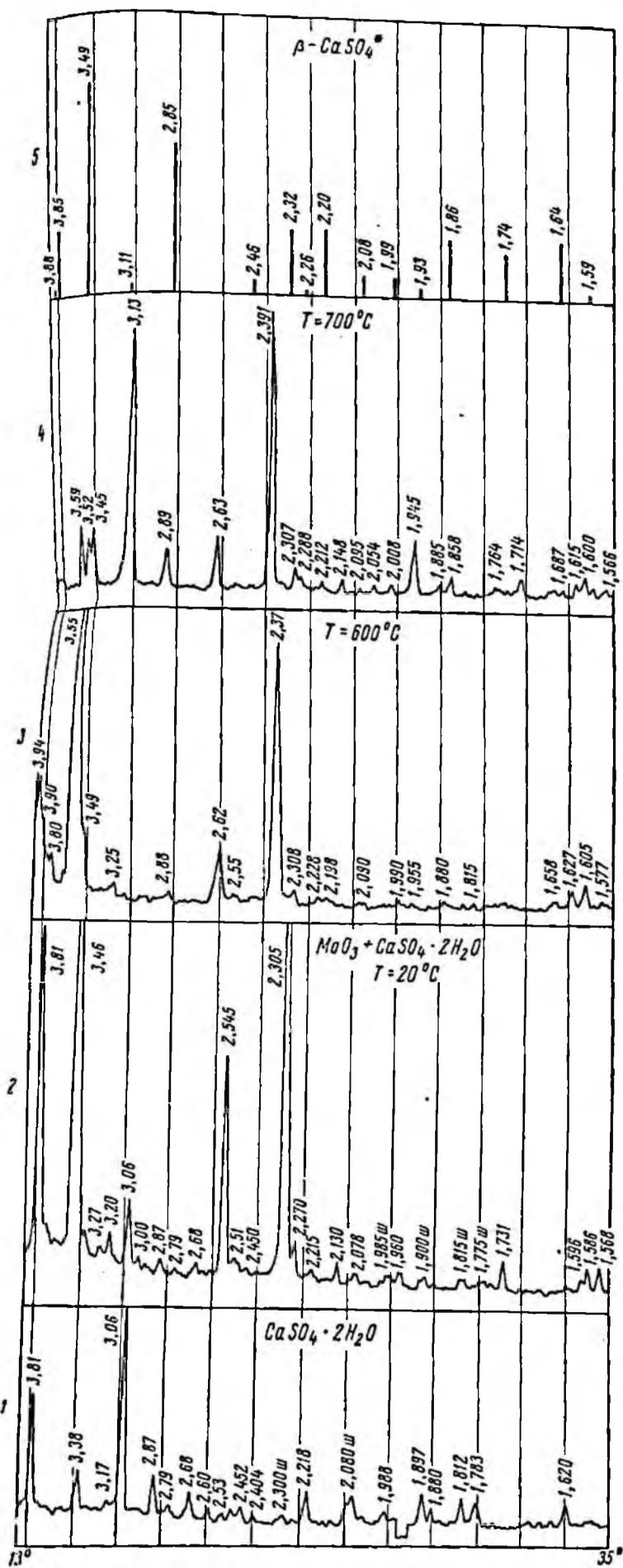


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов нагревания смеси $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3$:

1 — исходный $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2 — смесь $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3$ при 20°C ; 3, 4 — продукты взаимодействия при 600°C и 700°C ; 5 — эталон $\beta\text{-CaSO}_4$ по данным работы [11]

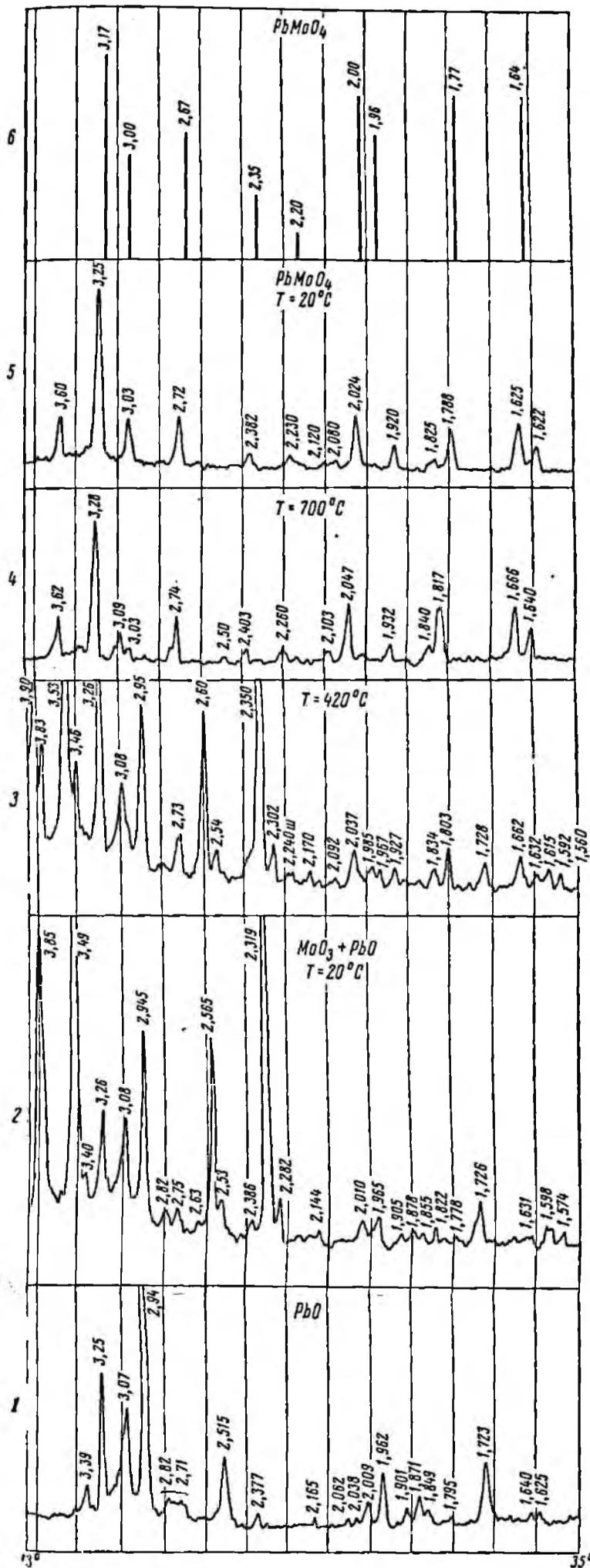


Рис. 6. Дифрактограммы продуктов нагревания смеси $\text{PbO} + \text{MoO}_3$:

1 — исходная PbO ; 2 — смесь $\text{PbO} + \text{MoO}_3$ при 20°C ; 3, 4 — продукты взаимодействия при 420°C и 700°C ; 5 — эталон PbMoO_4 , полученный осаждением; 6 — эталон PbMoO_4 , по данным работы [11]

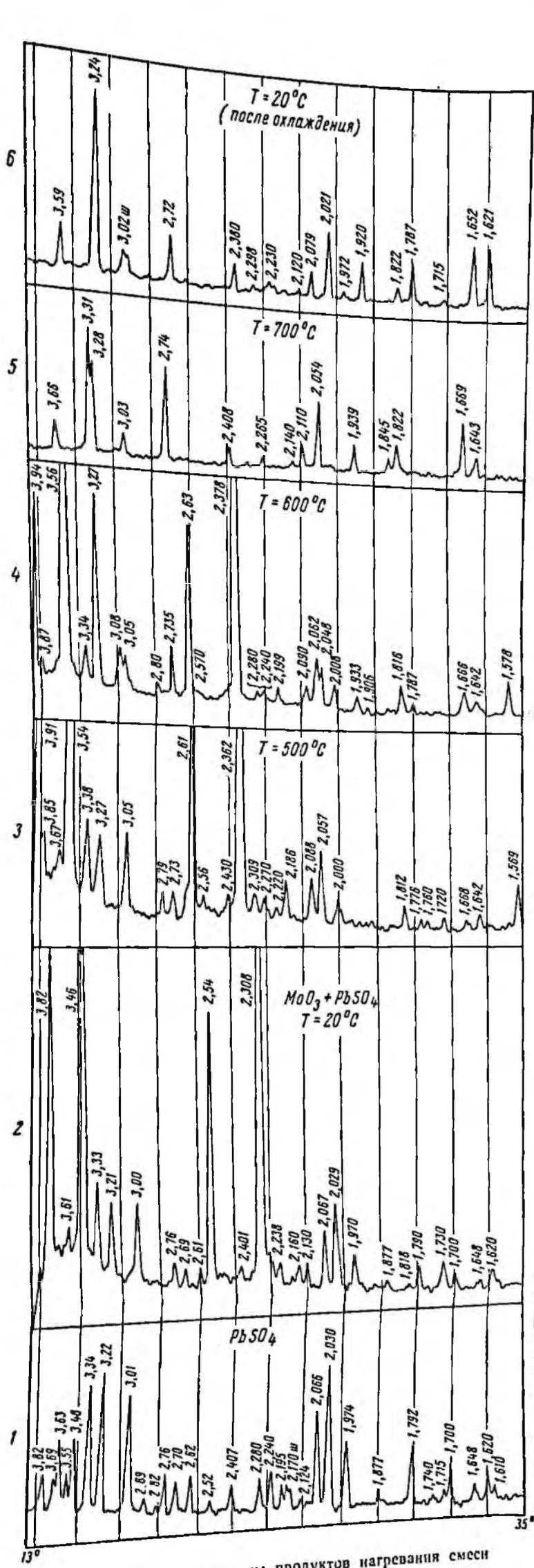


Рис. 7. Дифрактограммы продуктов нагревания смеси $PbSO_4 + MoO_3$: 1 — исходный $PbSO_4$; 2 — смесь $PbSO_4 + MoO_3$ при $20^\circ C$; 3 — 5 — продукты взаимодействия при 500, 600 и $700^\circ C$; 6 — то же после охлаждения

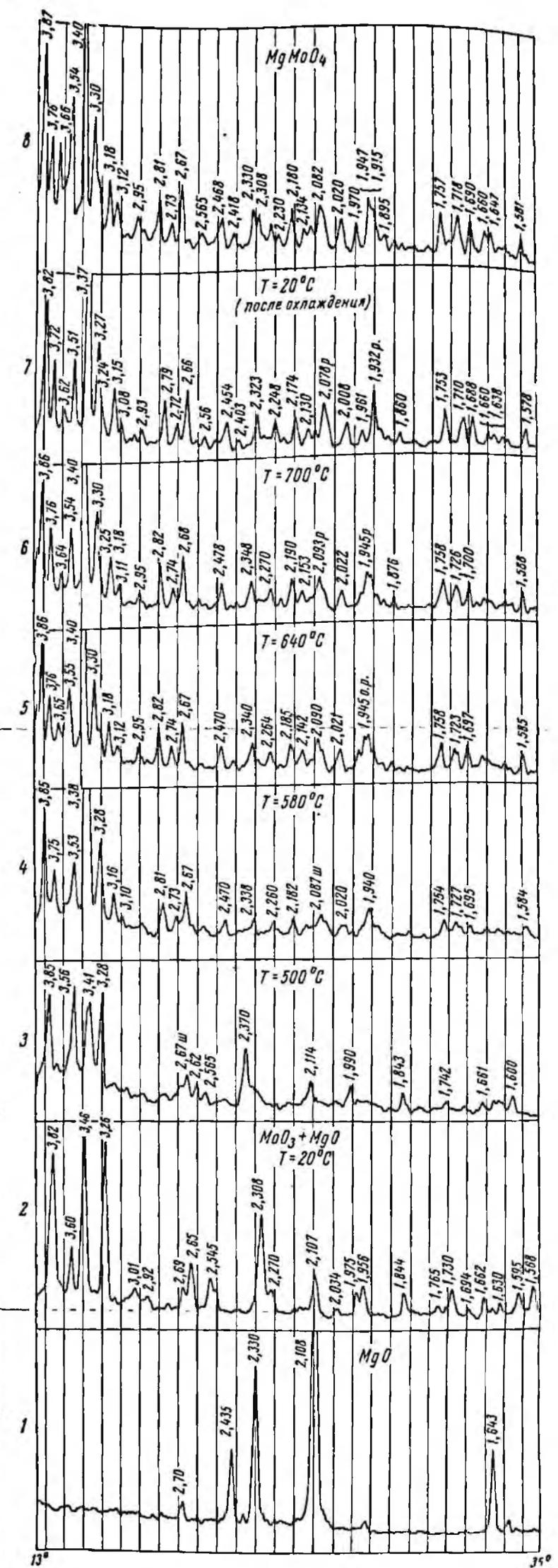


Рис. 8. Дифрактограммы продуктов нагревания смеси $MgO + MoO_3$: 1 — исходный MgO ; 2 — смесь $MgO + MoO_3$; 3 — 6 — продукты взаимодействия при 500, 580, 640 и $700^\circ C$; 7 — то же после охлаждения; 8 — эталон $MgMoO_4$, полученный прокаливанием смеси оксидов

результатам извлечения молибдена в аммиачный раствор, в реакцию вступило 82,9% от взятой трехокиси молибдена. На термограмме PbO отмечен эндотермический эффект при $888^{\circ}C$, соответствующий плавлению, а на термограмме смеси $PbO + MoO_3$ (рис. 4, к, л) имеются два экзотермических эффекта при 630 и $710^{\circ}C$, соответствующие образованию $PbMoO_4$ и эндотермический эффект при $1080^{\circ}C$, который отвечает плавлению вульфенита (по литературным данным [1], $1065^{\circ}C$). Природа эндотермического эффекта при $935^{\circ}C$ не выяснена. Следует отметить, что полученная термограмма нагревания $PbO + MoO_3$ несколько отличается от приведенной в литературе [16], где экзотермический эффект образования $PbMoO_4$ отмечен при температуре $340-560^{\circ}C$.

Взаимодействие $PbSO_4$ с MoO_3 . Дифрактограммы исходных компонентов и продуктов нагревания смеси приведены на рис. 7. Образование $PbMoO_4$ происходит при $600-700^{\circ}C$. Рентгенометрические константы конечного продукта хорошо согласуются с константами $PbMoO_4$, осажденного из содового раствора. На термограмме $PbSO_4$ отмечен эндотермический эффект при $885^{\circ}C$, что согласуется с литературными данными [14], а на термограмме смеси $PbSO_4 + MoO_3$ не отмечено экзотермического эффекта образования $PbMoO_4$ (рис. 4, м, н). Это может быть объяснено наложением эндотермического эффекта диссоциации $PbSO_4$. Отсутствие на этой термограмме эндотермического эффекта плавления MoO_3 свидетельствует о том, что она вступила в реакцию.

Взаимодействие MgO с MoO_3 . Из дифрактограмм исходных веществ и продуктов нагревания смеси (рис. 8) следует, что образование молибдата магния заканчивается при температуре около $600^{\circ}C$. Дифрактограмма конечного продукта хорошо согласуется с эталоном $MgMoO_4$, полученным из исходных окислов. Термограмма MgO и смеси $MgO + MoO_3$ приведена на рис. 4, е, ж. На кривой нагревания MgO нет термических эффектов, что указывает на отсутствие превращений в данном интервале температур. На термограмме смеси $MgO + MoO_3$ имеется экзотермический эффект при $635^{\circ}C$, соответствующий образованию молибдата магния. По результатам аммиачного выщелачивания продукта нагревания в реакцию вступило 70% молибдена.

Взаимодействие $MgCO_3$ с MoO_3 . Как следует из приведенных дифрактограмм исходных компонентов и их эквимолярной смеси (рис. 9), конечным продуктом является молибдат магния. Образование $MgMoO_4$ происходит при температуре около $700^{\circ}C$. На термограмме $MgCO_3$ имеется эндотермический эффект при $690^{\circ}C$, который отвечает диссоциации, а на термограмме смеси $MgCO_3 + MoO_3$ этот эффект несколько сдвинут (см. рис. 4, з, и). Экзотермический эффект образования $MgMoO_4$ не отмечен, вероятно, из-за наложения эндотермического эффекта диссоциации $MgCO_3$, так как эти процессы протекают примерно при одной температуре. По результатам аммиачного выщелачивания прореагировал 61% молибдена.

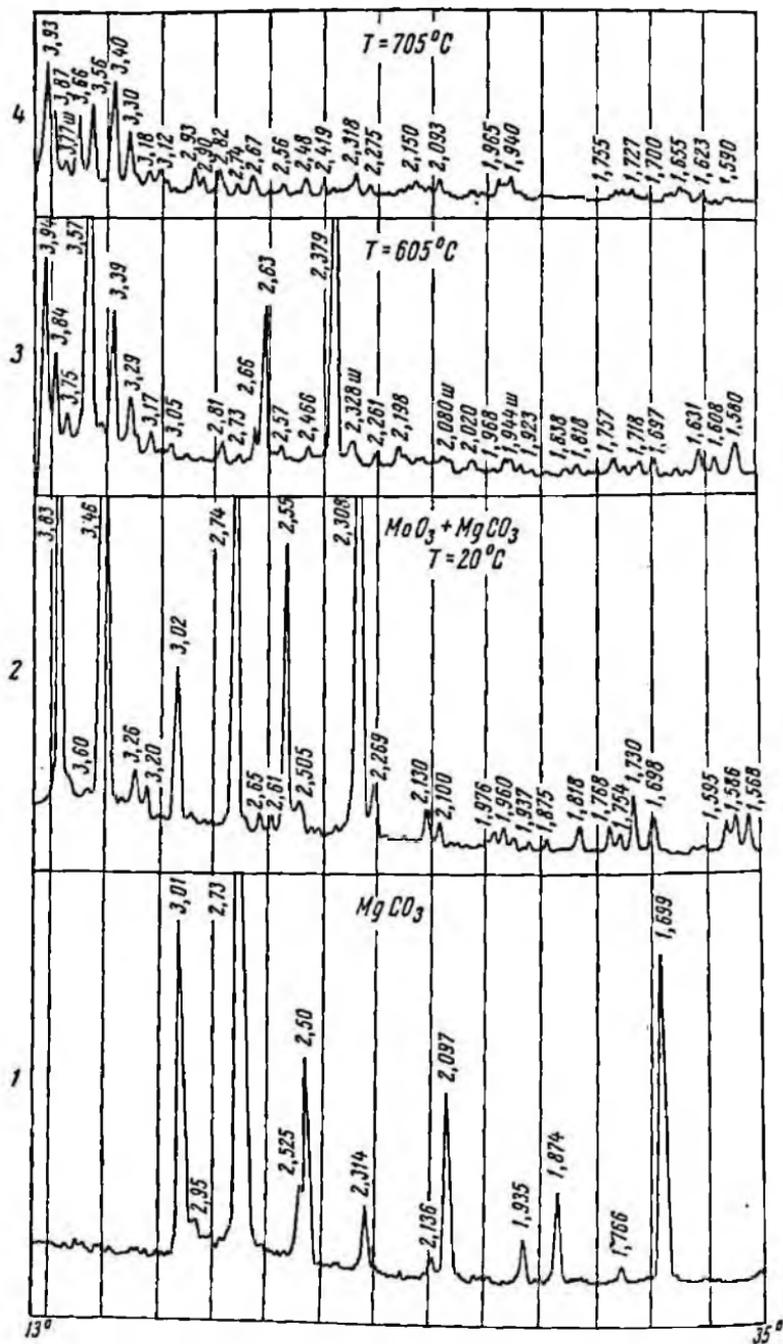


Рис. 9. Дифрактограммы продуктов нагревания смеси $MgCO_3 + MoO_3$:
1 — исходный $MgCO_3$; 2 — смесь $MgCO_3 + MoO_3$ при $20^\circ C$; 3—4 — продукты взаимодействия при 605 и $705^\circ C$

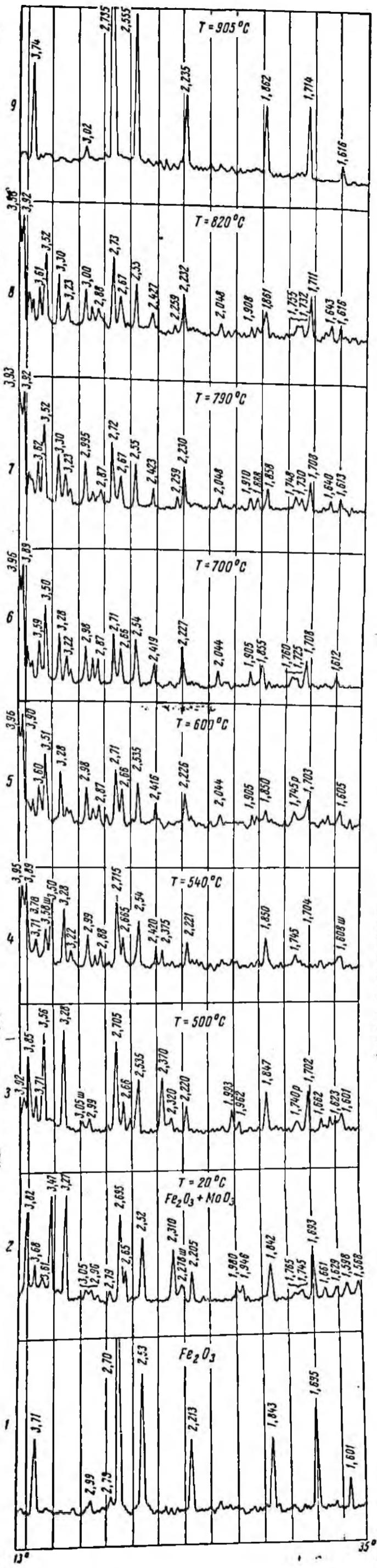


Рис 10. Дифрактограммы продуктов нагревания смеси $Fe_2O_3 + MoO_3$:

1 — исходная Fe_2O_3 ; 2 — смесь $Fe_2O_3 + MoO_3$ при $20^\circ C$; 3 — 9 — продукты взаимодействия при 500, 540, 600, 700, 790, 820 и $905^\circ C$

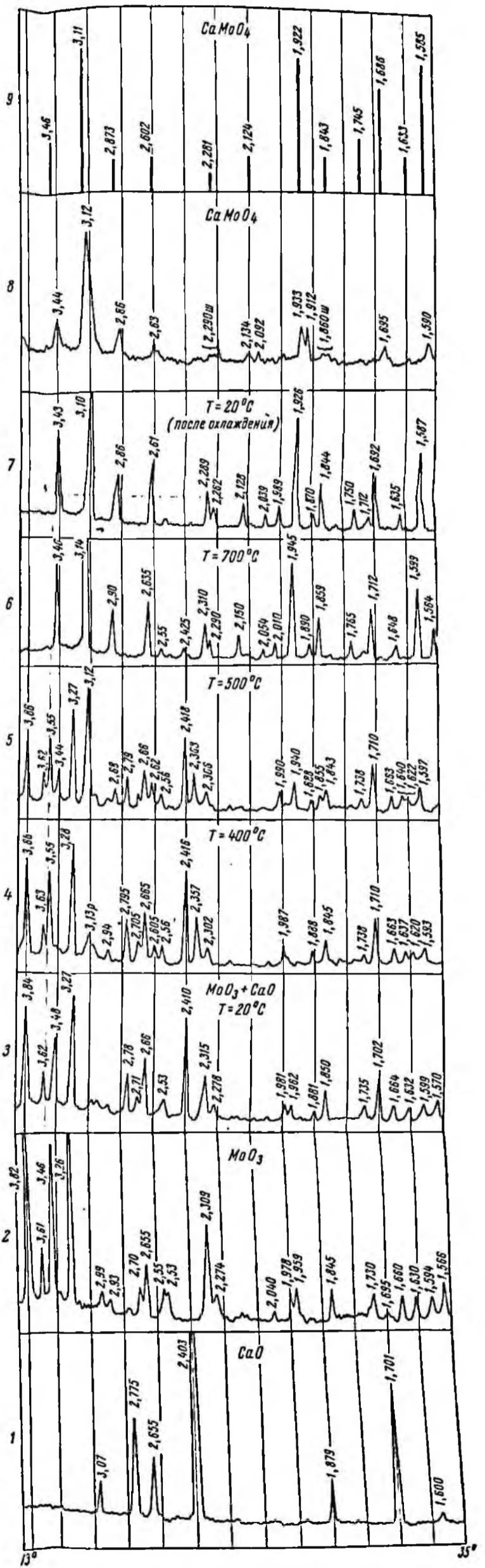


Рис 11. Дифрактограммы продуктов нагревания смеси $CaO + MoO_3$:

1 — смесь $CaO + MoO_3$ при $20^\circ C$; 2 — 6 — продукты взаимодействия при 500, 540, 600 и $700^\circ C$; 7 — то же после охлаждения; 8 — то же после повторного нагревания до $910^\circ C$; 9 — У-ф-л по данным работы [6]

Взаимодействие Fe_2O_3 с MoO_3 . Изучению подверглись смеси с молярным соотношением $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MoO}_3$, равным 1:1, 1:3 и 1:5.

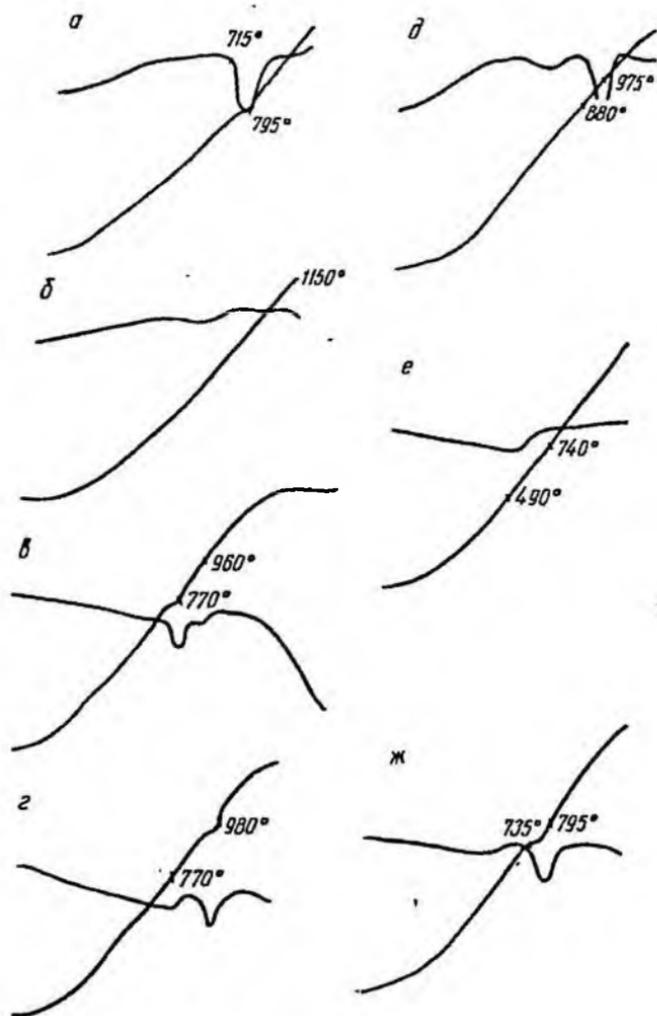


Рис. 12. Термограммы нагревания:
 а — чистая MoO_3 ; б — Fe_2O_3 ; в — смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3+5\text{MoO}_3$; г — смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3+8\text{MoO}_3$; д — смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{MoO}_3$; е — Fe_2O_3 ; ж — смесь $\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{MoO}_3$.

Для более детального изучения реакций между Fe_2O_3 и трехокисью молибдена исходные смеси нагревались равномерно со скоростью 1 град/мин и периодически рентгенографировались. На рис. 10, 11 и 13 приведены дифрактограммы данной серии опытов. При 530°C наряду с линиями MoO_3 и Fe_2O_3 появляются

наиболее интенсивные линии новой фазы, совпадающей с Υ -фазой [6].

С увеличением температуры до 600°C количество Υ -фазы возрастает, а линии MoO_3 и Fe_2O_3 исчезают. При температурах выше 600°C в продуктах нагревания присутствует только Υ -фаза (в смеси с соотношением $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{MoO}_3$ равным 1:1 также присутствует гематит). Повышение температуры до 900°C приводит к разложению Υ -фазы на Fe_2O_3 и MoO_3 , причем трехокись молибдена переходит в газовую фазу.

Результаты термографического изучения смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$ и исходных окислов представлены на рис. 12. На термограмме Fe_2O_3 (рис. 12, б), снятой до 1150°C , никаких превращений не отмечается, а на термограммах смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MoO}_3$, взятых в молярном соотношении 1:5 и 1:3 (рис. 12, в, г) имеется по два эндотермических эффекта. Эндотермические эффекты при 770°C , вероятно, отвечают плавлению непрореагировавшей MoO_3 , а при температуре $960\text{--}980^\circ\text{C}$ соответствуют разложению Υ -фазы. На термограмме смеси с молярным соотношением 1:1 (рис. 12, д) отмечен только эндотермический эффект разложения Υ -фазы.

Взаимодействие Fe_3O_4 с MoO_3 . Как следует из дифрактограмм исходных веществ и продуктов нагревания их смеси (рис. 14), до 600°C не происходит взаимодействия Fe_3O_4 с MoO_3 . При нагревании до 650°C появляются наиболее характерные линии Υ -фазы и начинает окисляться магнетит. Образование Υ -фазы происходит, вероятно, при взаимодействии образующегося гематита с трехокисью молибдена.

На термограмме Fe_3O_4 не отмечается термических эффектов¹, а на термограмме смеси $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{MoO}_3$ имеется только один эндотермический эффект при 795°C , отвечающий плавлению MoO_3 (рис. 12, е, ж).

Выводы

1. Методами термодинамического анализа, высокотемпературной рентгенографии и термического анализа исследованы реакции взаимодействия окислов, карбонатов и сульфатов с трехокисью молибдена.
2. Взаимодействие CaO и CaCO_3 с трехокисью молибдена протекает с образованием молибдата кальция. Реакция с CaO протекает в интервале температур $400\text{--}600^\circ\text{C}$, с CaCO_3 — $500\text{--}700^\circ\text{C}$. Взаимодействие $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с трехокисью молибдена протекает в основном при температуре 700°C и выше.
3. Взаимодействие PbO с трехокисью молибдена протекает с образованием молибдата свинца при температурах $400\text{--}700^\circ\text{C}$, а взаимодействие PbSO_4 с MoO_3 происходит при $600\text{--}700^\circ\text{C}$.

¹ По литературным данным [14] для Fe_3O_4 имеется небольшой экзотермический эффект при $350\text{--}400^\circ\text{C}$.

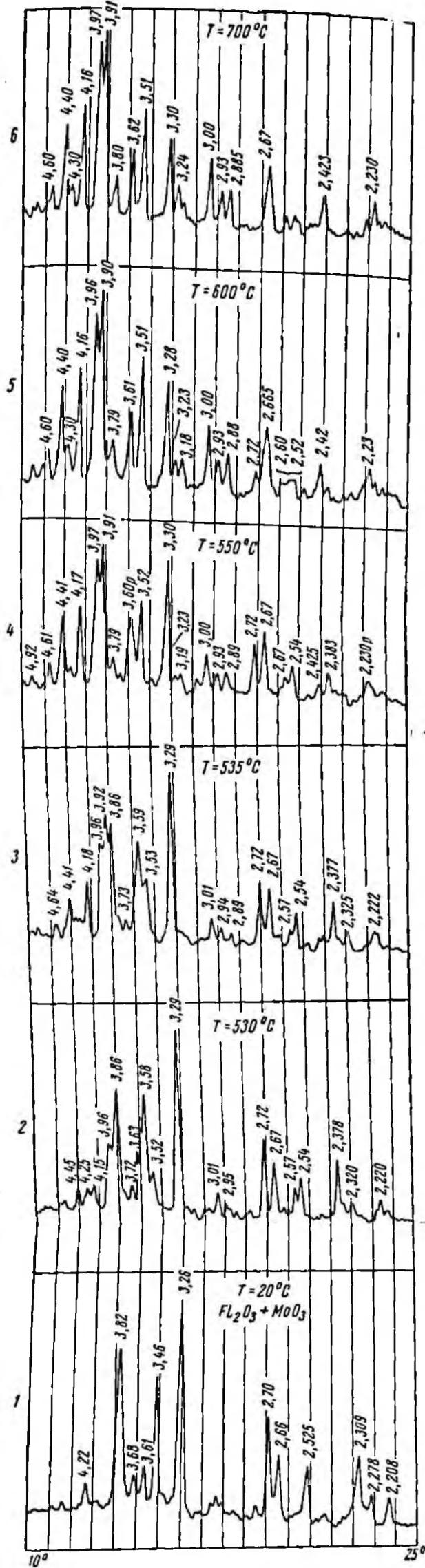


Рис. 13. Дифрактограммы продуктов нагрева смеси $Fe_2O_3 + 5MoO_3$: 1 — исходная смесь $Fe_2O_3 + 5MoO_3$ при $20^\circ C$; 2—6 — продукты взаимодействия при 530 , 535 , 550 , 600 и $700^\circ C$

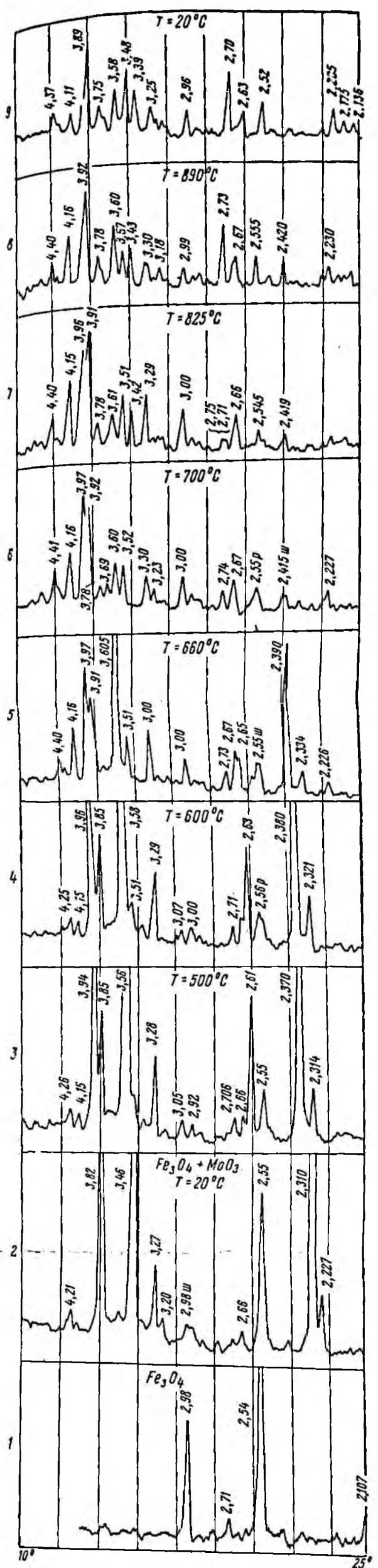


Рис. 14. Дифрактограммы продуктов нагрева смеси $Fe_3O_4 + 3MoO_3$: 1 — исходный Fe_3O_4 ; 2 — смесь $Fe_3O_4 + 3MoO_3$ при $20^\circ C$; 3—8 — продукты взаимодействия при 500 , 600 , 660 , 700 , 825 и $890^\circ C$; 9 — то же после охлаждения

4. Взаимодействие MgO и $MgCO_3$ с трехокисью молибдена протекает с образованием молибдата магния. Реакция с MgO заканчивается при температуре около $600^\circ C$, а реакция с $MgCO_3$ протекает при температуре $700^\circ C$.

5. Взаимодействие Fe_2O_3 с трехокисью молибдена начинается при $530^\circ C$. Образуется новое соединение — Υ -фаза, разлагающееся при температуре около $900^\circ C$ на гематит и MoO_3 . Для выяснения природы Υ -фазы требуется дополнительное исследование.

6. Непосредственного взаимодействия Fe_3O_4 с трехокисью молибдена не происходит. Образование Υ -фазы происходит при температуре выше $650^\circ C$, вероятно, за счет взаимодействия продукта окисления магнетита — гематита с MoO_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. *Металлургия редких металлов*. Metallurgizdat, М., 1955.
2. Смирнов В. И. *Окислительный обжиг медных руд и концентратов*. ОНТИ, 1938.
3. Аветисян Х. К. *Основы металлургии*. Metallurgizdat, 1947.
4. Зеликман А. Н., Беляевская Л. В. Исследование условий образования молибдатов при взаимодействии в твердом состоянии окислов кальция, меди и железа с трехокисью молибдена. «Журн. прикладной химии», т. XXVII, 1954.
5. Гинстлинг А. М., Фрадкина Т. П. Исследование кинетики реакций в смесях твердых веществ. «Журн. прикладной химии», т. XXV, 11, 1952.
6. Козманов Ю. Д. Рентгенографическое исследование реакций между твердыми оксидами железа и оксидами вольфрама и молибдена. ЖФХ, т. XXXI, вып. 8, 1957.
7. Кубашевский О., Эванс Э. *Термохимия в металлургии*. ИЛ, 1954.
8. Латимер. *Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах*. ИЛ, 1954.
9. Rossini F. D. и др. *Selected values of chemical thermodynamic properties (circular of the national bureau of standards 500)*. Washington, Februar, 1952.
10. Михеев В. И. *Рентгенометрический определитель минералов*. Госгеолтехиздат, 1957.
11. X. R. D. C. (1953). *Cumulative alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data*.
12. Зеликман А. Н., Просенкова Т. Е. О растворимости молибдатов кальция, меди, цинка, железа и свинца в воде и разбавленных растворах аммиака, ЖНХ, т. VI, вып. 1, 1961.
13. Файнберг С. Ю. *Анализ руд цветных металлов*. Metallurgizdat, 1953.
14. Иванова В. П. *Термограммы минералов*. Зап. Всес. минерал. общ., II сер., 1961.
15. Крестовников А. Н., Вигдорович В. Н. *Химическая термодинамика*, Metallurgizdat, 1961.
16. Зеликман А. Н. Реакции в твердой фазе с участием трехокси молибдена, ЖНХ, т. I, вып. 12, 1956.
17. Волков О. С., Зевин А. С., Хейкер Д. М. *Высокотемпературная приставка к дифрактометру УРС-50И для исследования дегидратации асбестоцемента и минералов, входящих в его состав*. Труды НИИасбестоцемента, вып. 11, 1961.

ОПЫТЫ ПО ЭЛЕКТРОПЛАВКЕ УДОКАНСКИХ СУЛЬФИДНЫХ МЕДНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

В результате исследований по обогащению сульфидных руд Удоканского месторождения в Иргридмете была разработана технологическая схема, обеспечивающая получение высококачественных медных концентратов. Химический состав удоканских концентратов приведен в табл. 1.

Таблица 1
Химический состав удоканских концентратов

Материал	Составляющие концентрата, %						
	Cu _{общ}	Cu _S	Cu _{окис}	CuCuFeS ₂	Fe _{общ}	Fe _{окис}	S _{общ}
Концентрат 1	38,35	35,35	0,71	—	4,06	3,88	11,2
Концентрат 2	30,4	26,3	1,13	0,07	2,56	2,14	8,9
Концентрат 3	45,57	44,9	0,66	0,41	4,15	1,34	13,83

Продолжение табл. 1

Материал	Составляющие концентрата, %						
	S _S	SSO ₄	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	R ₂ O
Концентрат 1	11,0	0,2	27,8	1,11	5,92	0,75	—
Концентрат 2	8,72	0,18	33,2	2,1	7,44	1,3	—
Концентрат 3	13,73	0,1	26,3	0,69	4,56	0,4	2,38

Из данных табл. 1 видно, что полученные по этой схеме концентраты имеют следующие особенности:

1. Высокое содержание меди в концентрате, обусловленное присутствием ее в рудах исключительно в виде халькозина и в меньшей степени борнита. Содержание окисленной меди при этом не превышает 8%.

2. Относительно низкое содержание серы ввиду очень низких содержаний в руде пирита и прочих сульфидов. Железо в концентрате присутствует преимущественно в окисленной форме.

3. Отсутствие других ценных металлов-спутников (цинка, свинца, молибдена, селена, теллура и др.) и относительно низкое содержание благородных металлов (золота 1—2 г/т и серебра

250—380 г/т) определяет монометаллический характер концентратов.

4. Значительное преобладание кремнезема в составе шлакообразующих компонентов при крайне низком содержании окиси кальция и окислов железа.

Эти особенности концентратов создают определенные трудности в выборе метода и условий их пирометаллургической переработки. В частности, низкое содержание серы определяет практическую невозможность ведения таких плавов, как шахтная, во взвешенном состоянии, циклонная, и тем более автогенная, характеризующиеся повышенной десульфуризацией. В данном случае могут быть применены отражательная плавка и электроплавка на богатые штейны при минимальном расходе флюсующих материалов.

Расчет самоплавкого шлака для трех составов концентратов (табл. 2), выполненный с учетом перехода в шлак 50% железа, дает практически неприемлемые составы шлаков, т. е. крайне тугоплавкие и вязкие.

Состав самоплавких шлаков

Таблица 2

№ концентратов	Составляющие шлака, %						
	SiO ₂	CaO+MgO	Al ₂ O ₃	FeO	R ₂ O	Прочие	Всего
1	72,75	4,91	15,5	6,84	—	—	100
2	72,62	5,46	16,3	5,62	—	—	100
3	72,74	3,02	12,62	4,79	6,56	0,27	100

Образование типичных шлаков отражательной плавки, имеющих в своем составе 40—45% FeO, 35—40% SiO₂ и 10—15% CaO. в данном случае потребует очень больших расходов флюсов. Так, по расчету требуется добавка примерно 15—25% известняка с 50% CaO и 50% высокосортной железной руды к весу концентрата, что предопределяет большой выход шлака (90% от веса концентрата), повышенные энергетические и материальные затраты и увеличение потерь меди со шлаком.

Из литературы [1—5] известны примеры получения высококремнистых шлаков, с достаточно высоким содержанием железа. Во ВНИИцветмете И. И. Кершанским [6] проведены полупромышленные испытания электроплавки джезказганских сульфидных концентратов на шлаки, содержащие 50—57% окиси кремния, и получены хорошие технологические результаты. Более высокие содержания кремнезема в шлаках практически не применялись из-за возможного снижения извлечения меди.

Однако если принять за основу определения свойств шлаков тройную систему окислов SiO₂—CaO—Al₂O₃ [7], то на известной диаграмме по Ранкину устанавливается точка тройной эвтектики состава 62% SiO₂, 24% CaO, 14% Al₂O₃ с температурой плавления

1165°С и достаточно широкая область, ограниченная изотермой 1200°, с пределами состава 59—63% SiO₂, 22—26% CaO и 12—15% Al₂O₃. Дальнейшее увеличение содержания окиси алюминия и окиси кальция вызывает относительно медленное повышение температуры плавления.

Для выявления оптимального состава шлака и штейна были проведены предварительные плавки концентратов с добавкой пиритного концентрата и известняка, которые показали хорошие результаты на шлаках, соответствующих составу эвтектического поля диаграммы. При расходе известняка 10—37% к весу концентрата были получены отвальные шлаки с содержанием 65—50% SiO₂ и 0,5—0,1% Cu. Извлечение меди в штейн составило 95—89%. Кроме штейна с содержанием 70% меди, в плавках была получена черновая медь в количестве 4,5—10,5% от содержания ее в исходной шихте.

Предварительные плавки подтвердили возможность переработки удоканских сульфидных медных концентратов плавкой на высококремнистые шлаки (до 63% SiO₂) с малым содержанием железа. Наиболее подходящим плавильным агрегатом является в данном случае электропечь, обеспечивающая наименьшую десульфуризацию и возможность перегрева шлака в плавильной зоне.

Для подтверждения расчетов и предварительных результатов были проведены укрупненно-лабораторные плавки в двухэлектродной электропечи мощностью 20 квт. Испытания проводились на двух составах шлаков. Шихта первой серии плавков (табл. 3) приготавливалась из расчета получения шлака эвтектического состава по сумме четырех составляющих (SiO₂, CaO+MgO, Al₂O₃), другой серии — на абсолютное содержание кремнезема в шлаке, равное 62%.

Таблица 3

Расчетный состав шлаков

№ серии плавков	Составляющие шлака, %							
	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	R ₂ O	Прочие	Всего
1	57,15	20,63	1,13	11,93	3,76	5,15	0,25	100
2	62,0	16,39	0,94	10,75	4,10	5,58	0,24	100

Печь при плавке первой серии шихт работала устойчиво при температуре 1250—1300°С (рис. 1), при этом обеспечивался нормальный слив шлака через порог печи. Выпускаемый шлак имел температуру 1300—1320°С. Шихта состояла из 100 весовых частей концентрата № 3, 16 весовых частей известняка (54,8% CaO) и одной весовой части глинозема. В результате были получены шлаки, содержащие 56—58% SiO₂, 22—23% CaO+MgO, 13—13,5% Al₂O₃ и до 0,1% Cu (табл. 4). Извлечение меди в штейн и черно-

вую медь составило 96,5—97,5%. При этом в штейн, содержащий около 67% Cu, перешло 85—86% всей наличной меди. Выход продуктов плавки составил: 58% штейна, 39% шлака (за вычетом синтетического) и около 5% черновой меди. Десульфуризация в данной серии была незначительной и не превышала 1%.

Во второй серии плавки нормальная работа печи обеспечивалась при температуре несколько выше 1300—1350°С (рис. 2). До-

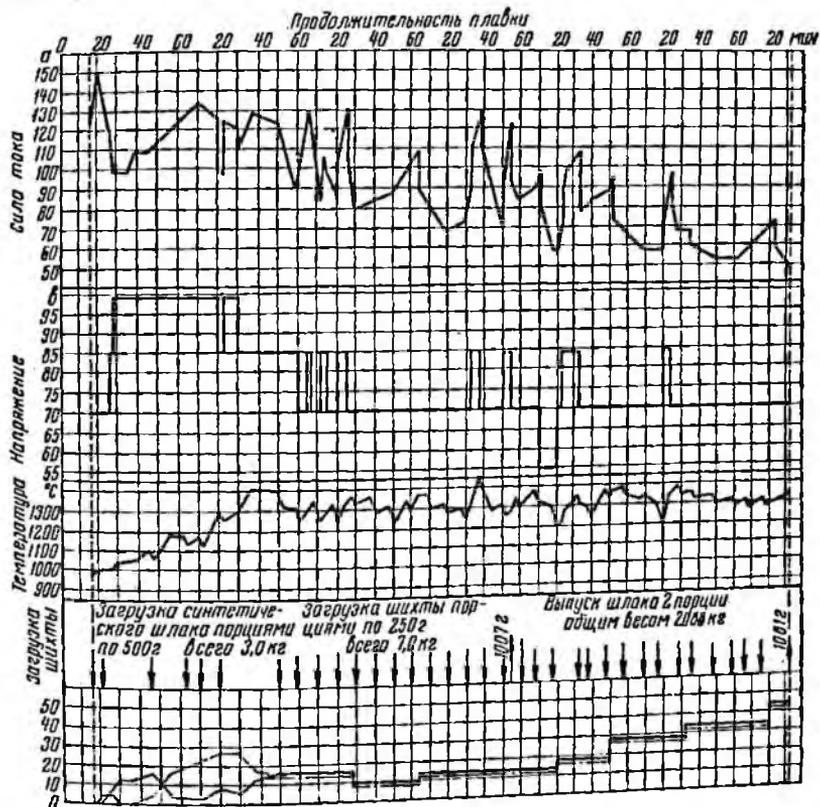


Рис. 1. Карта плавки шихты, рассчитанной на шлак эвтектического состава

бавка в шихту известняка составила 11,4% к весу концентрата. Полученные шлаки также являлись отвальными и содержали 0,07—0,09% Cu, 61,8—63% SiO₂, 17,0—17,6% CaO+MgO, 10,5—11% Al₂O₃ (табл. 5). Выход черновой меди (4,5—9,6%) и десульфуризация (7—14%) были несколько выше, нежели в первой серии, что можно объяснить более высокой температурой плавки. Общее извлечение меди также составило более 96%.

Как в той, так и в другой сериях плавки потери меди со шлаками не превышали 0,2%. Сравнительно низкое извлечение меди

(96—97%) определяется, видимо, значительным пылеуносом при плавке порошкообразной шихты. Очевидно, при плавке окатанной

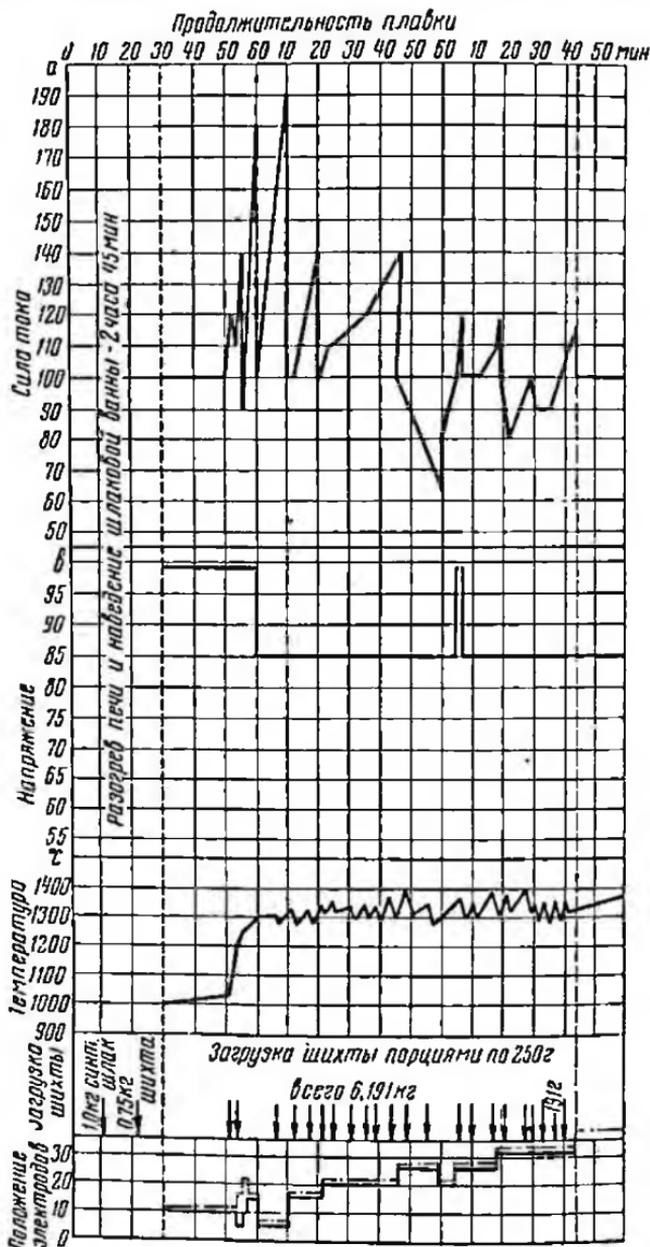


Рис. 2. Карта плавки шихты, рассчитанной на шлак с содержанием 62% SiO_2

шихты, непрерывном процессе и соответствующей герметизации плавильного пространства можно значительно снизить пылеунос, увеличив тем самым извлечение меди.

Материальный баланс плавки шихты, рассчитанной на шлак эвтектического состава

За-гружено	Материал	Вес, кг	Выход от веса концентрата, %	Cu, %		Fe, %		S, %		SiO ₂ , %		CaO+MgO, %		Al ₂ O ₃ , %	
				Содержание	Распределение	Содержание	Распределение	Содержание	Распределение	Содержание	Распределение	Содержание	Распределение	Содержание	Распределение
	Концентрат	6,381	100	45,57	99,99	4,16	72,8	13,83	99,94	26,29	50,75	1,09	5,2	4,56	39,9
	Известняк	1,025	16,0	—	—	—	—	—	—	0,26	0,09	55,57	44,8	0,18	0,27
	Глинозем	0,057	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	7,81
	Синтетический шлак 3,0	47,0	47,0	0,015	0,01	3,29	27,2	0,016	0,06	54,15	49,16	22,13	50,0	12,67	52,02
	Итого	10,463	163,9		100		100		100		100		100		100
Получено	Штейн	3,716	58,2	67,05	85,5	7,7	81,3	23,65	99,4	—	—	—	—	—	—
	Шлак *	5,476	85,9	0,1	0,188	1,13	17,0	0,08	0,5	57,0	94,5	22,75	95,5	13,27	99,6
	Черновая медь	0,337	5,29	97,0	11,23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Пыль + потери + невязка	0,934	14,51	—	3,082	—	1,7	—	0,1	—	5,5	—	4,5	—	0,4
	Итого	10,463	163,9		100		100		100		100		100		100

* Приведенный состав шлака: SiO₂ = 61,3%; CaO+MgO = 24,4%; Al₂O₃ = 14,3%.

Материальный баланс плавки шихты, рассчитанной на шлак с содержанием 62% SiO₂

За- гру- жено	Материал	Вес, кг	Выход от веса концен- тра- та, %	Cu, %		Fe, %		S, %		SiO ₂ , %		CaO+MgO, %		Al ₂ O ₃ , %	
				Содер- жание	Рас- преде- ление	Содер- жание	Рас- преде- ление	Содер- жание	Рас- преде- ление	Содер- жание	Рас- преде- ление	Содер- жание	Рас- преде- ление	Содер- жание	Рас- преде- ление
	Концентрат	5,808	100	45,57	99,99	4,16	95,8	13,83	100	26,29	70,75	1,09	10,4	4,56	68,6
	Известняк	0,668	11,4	—	—	—	—	—	—	0,26	0,05	55,57	61,3	0,18	0,4
	Синтетический шлак	1,0	17,2	0,02	0,01	1,07	4,2	—	—	63,0	29,2	17,18	28,30	11,95	31,0
	Итого	7,476	128,6	—	100	—	100	—	100	—	100	—	100	—	100
Полу- чено	Штейн	2,973	51,1	67,7	75,9	7,7	90,8	23,26	86,2	—	—	—	—	—	—
	Шлак**	3,490	60,08	0,07	0,09	0,43	5,96	—	—	61,8	100	17,45	100,36	11,01	100,47
	Черновая медь	0,560	9,64	97,0	20,48	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Пыль + потери + + невязка	0,453	7,78	—	3,53	—	3,24	—	13,8*	—	—	—	—	—	—
	Итого	7,476	128,6	—	100	—	100	—	100	—	100	—	100	—	100

* Десульфурация 13,8%.

** Приблизительный состав шлака: SiO₂ — 68,4%; CaO+MgO — 19,3%; Al₂O₃ — 12,3%.

Выводы

1. Предварительными и укрупненно-лабораторными плавками подтверждена возможность плавки удоканских концентратов на высококремнистые, маложелезистые шлаки, имеющие приближенно состав тройной эвтектики в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

2. Содержание кремнезема в шлаке может достигать 62—63%, при этом получают отвалы по содержанию меди шлаки, достаточно жидкотекучие при температуре процесса 1300—1350°С. Работа на подобных шлаках сокращает расход флюсов до минимума (10—12% известняка к весу концентрата).

3. Электроплавка богатых удоканских концентратов на шлаки указанного состава позволяет получить сверхбогатые, частично металлизированные штейны с содержанием 67—75% меди, что значительно сокращает длительность и расход флюсов при конвертировании. При этом процесс конвертирования потребует подогрева дутья или применения кислорода. Конвертерные шлаки подлежат обеднению по меди в отдельной печи.

4. Полученные результаты позволяют принять рассмотренный метод переработки удоканских концентратов за основу при дальнейшей разработке технологии извлечения меди из сульфидных руд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов В. И. Отражательная плавка. Металлургия, 1952.
2. Газарян Л. М. Пирометаллургия меди. Metallurgizdat, 1960.
3. Аветисян Х. К. Пирометаллургия черновой меди. Metallurgizdat, 1954.
4. Цейдлер А. А. Металлургия меди и никеля. Metallurgizdat, 1958.
5. Электроплавка в цветной металлургии. Под ред. Георга Егера. Metallurgizdat, 1958.
6. Кершанский И. И. Переработка необоженных джезказганских медных сульфидных концентратов методом электроплавки. Сборник материалов совещания по основным направлениям развития металлургии меди и сопутствующих ей редких и рассеянных элементов. ЦИИИ ЦМ, 1961.
7. Беликан Н. А. Плавленные камни. Metallurgizdat, 1959.

В. В. Лодейщиков, С. И. Храмченко

ИЗВЛЕЧЕНИЕ УПОРНОГО ЗОЛОТА ИЗ ОКИСЛЕННОЙ ЖЕЛЕЗИСТОЙ РУДЫ

Исходным материалом для исследований послужила богатая золотосодержащая руда одного из якутских месторождений. Руда характеризуется довольно сложным вещественным составом. Основу ее составляют окислы и гидрокислы железа (40%), карбонаты (30%), различные соединения кремниевой кислоты: кварц, опал, халцедон (15%) и группа алюмосиликатов, преимущественно глинистых образований (15%). Одной из характерных особенностей

руды является наличие в ней значительного количества первичных шламов с несколько пониженным содержанием золота (табл. 1).

Химический состав руды

Таблица 1

Компоненты	Содержание, %	Компоненты	Содержание, %
SiO ₂	21,50	TiO ₂	0,23
Fe ₂ O ₃	33,52	Cu	0,04
Al ₂ O ₃	5,42	Потери при прокаливании	19,44
CaO	8,54	Итого	97,53
MgO	7,96	Au	30,8 г/т
K ₂ O + Na ₂ O	1,81	Ag	48,6 г/т

Золото в руде представлено в основном мелкими зернами. Из 43 обнаруженных и рассмотренных под бинокляром золотинок только одна имела размеры более 1 мм, пять золотинок имели крупность от 0,15 до 1 мм; размер остальных золотинок не превышал 0,15 мм.

Основная масса золота в руде связана с окисленными минералами железа. Содержание золота в этих минералах превышает, как правило, 100—120 г/т. При изучении тяжелых магнитных фракций руды под бинокляром на поверхности значительной части золотинок были обнаружены красноватые пленки окислов и гидроокислов железа, а на некоторых золотинок — темно-бурые с черным отливом пленки гидроокислов марганца и соединений серебра (рис. 1). Состав золота определялся дважды. При этом были получены следующие результаты: Au 93—95%, Ag 5—6%, лигатура около 1%. В состав лигатуры входят железо, медь, примеси кремния и алюминия.

Таким образом, по своему вещественному составу исследуемая руда может быть отнесена к категории золотосодержащих руд «железной шляпы». Как известно, наиболее эффективным способом металлургической переработки руд данного типа является прямое цианирование. Однако первые же опыты показали, что исходная руда является весьма упорным материалом в смысле извлечения из нее золота цианистым процессом. Даже при соблюдении относительно жесткого режима цианирования (измельчение руды в цианистом растворе до крупности — 0,15 мм, перемешивание в течение 32 ч, концентрация NaCN в растворе 0,2%; отношение Ж:Т в пульпе 1,5:1) содержание золота в хвостах обработки составляет 1,6—1,8 г/т. Такие потери золота при цианировании недопустимы.

В связи с этим было проведено подробное исследование по определению причин упорности золота в руде и установлению возможностей его доизвлечения по общепринятым для золотосодержащих руд технологическим схемам.

Известно, что потери золота в процессе цианирования золото-содержащих руд и концентратов могут вызываться следующими причинами:

1. Наличием в исходном материале крупных частиц золота, которые не успевают раствориться в течение принятого интервала времени цианирования.

2. Депрессирующим действием на золото некоторых компонентов-примесей, играющих при цианировании роль восстано-

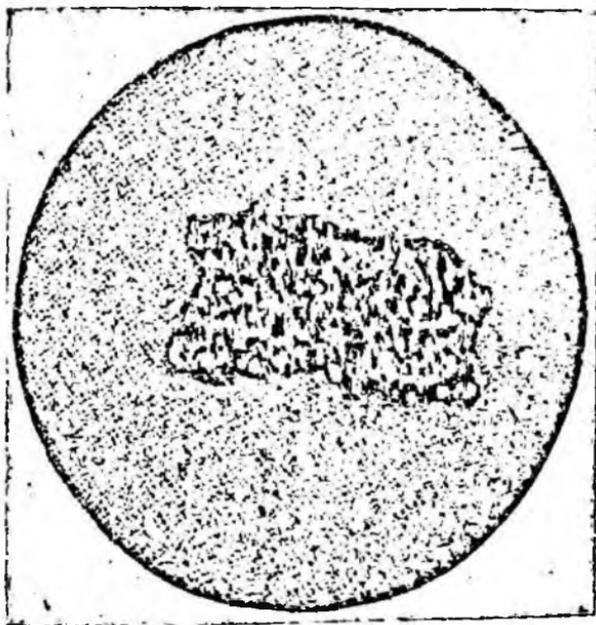


Рис. 1. Золото в пленках. X40

телей или цианисидов (минералы и химические соединения сурьмы, меди, закисного железа и т. д.).

3. Сорбцией золота из растворов поверхностно-активными веществами (например, углистыми соединениями).

4. Тонкой вкрапленностью золота в кварце, сульфидах и других рудных и породообразующих минералах, не растворимых в NaCN . Такое золото не вскрывается обычно даже в процессе очень тонкого измельчения и поэтому, как правило, теряется с хвостами цианирования.

Наконец, одной из вероятных причин недонзвлечения золота при цианировании является наличие на поверхности золотин всякого рода плотных образований (пленок, минеральных корочек), которые затрудняют контакт металла с растворителем-цианидом

и вследствие этого вызывают недорастворение золота в процессе гидрометаллургической обработки руды.

Изучение причин упорности золота в исследуемой руде было начато с постановки опытов по установлению влияния окислителей на скорость перехода золота в раствор. С этой целью в пульпу, полученную при измельчении руды до крупности — 0,15 мм, вводилось определенное количество перекиси бария. Пульпа перемешивалась в течение 8, 16 и 24 ч при отношении Ж : Т = 1,5 : 1 и исходной концентрации NaCN в растворе 0,1%. Полученные хвосты цианирования исследовались на содержание золота.

Результаты опытов (табл. 2) показывают, что дополнительное введение окислителя в пульпу при цианировании не оказывает существенного влияния ни на скорость растворения золота, ни на качество получаемых хвостов. Содержание золота в хвостах цианирования даже при длительном (32 ч) перемешивании и значительных добавках перекиси бария остается на уровне 2 г/т.

Таблица 2

Результаты опытов по цианированию руды с окислителем (BaO₂)

Показатели	Продолжительность перемешивания, ч			
	0	8	16	32
Загружено BaO ₂ , г:				
в измельчение	5	5	5	5
перед перемешиванием	—	5	5	5
после 8 ч перемешивания	—	—	5	5
после 16 ч перемешивания	—	—	—	5
Всего	5	10	15	20
Крепость фильтратов;				
по NaCN, %	0,091	0,079	0,083	0,082
по CaO, %	0,057	0,427	0,635	1,107
Содержание золота в хвостах цианирования, г/т	11,6	2,8	2,0	2,4
Расход NaCN, кг/т	0,37	0,55	0,49	0,51

Примечание. Высокая концентрация щелочи в растворах является следствием протекания реакции $BaO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Ba(OH)_2 + H_2O_2$ [1].

Таким образом, проведенные опыты свидетельствуют об отсутствии в руде восстановителей, действием которых можно было бы объяснить недоизвлечение золота в процессе цианирования руды.

Для выявления других возможных депрессоров золота были проведены опыты по цианированию исходной руды с металлическими серебряными пластинками-индикаторами.

Известно, что растворение золота в водных растворах щелочных цианидов определяется теми же физико-химическими закономерностями, что и растворение металлического серебра. Поэтому

по поведению последнего в процессе цианирования руды можно получить достаточно четкое представление о скорости растворения золота, составляющей около 200% от скорости растворения металлического серебра.

В качестве руды-эталоны при проведении опытов использовалась чистая кварцевая руда, не содержащая компонентов, способных депрессировать золото при цианировании. Это давало возможность путем сопоставления полученных скоростей растворения серебра решить вопрос о наличии депрессоров золота в исходной руде.

Опыты проводились следующим образом. В цианистую пульпу (условия приготовления которой аналогичны условиям приготовления пульпы в опытах с перекисью бария) вводились пластинки металлического холоднокатаного серебра размером 10×6 мм². В процессе перемешивания пластинки периодически извлекались из пульпы, промывались водой, сушились и взвешивались. По убыли веса пластинок определялась скорость перехода серебра в раствор.

Результаты опытов графически представлены на рис. 2.

Из приведенных графиков видно, что растворение серебряных пластинок в обоих случаях (исследуемая руда и эталон) протекает примерно в одинаковой степени. Средняя скорость растворения $V_{\text{ср}}$, определенная из выражения

$$V_{\text{ср}} = \frac{\Delta P}{St},$$

где ΔP — убыль веса пластинки за весь период перемешивания, мг;

S — суммарная поверхность пластинок, см²;

t — продолжительность обработки, ч.

составила: для исследуемой руды 0,99; для руды-эталоны 1,07 мг/см² в час. Результаты опробования хвостов цианирования обеих руд на серебро показали, что практически все серебро, перешедшее из пластинок в раствор, сохранилось в растворенном виде (см. рис. 2).

Таким образом, по результатам проведенных опытов можно заключить, что исследуемая руда не содержит в своем составе примесей, играющих роль депрессоров или сорбентов золота при

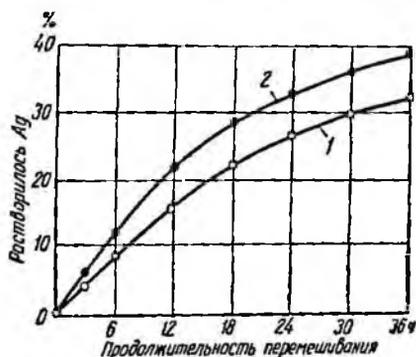


Рис. 2. Графическое изображение результатов опытов по растворению серебряных пластинок-индикаторов: 1 — исследуемая руда; 2 — руда-эталон

цианировании. Следовательно, значительные потери золота с хвостами обработки могут быть объяснены либо неблагоприятным химическим и гранулометрическим составом золотин, либо недостаточным полным вскрытием их в процессе измельчения и цианирования руды.

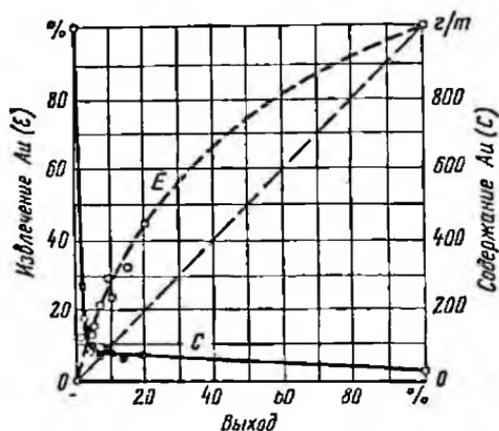


Рис. 3. Показатели извлечения золота в гравитационные концентраты в зависимости от выхода концентратов

(более 20 г/т) и относительно низкое извлечение золота в концентраты (12—30%). В значительной мере показатели гравитационного обогащения руды определяются выходом концентратов (рис. 3).

Для выявления наличия в исследуемой пробе крупного золота были поставлены опыты по гравитационному обогащению руды на лабораторной гидравлической ловушке. Опыты проводились на руде различной крупности. Выход концентрата регулировался изменением количества подаваемой в ловушку воды.

Из анализа полученных результатов (табл. 3) видно высокое содержание золота в хвостах гравитации

Таблица 3
Результаты опытов по гравитационному обогащению руды

Степень измельчения руды, мм	Расход воды, л/мин	Выход концентрата, %	Содержание золота, г/т			Извлечение золота, %
			в концентрате	в хвостах	в исходной руде (по балансу)	
—0,295	10—20	19,0	70,4	20,0	29,6	45,3
—0,295	40—50	10,1	72,4	24,8	29,5	24,4
—0,295	140—160	3,3	73,6	28,7	30,2	8,0
—0,208	10—20	14,5	61,6	21,9	27,6	32,2
—0,208	40—50	7,0	28,7	76,0	28,9	22,4
—0,147	10—20	8,8	99,2	22,3	29,0	30,0
—0,147	40—50	5,0	143,0	25,2	31,1	22,7
—0,104	10—20	4,9	92,0	25,0	28,3	15,8
—0,104	40—50	1,4	274,3	24,4	29,2	13,0
—0,074	10—20	2,6	137,6	22,4	25,4	14,2
—0,074	40—50	0,4	1006,0	26,4	30,1	12,6

В табл. 4 приведены результаты цианирования продуктов гравитационного обогащения руды при измельчении ее до крупности —0,147 мм.

Таблица 4

Результаты опытов по цианированию продуктов
гравитационного обогащения руды

Продукт	Выход, %	Содержание золота, г/т		Потери золота с хвостами цианирования, г/т руды
		в исходных продуктах	в хвостах цианирования	
Концентрат	5,0	143,0	14,0	0,7
Хвосты гравитации	95,0	25,2	1,2	1,1
Исходная руда (по балансу)	100,0	31,1	1,8	1,8

Примечание. Исходная концентрация NaCN в растворе 0,1%; продолжительность перемешивания 24 ч; Ж:Т = 1,5:1; концентрация NaCN и CaO в фильтратах после цианирования соответственно 0,075—0,080 и 0,003—0,005%.

Проведенные опыты указывают на возможность концентрирования некоторого количества упорного золота в отдельных продуктах (гравитационные концентраты), которые могут быть выведены из общей схемы цианирования и обработаны в отдельном цикле. В целом же полученные технологические показатели (извлечение золота в гравитационные концентраты, потери его при цианировании хвостов гравитации) позволяют сделать вывод, что недоизвлечение золота из исследуемой руды не является следствием наличия в ней крупных золотинок, а вызывается другими причинами, связанными с характером ассоциации золота с рудными и породообразующими минералами.

Для изучения указанных факторов был проведен рациональный анализ руды на золото (рис. 4).

Таблица 5

Результаты химического рационального анализа руды на золото

Форма нахождения золота	Количество золота	
	г/т руды	%
Растворимое в NaCN	26,8	93,7
Нерастворимое в NaCN , в том числе	1,8	6,3
Ассоциированное с оксидами железа	1,7	5,9
Ассоциированное с кварцем и другими минералами, не растворимыми в HCl	0,1	0,4

Примечание. 1. Выход кислотного остатка 40,3%. 2. Содержание золота в хвосте II цианирования 0,3 г/т.

Результаты рационального анализа приведены в табл. 5, из которой следует, что основная масса золота, не извлекаемого

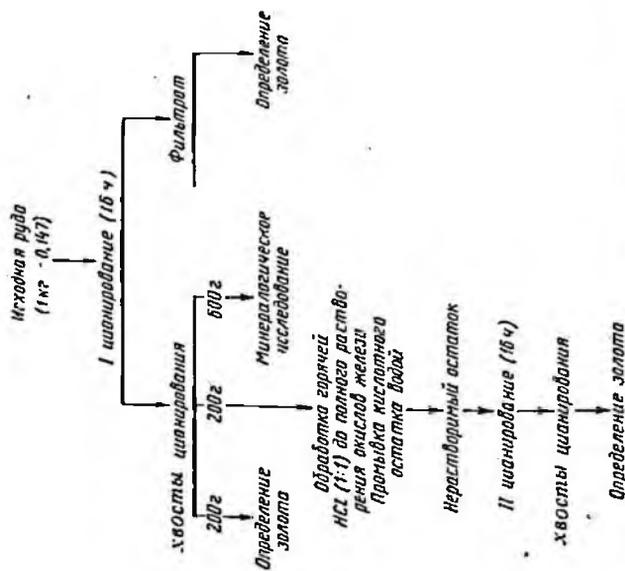


Рис. 4. Схема рационального анализа руды на золото

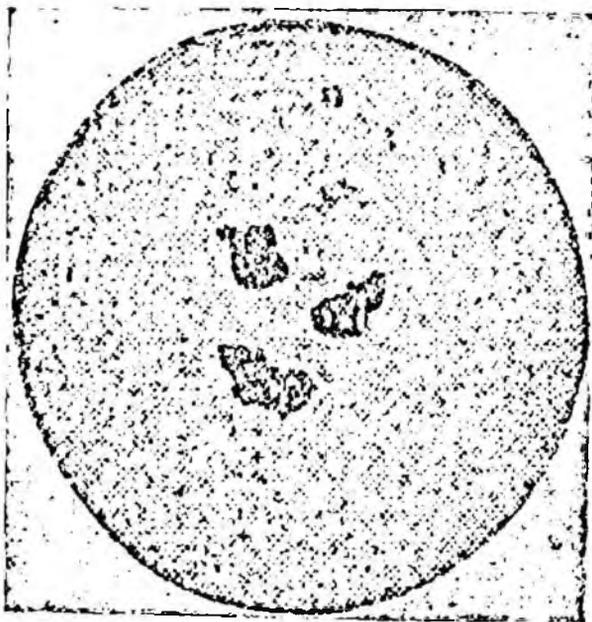


Рис. 5. Золото в пленках, выделенное из хвостов цианирования руды. X20

цианированием (1,7 г/т), приходится на окристую часть руды, основу которой составляют окислы и гидроокислы железа.

При микроскопическом исследовании хвостов I цианирования в нем были обнаружены золотинки крупностью до 0,2—0,5 мк (рис. 5). Присутствие таких зерен золота в хвостах не может быть объяснено недостаточным вскрытием руды в процессе ее измельчения. Следовательно, основной причиной недоизвлечения золота при цианировании является наличие на поверхности золотин пленок, препятствующих растворению металла в цианистых растворах.

Для экспериментальной проверки данного факта были поставлены опыты по цианированию руды после предварительного прокаливания ее в муфеле при различных температурах.

Как известно, при нагревании до температуры 300—400°С плотные пленки гидроокислов железа разрушаются с выделением кристаллизационной влаги и образованием пористой окиси Fe_2O_3 . В результате этого золото становится доступным воздействию $NaCN$ и легко переходит в раствор при последующем цианировании. На этом принципе основан процесс извлечения золота из некоторых золото-содержащих руд, нашедший практическое применение уже в начале этого столетия [2, 3].

Из графиков, представленных на рис. 6 и 7, видно, что прокаливание исследуемой руды также дает значительный эффект и таким образом подтверждает наличие в руде золота, покрытого гидратированными пленками железа. Потери золота с хвостами цианирования снижаются с 2 до 0,6—0,8 г/т, т. е. почти в 3 раза. При этом лучшие показатели цианирования достигаются в случае обжарки руды, прокаленной при температуре 300—350°С. Отклонения температуры от ее оптимального значения в ту и другую сторону приводят к увеличению потерь золота с хвостами. Особенно отрицательно сказывается применение высоких температур (500°С и выше).

Характерно, что с увеличением температуры увеличивается и концентрация щелочи в цианистых растворах, присутствие которых является следствием диссоциации карбонатов, присутствие которых

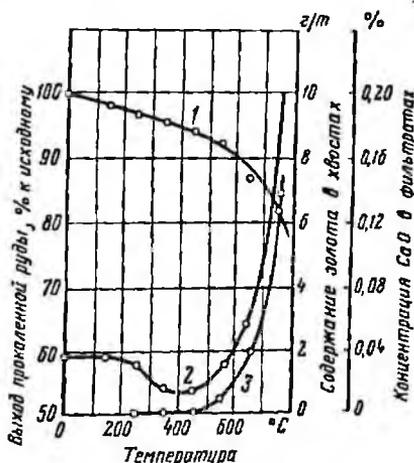


Рис. 6. Влияние температуры прокаливания на технологические показатели процесса цианирования:

1 — выход прокаленной руды; 2 — содержание золота в хвостах цианирования; 3 — концентрация CaO в фильтратах после цианирования

в руде установлено как химическим, так и минералогическим анализом. Это позволяет высказать предположение о существовании определенной зависимости между процессом разложения карбонатов и депрессией золота при прокаливании и цианировании руды. Очевидно, что для достижения высоких технологических показателей по извлечению золота методом цианирования необходимо, чтобы термическая обработка руды проводилась в условиях, при которых процесс диссоциации карбонатов протекает в минимальной степени.

Весьма показательными являются результаты опытов по определению оптимальной продолжительности прокаливания (рис. 7).

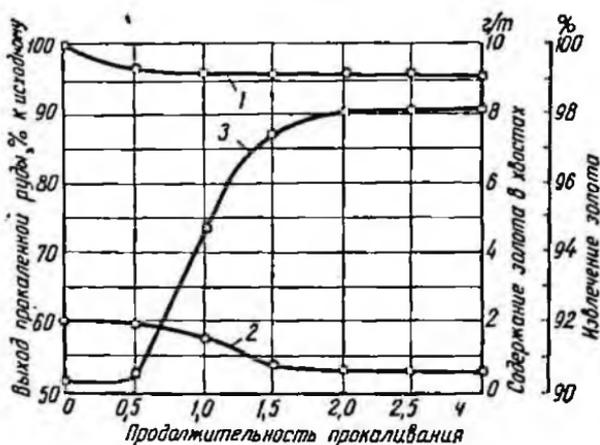


Рис. 7. Влияние продолжительности прокалики на показатели процесса цианирования:
1 — выход прокаленной руды; 2 — содержание золота в хвостах цианирования; 3 — извлечение золота

Из представленных на рис. 7 графиков видно, что процесс дегидратации руды при температуре 300—350° С фактически заканчивается уже в течение 30-минутного прокаливания. Доказательством этого является одинаковый выход продуктов в последних четырех опытах (продолжительность обработки 30—120 мин). Однако для полного разрушения поверхностных пленок на золоте данная продолжительность является недостаточной. Минимальное содержание золота в хвостах цианирования достигается при продолжительности прокаливания 2 ч.

Последующие опыты показали, что оптимальный режим цианирования руды после прокаливания практически не отличается от режима цианирования «сырой», т. е. непрокаленной руды (концентрация NaCl 0,2%; Ж:Т=1,5:1), однако расход извести в первом случае повышается с 12 до 16 кг/т (по 47% CaO).

Значительный технологический эффект дает измельчение руды в цианистом растворе, позволяющее почти в три раза сократить необходимую продолжительность перемешивания (рис. 8).

Таким образом, результаты проведенных опытов в целом показывают, что до 50% упорного золота в руде представлено зернами, поверхность которых покрыта гидратированными пленками окислов, разрушающимися в процессе термической обработки руды. Остальные 50% металла, теряемого с хвостами цианирования

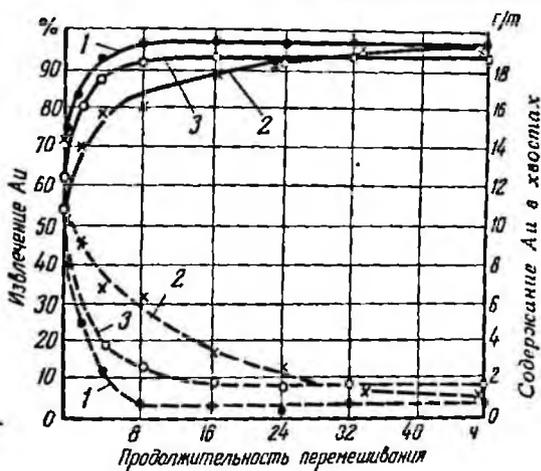


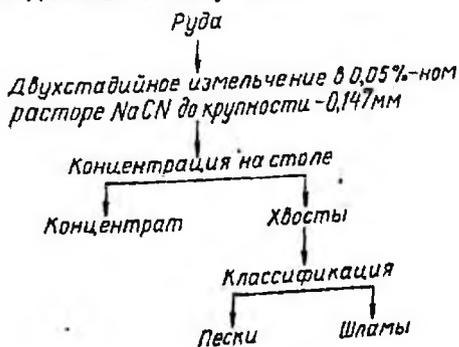
Рис. 8. Скорость растворения золота при цианировании:

1 — прокаленная руда, измельчение в растворе NaCN; 2 — прокаленная руда, измельчение в воде; 3 — «сырая» руда, измельчение в растворе NaCN. На левой оси ординат нанесены технологические показатели, полученные при обработке руды по схеме: измельчение — распульровка в растворе — фильтрация

ния, могут быть отнесены за счет золота, покрытого безводными пленками окислов железа и марганца, которые не разрушаются в процессе прокаливания руды.

Наличие в руде двух форм упорного золота вызвало необходимость постановки специальных опытов для определения характера золота в различных технологических продуктах.

Опыты проводились по следующей схеме:



Полученные продукты подвергались гидрометаллургической обработке по двум вариантам:
 прямое цианирование в оптимальных условиях;
 цианирование после предварительного прокаливания.
 Результаты опытов приведены в табл. 6.

Таблица 6

Результаты цианирования продуктов гравитационного обогащения руды (непосредственное цианирование и цианирование с предварительным прокаливанием)

Исходный продукт	Выход, %	Содержание золота в ис- ходном, г/т	Содержание золота в хвостах цианирования, г/т	
			без прокали- вания	с прокали- ванием
Концентрат	10,7	50,8	5,5	6,5
Пески	29,9	7,4	2,4	0,2
Шламы	59,4	1,1	0,2	0,2
Итого (смесь про- дуктов, по балансу)	100,0	8,3	1,4	0,9

Из табл. 6 следует, что золото, покрытое гидратированными пленками железа, концентрируется в основном из песковой части хвостов гравитационного обогащения, прокаливание которых дает значительный технологический эффект.

Золото, ассоциированное с безводными окислами железа и марганца, в процессе обработки руды по указанной схеме переходит в гравитационные концентраты, выведение которых из цикла цианирования значительно улучшает суммарные технологические показатели по извлечению золота в раствор. Что касается шламов, то они практически не содержат упорного золота и поэтому могут быть успешно обработаны методом прямого цианирования.

Для обработки исследуемой руды рекомендована технологическая схема, включающая следующие основные операции:

1. Измельчение всей массы руды в цианистом растворе (известь по 100% CaO 6 кг/т) до крупности — 0,295 мм в замкнутом цикле с отсадкой и классификацией.
2. Обесшламливание хвостов гравитационного обогащения.
3. Термическая обработка (прокаливание) песков при температуре 300—350°С с последующим доизмельчением их до крупности — 0,147 мм и цианированием в следующих оптимальных условиях: исходная концентрация NaCN в растворе 0,2%; Ж:Т при перемешивании 1,5:1; продолжительность перемешивания 16 ч.
4. Цианирование шламов (продолжительность 1—2 ч).
5. Осаждение золота из цианистых растворов.

Получаемые в процессе обработки руды гравитационные концентраты рекомендовано направлять на медеплавильный завод

для использования их в качестве золотосодержащего флюсового материала.

Суммарные технологические показатели обработки руды по указанной схеме приведены ниже:

Содержание золота в гравитационном концентрате (выход 10%), г/т	50—55
Содержание золота в хвостах цианирования шламов (выход 60%), г/т	0,2
Содержание золота в хвостах цианирования песков (выход 30%), г/т	0,2
Извлечение золота, %:	
в гравитационный концентрат	16,6
в растворы цианирования	82,8
<hr/>	
Итого	99,4
Общее извлечение золота с учетом переработки концентрата на пиromеталлургическом заводе (зачетное извлечение золота на заводе 96%), %	99,1
Средневзвешенное содержание золота в отвальных хвостах (выход 90%), г/т	0,2
Расход NaCN на обработку руды, кг/т	0,86

Выводы

1. Выявлены причины недоизвлечения золота при цианировании железистой золотосодержащей руды. Показано, что основные потери металла с хвостами цианирования вызваны наличием в руде золота, покрытого минеральными пленками, часть которых может быть вскрыта в процессе термической обработки (прокаливание) руды при температуре 300—350°С.

2. Установлено что основная масса упорного золота в руде концентрируется в песковых продуктах (гравитационный концентрат, обесшламленные хвосты гравитации), выход которых составляет около 40% от руды.

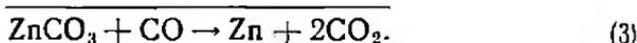
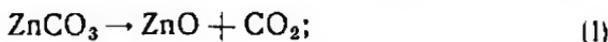
3. В результате изучения природы упорного золота и распределения его по отдельным технологическим продуктам разработана рациональная схема переработки руды, обеспечивающая получение отвальных хвостов со средневзвешенным содержанием золота 0,2 г/т при извлечении золота в товарную продукцию (гравитационный концентрат, цианистые растворы) 99,4%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1952.
2. Gardiner V. L. Metallurgy at Connamara Gold Mine, Mining Magazine, v. XXII, 1960.
3. Агеенков В. Г. Кальцинирование упорных руд в металлургии золота. «Цветные металлы», 1960, № 1.

О ПОВЕДЕНИИ СМИТСОНИТА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ

Механизм восстановления карбоната цинка может быть представлен следующей схемой:



По литературным данным [1], величина изобарно-изотермического потенциала реакции разложения карбоната цинка (1) в интервале температур 100—400° изменяется от +1235 до -10 960 кал/моль, т. е. с увеличением температуры равновесие реакции (1) смещается в правую сторону.

А. И. Цветков [2], исследуя реакцию термической диссоциации смитсонита термографическим методом, установил, что разложение его интенсивно проходит при температуре 370—460° С с образованием окиси цинка и двуокиси углерода.

Начало восстановления окиси цинка относится к температурам 375—420° С [3—4]. Окись цинка восстанавливается интенсивно при температурах 1000—1200° С [5]. Конечными продуктами реакции (2) при высоких температурах являются пары цинка и углекислый газ. Достаточная скорость процесса обеспечивается лишь при удалении продуктов восстановления из сферы реакции.

В окисленных полиметаллических рудах карбонат цинка присутствует в виде минерала смитсонита, который обычно встречается в землестых или плотных скрытокристаллических агрегатах, натечных формах, а также в виде корок, скорлуповатых, ячеистых и пористых масс. Смитсонитовые руды являются ценным сырьевым источником для получения цинка. Содержание цинка в этих рудах может превышать содержание его в сульфидных рудах в 2—3 раза.

Вместе с тем сведения о механизме восстановления как природного, так и искусственно приготовленного карбоната цинка в литературе не приводятся.

Ниже изложены результаты экспериментального исследования кинетики совместного термического разложения и восстановления природного карбоната цинка — смитсонита. Параллельно проводилось изучение восстановимости продукта термической диссоциации смитсонита — окиси цинка — и реактивной окиси цинка.

Методика исследования

Объектом исследования служил смитсонит одного из месторождений Восточного Забайкалья.

Исходный минеральный материал измельчался до крупности 0,150—0,175 мм, после чего из него под бинокулярной лупой отбирались наиболее чистые кристаллы. Химический состав подготовленного к работе продукта приведен в табл. 1.

Химический состав смитсонита, %

Таблица 1

Компоненты	Zn	CO ₂	Pb	Fe	SiO ₂	Mg	Ca	Cd	S	ZnCO ₃
Содержание	51,4	34,6	0,3	0,3	0,1	0,1	0,2	0,15	0,1	98,57

Микроскопическое исследование минерала показало, что остаточный сфалерит придает светло-белой окраске смитсонита слабо-буроватый оттенок.

Продукт, полученный при прокаливании смитсонита в токе азота при температуре 650°С в течение 3 ч, содержал 97,7% окиси цинка и примеси, входившие в состав минерала. Окись цинка реактивная чистотой 99,8% была подготовлена к работе прокаливанием ее в аналогичных условиях.

Методика исследования была основана на непрерывном определении количества выделяющейся двуокиси углерода и фазовом химическом анализе остатков по схеме, разработанной в Институте металлургии им. Байкова Государственного комитета по черной и цветной металлургии при Госплане СССР [6]. Возгоны, сконденсированные на холодных стенках реакционной реторты, смывались разбавленной горячей азотной кислотой и подвергались анализу на содержание в них цинка.

Опыты проводились на установке проточного типа (рис. 1). В качестве газовой среды использовались азот и смеси азота с окисью углерода, тщательно очищенные от посторонних газов и осушенные.

Предварительно было установлено, что восстановление практически не зависит от величины исходной навески (в пределах 0,1—0,3 г). Навеска смитсонита была принята равной 0,2 г. Расход газовой смеси 1 л/ч обеспечивал достаточный избыток восстановителя при максимально возможных скоростях процесса. Навески окиси цинка, полученной при прокаливании смитсонита, и окиси цинка реактивной составляли соответственно 0,131 и 0,128 г. Количество цинка во всех исходных продуктах было одинаковым и составляло 0,1028 г.

Отсчет длительности опыта производился с момента совпадения температур, измеряемых двумя термопарами, одна из которых помещалась внутри трубы, а вторая—у наружной стенки реакционного сосуда. Температура регулировалась с точностью ±5°.

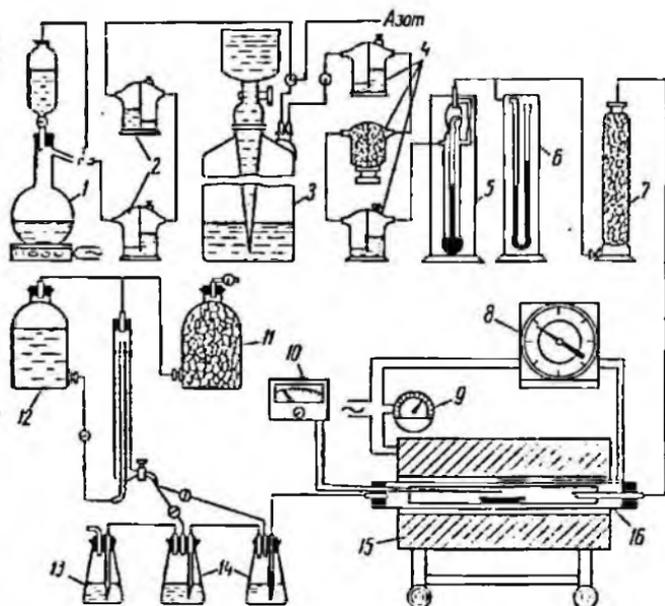


Рис. 1. Схема установки проточного типа:

1 — аппарат для получения CO_2 ; 2 — склянки Тищенко с едким кали и серной кислотой; 3 — газометр; 4 — склянки Тищенко с едким кали, аскаритом и серной кислотой; 5 — реометр; 6 — манометр; 7 — колонка с хлористым кальцием; 8 — потенциометр ЭПД-12; 9 — амперметр; 10 — милливольтметр МПП-254; 11 — банка с натрочной известью; 12 — банка с титрованным раствором едкого бария; 13 — контрольная склянка; 14 — склянки для поглощения углекислоты; 15 — силтловая печь; 16 — кварцевая труба с конденсатором и лодочкой

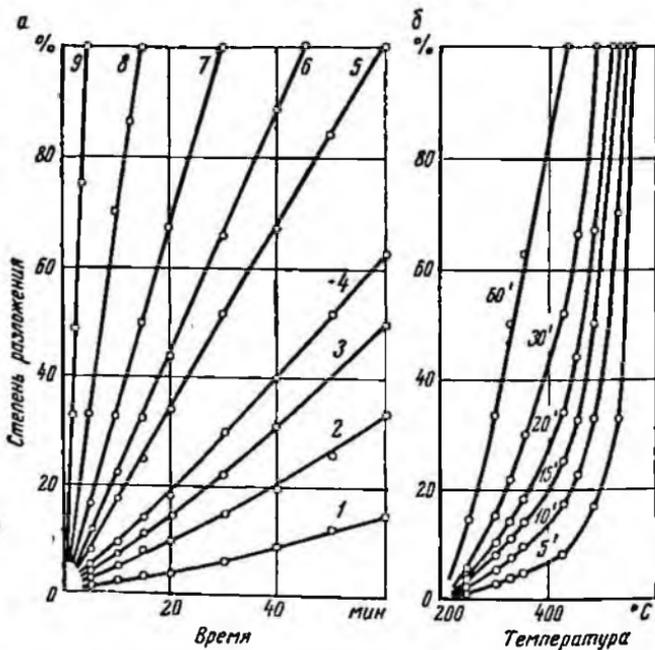


Рис. 2. Зависимость степени термического разложения смектонита от продолжительности (а) и температуры (б):

1 — 250° С; 2 — 300° С; 3 — 325° С; 4 — 350° С; 5 — 425° С; 6 — 450° С;
7 — 480° С; 8 — 525° С; 9 — 550° С

Результаты опытов

Данные по термической диссоциации смитсонита представлены на рис. 2. Заметное разложение минерала отмечается при 250° и при 550° С заканчивается за 5 мин. При 600° С выделение углекислоты полностью прекращалось спустя 2 мин после начала опыта.

Продуктами диссоциации смитсонита являлись во всех случаях окись цинка и углекислый газ.

Результаты математической обработки экспериментальных данных подтверждают применимость к реакции разложения смитсонита топокинетического уравнения [7]

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n}, \quad (1)$$

выведенного исходя из предположения, что процесс идет через возникновение и рост ядер твердого продукта. В этом уравнении α — доля разложившегося вещества; t — время от начала реакции.

Константы скорости реакции рассчитывались с помощью уравнения [7]

$$\lg K = \lg n + \frac{\lg k}{n}.$$

Значения коэффициента n при температурах 250—600° С изменяются от 1,03 до 1,3. Это указывает на то, что потенциальными центрами реакции неразложившегося карбоната цинка являются целые грани кристаллов.

Зависимость вычисленных констант скоростей реакции разложения от температуры подчиняется уравнению

$$\lg K = 1,6 - \frac{2185}{T}.$$

Кажущаяся энергия активации составляет 10 000 кал/моль.

Из изложенного следует, что разложение природного карбоната цинка во всем исследованном интервале температур проходит в кинетической области.

Исследования восстановления смитсонита и окиси цинка, полученной при прокаливании смитсонита, проводились в интервале температур 600—1100° С. Предварительно были поставлены специальные опыты для изучения скорости возгонки цинка в условиях эксперимента. Навеска цинковой пыли марки ЦВ составляла 0,100 г, что приблизительно соответствовало содержанию цинка в навесках исходных продуктов восстановления. Содержание окиси углерода в газовой фазе 100%, температура 500—750° С.

Результаты исследования приведены в табл. 2.

Как видно из таблицы, цинк возгоняется с заметной скоростью выше 525° С. Полученные данные хорошо согласуются с приведенными в литературе [8] сведениями по давлению насыщенного пара металлического цинка. Как при восстановлении смитсонита и

оксида цинка, так и в опытах по возгонке чистого металлического цинка на внутренней поверхности реакционной трубы наблюдался налет сажи углерода, что являлось следствием побочной реакции $2CO \rightarrow CO_2 + C$ за счет катализирующего действия металлического цинка. Начало заметного появления угле-

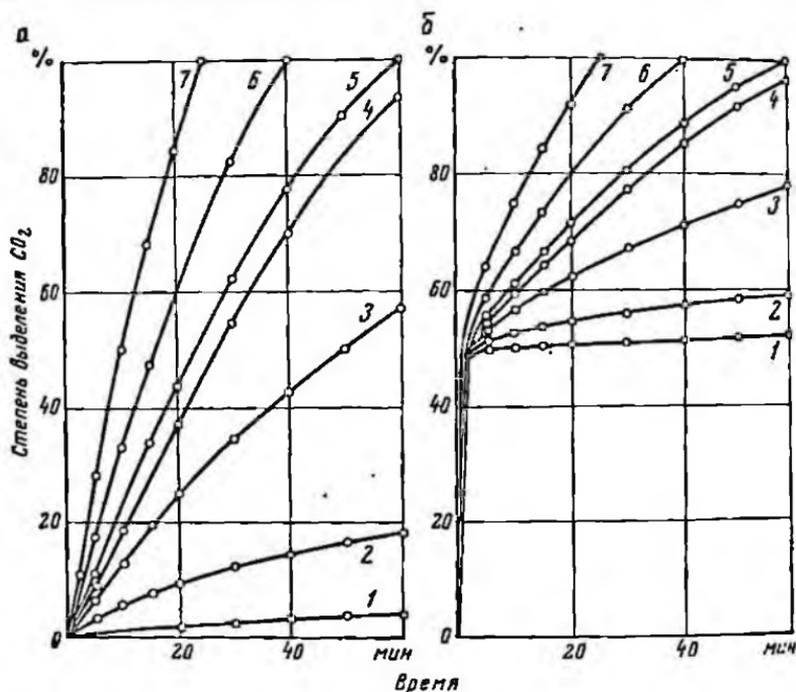


Рис. 3. Зависимость выделения углекислоты при восстановлении окиси цинка (а) и смитсонита (б) от продолжительности и температуры:

1 — 600° С; 2 — 700° С; 3 — 800° С; 4 — 900° С; 5 — 925° С; 6 — 1000° С; 7 — 1100° С

рода относилось к температуре 650° С, однако его максимальное количество не превышало 0,05% от веса восстановленного цинка, что указывает на малое развитие этой реакции в условиях эксперимента.

Таблица 2

Переход цинка в возгоны; время 60 мин

Температура, °С	500	525	550	600	650	675	700	750
Степень улетучивания, %	1	7	15	37	59	77	97	100 (за 40 мин)

На рис. 3, а представлена зависимость количества углекислоты, выделяющейся при восстановлении продукта термического раз-

жения смитсонита (оксида цинка) от продолжительности опыта. Из этих данных можно заключить, что полное восстановление может быть достигнуто за 60 мин при 925°C , за 40 мин при 1000°C и за 25 мин при 1100°C . Кривые на рис. 3, б характеризуют газовыделение суммарного процесса, включающего термическое разложение природного карбоната цинка и последующее восстановление окиси цинка. Как видно из этого рисунка, 50% всей углекислоты выделяется за короткий промежуток времени, не превышающий 2 мин при 600°C . В дальнейшем скорость выделения двуоксида углерода

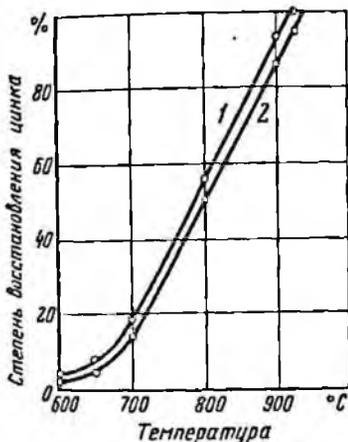


Рис. 4. Зависимость восстановления цинка из его соединений от температуры; время 60 мин; концентрация CO 100%:

1 — смитсонит и продукт его диссоциации (окись цинка);
2 — окись цинка реактивная

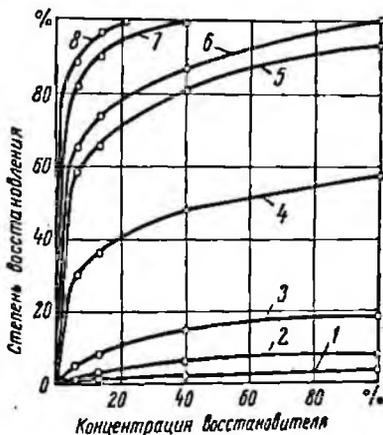


Рис. 5. Зависимость степени восстановления цинка из смитсонита от концентрации окиси углерода в газовой фазе; время 60 мин:

1 — 600°C ; 2 — 650°C ; 3 — 700°C ; 4 — 800°C ; 5 — 900°C ; 6 — 925°C ; 7 — 1000°C ; 8 — 1100°C

резко снижается, что связано с окончанием термического разложения смитсонита и началом восстановления продукта его диссоциации. Полное восстановление минерала до металлического цинка происходит при тех же условиях, что и в случае восстановления окиси цинка (рис. 3, а).

Из рис. 4 следует, что реактивная окись цинка восстанавливается несколько медленнее (кривая 2), чем смитсонит и окись цинка, полученная при его разложении (суммарная кривая 1), что может быть объяснено большей упорядоченностью кристаллической структуры окиси и иным гранулометрическим составом.

Следует отметить, что в температурном интервале $600-1100^{\circ}\text{C}$ в остатках восстановления не обнаружено металлического цинка ввиду высокой степени его улетучивания при этих условиях.

Повышение концентрации окиси углерода в газовой фазе увеличивает степень восстановления цинка в интервале температур (рис. 5). Так, например, при температурах выше 1000°C и

содержании окиси углерода в газовой фазе свыше 40% процесс проходит до конца.

Таблица 3

Максимальные скорости реакции восстановления окиси цинка и температурные коэффициенты; концентрация CO 100%

Температура, °C	Скорость восстановления, % восстановленного Zn в минуту	Температурный коэффициент $n_{T^{\circ} + \Delta T^{\circ}}/n_{T^{\circ}}$
600	0,10	—
700	0,64	6,4
800	1,55	2,4
925	2,37	1,5
1000	3,52	1,5
1100	5,50	1,5

Данные по скорости восстановления окиси цинка, полученной при разложении смитсонита, представлены на рис. 6. Как видно при всех температурах процесс восстановления начинается с максимальных скоростей. Значения максимальных скоростей и соответствующих температурных коэффициентов приведены в табл. 3.

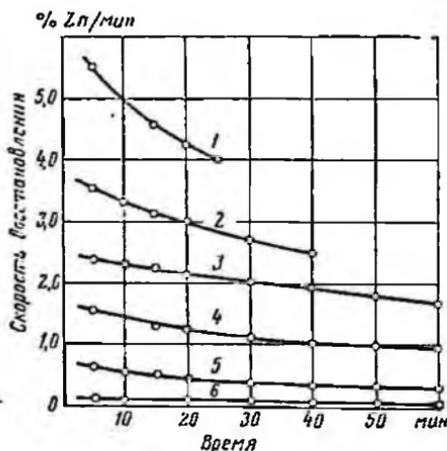


Рис. 6. Зависимость скорости восстановления окиси цинка от продолжительности; концентрация CO 100%:

1 — 1100° C; 2 — 1000° C; 3 — 925° C; 4 — 800° C;
5 — 700° C; 6 — 600° C

Математическая обработка экспериментальных данных показала, что скорость восстановления окиси цинка, полученная при разложении смитсонита, выражается уравнением 1-го порядка

$$K = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{1}{1-\alpha} \quad (2)$$

где α — доля восстановленного вещества;
 τ — время от начала реакции.

Уравнение применимо при предположении, что активные центры образуются одновременно на гранях всех кристаллов, причем рост их вдоль плоскостей кристаллов происходит во много раз быстрее, чем вглубь.

Зависимость вычисленных констант скоростей реакции восстановления окиси цинка от температуры подчиняется уравнению

$$\lg K = 2,5 - \frac{4810}{T}$$

Кажущаяся энергия активации составляет 22 000 кал/моль.

Анализ экспериментальных данных по восстановлению смитсонита показал, что начало процесса (см. рис. 3, б) выражается топокинетическим уравнением (1). Энергия активации при этом равна 10 000 кал/моль, что совпадает с вычисленной ранее энергией активации для термического разложения смитсонита в инертной атмосфере.

Таким образом, в начале опыта происходит только распад минерала до структурно свободной окиси цинка и углекислоты.

Дальнейший ход процесса выражается уравнением 1-го порядка (2).

Энергия активации определена равной 22 000 кал/моль, что соответствует энергии активации изученной реакции восстановления продукта распада смитсонита (окиси цинка).

На основании выполненных исследований можно заключить, что в реальных (металлургических) условиях при температуре 400—600°С разложение смитсонита до структурно свободной окиси цинка будет происходить с большими скоростями, причем выше 600°С практически мгновенно.

Оптимальными условиями восстановления полученной окиси цинка являются: температура 925—1100°С, продолжительность 30—60 мин, концентрация окиси углерода в газовой фазе не ниже 40%.

Полученный в процессе восстановления металлический цинк будет переходить в газовую фазу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимов Я. И., Крестовников А. Н., Шахов А. С. Химическая термодинамика в цветной металлургии, т. 1. Металлургиздат, 1961.
2. Цветков А. И. Безводные карбонаты. Труды института геологических наук, вып. 120, петрографическая серия, 35. Изд. АН СССР, 1949.
3. Цветков Ю. В., Чижиков Д. М. О кинетике восстановления окиси цинка окисью углерода. Труды института металлургии АН СССР, вып. 3. Изд. АН СССР, 1958.
4. W. Mostowltzsch. Metallurgie, 8, 787 (1911).
5. Клушин Д. Н. Механизм процесса восстановления окиси цинка углеродом. Диссертация. ГИИЦветмет, 1953.
6. Трацевницкая Б. Я., Цветков Ю. В. Фазовый анализ продуктов совместного восстановления окислов свинца и цинка. Фазовый (рациональный) анализ руд цветных металлов, продуктов их обогащения и металлургической переработки. ЦИИЦветмет, 1961.
7. Болдырев В. В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. Изд. Томского университета, 1958.
8. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. Металлургиздат, 1952.

СИНТЕТИЧЕСКАЯ СЛЮДА

*А. А. Сергеев-Бобр***ИЗЫСКАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧНЫХ ШИХТ
ДЛЯ КРИСТАЛЛОСИНТЕЗА ФТОРФЛОГОПИТА**

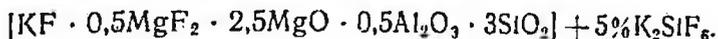
Как известно, способы увеличения размеров и процентного выхода деловых кристаллов слюды многообразны и кроются не только в методах кристаллизации и переходе к крупнообъемным плавкам, но и в составе расплавляемой шихты.

Выращивание кристаллов фторфлогопита из расплава представляет сложную проблему, в частности, из-за того, что фторфлогопит кристаллизуется не из мономинеральной системы, а из сложной эвтектики даже в том случае, когда исходная шихта имеет стехиометрический состав и используются герметичные тигли. Наряду со слюдой в продукте кристаллизации всегда содержатся те или иные минералы-примеси (не менее 5—10%), поведение и распределение которых в процессе кристаллизации в значительной мере определяется температурным режимом и составом исходной шихты. Кроме того, из-за склонности расплава к переохлаждению очень трудно добиться повторяемости опытов и хорошего качества кристаллов, что также затрудняет выращивание фторфлогопита.

Совершенно очевидно, что можно предложить много различных шихт для синтеза фторфлогопита, которые будут отличаться как составом основных компонентов, так и компонентами, избыточными против стехиометрии, вводимыми для компенсации потерь летучих, улучшения кристаллизационной способности расплава и снижения содержания вредных примесей в продукте кристаллизации. Существуют различные взгляды на состав и формулу шихты.

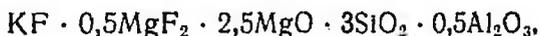
Так, В. Г. Ноздрина и А. А. Штернберг [1], проводя опыты в герметичных тиглях, пришли к выводу, что «не имеет значения, в виде каких соединений взяты компоненты шихты, важно, чтобы соотношение элементов соответствовало составу фторфлогопита». Кроме того, они предполагают, что введение в шихту избыточного количества каких-либо фторидов, видимо, не является перспективным для улучшения ростовых свойств слюды. Того же мнения (в условиях герметичных тиглей) придерживаются И. Н. Аникин и К. И. Рудич [2]. Они также отмечают, что избыток фторидов до 5—10% можно использовать только в особых, специфических условиях, когда при выращивании кристаллов будут отсутствовать помехи со стороны рядом растущих кристаллов, т. е. при условии

применения затравок и монокристалльного роста. Но в другой работе И. Н. Аникин и Г. Ф. Евдокимова [3] приходят к выводу, что небольшой избыток фторидов положительно сказывается на образовании кристаллов даже в случае их друзового роста. Наиболее удачными были опыты на шихте состава:

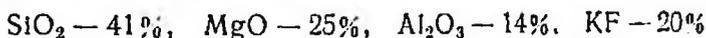


При этом авторы отмечают, что представляется также перспективным введение в шихту избытка MgF_2 .

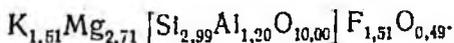
В то же время экспериментами М. С. Лейзерсона и И. И. Ямзина [4, 5, 6] установлено, что оптимальной шихтой для синтеза фторфлогопита является следующая:



а в опытах К. В. Капралова, Ю. В. Корицкого и Н. Н. Шефтеля [7] лучшие результаты были получены на шихте состава



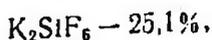
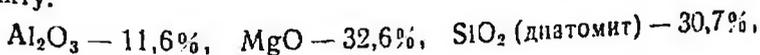
или по пересчету на формулу слюды



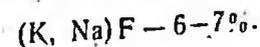
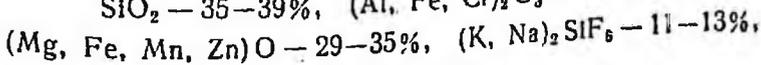
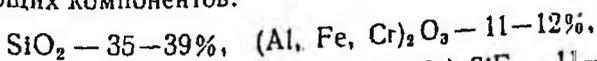
Такое же разнообразие взглядов на состав и формулу шихты можно отметить и у зарубежных исследователей, патенты которых касаются прежде всего состава шихты и метода кристаллизации.

Интересные результаты по синтезу слюды получили Миддель и Эйтель с Дитцелем [8, 9]. Предложенные ими формулы шихт имеют некоторые специфические особенности, так как они обычно использовали керамические тигли, частично растворяющиеся в агрессивном слюдяном расплаве. Например, резко занижено содержание SiO_2 против стехиометрии, ибо учитывается, что SiO_2 из тигля частично переходит в расплав и изменяет его формулу.

Дитцель [8, 9] в керамических тиглях использовал следующую шихту:

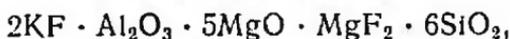
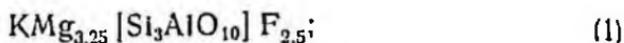


что в пересчете на формулу слюды составляет $\text{K}_{0,96} \text{Mg}_{3,49} [\text{Si}_{2,66} \text{Al}_{0,95} \text{O}_{9,13}] \cdot \text{F}_{2,87}$. А для графитовых тиглей им предложена смесь из следующих компонентов:



Миддель в своей работе использовал в основном шихты состава
 $2KF \cdot Al_2O_3 \cdot 5MgO \cdot 1,5MgF_2 \cdot 6SiO_2$,

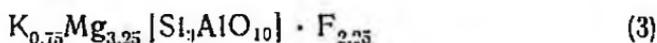
т. е.



т. е.



т. е.

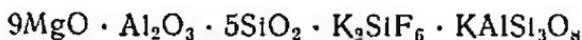


и другие.

Он отмечает, что шихта (3) в сравнении с шихтами (1) и (2) дала более мелкие кристаллы.

Американские исследователи [10, 11, 12] при подборе компонентов для синтеза слюды исходили главным образом из соображений их дешевизны.

С этих позиций ими рекомендуются две шихты на технических компонентах:



или

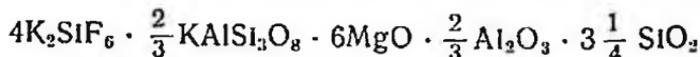


или

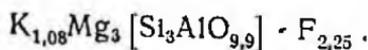


Причем наибольшее предпочтение отдается последней формуле, где фтор взят в избытке в 1 атом при эквивалентном недостатке кислорода, чтобы возместить потери фтора в результате улетучивания.

Первая шихта использовалась также в следующем варианте:



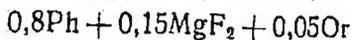
или



Но при этом отмечается, что полевой шпат $(K, Na, Ca)Al \cdot Si_3O_8$ из-за изоморфных примесей в его структуре является маложелательным компонентом. Выход деловых кристаллов из закристаллизовавшейся массы составляет $\sim 1\%$, остальное — скрап, идущий на производство слюдоматериалов.

В связи с проблемой получения фторфлогопита Нода [13, 14, 15, 16] было исследовано влияние избытка и недостатка тех или иных реагентов на кристаллизационные свойства расплава и выпадение из него минералов-примесей.

В одной из изученных им систем [18] — фторфлогопит (Ph) — ортоклаз (Or) — фтористый магний (MgF_2) — наиболее крупные кристаллы [13] были получены из расплава, имевшего формулу:



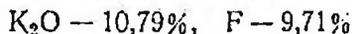
или



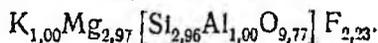
Последующими работами Нода и его сотрудников [14] было выявлено, что введение в шихту избытка KF $\sim 5-10\%$ против стехиометрии способствует снижению переохлаждения расплава, что предотвращает одновременное образование большого числа центров кристаллизации.

Кроме того, отмечается [15], что на начало кристаллизации фторфлогопита и величину переохлаждения значительное влияние оказывает температурный режим получения расплава.

Для производства слюды бестигельным методом Нода с сотрудниками [16] запатентована шихта состава:



или, если пересчитать на формулу слюды



Эта шихта плавится и отливается в бруски, которые впоследствии переплавляются бестигельным методом для выращивания кристаллов фторфлогопита.

В одной из работ Т. Мацусита и А. Исикава по изучению состава шихты [17] даются следующие рекомендации:

1. Количество Al_2O_3 в шихте необходимо брать в соответствии со стехиометрической формулой фторфлогопита.
2. Фтор следует брать в избытке (в лучших плавках его избыток составлял $0-0,5$ моль).

3. Отклонение содержания как K_2O , так и MgO против стехиометрии действуют в одном направлении. Небольшой избыток MgO порядка $0,5-1$ моль или K_2O в пределах $0,3-0,5$ моль отвечает условиям, наиболее благоприятным для кристаллизации. Недостаток K_2O или MgO ухудшает кристаллизацию слюды.

4. Недостаток SiO_2 в пределах $0,5-1$ моль способствует получению хороших результатов кристаллизации слюды, а избыток SiO_2 неблагоприятно сказывается на росте кристаллов.

5. Суммарный избыток $MgO \approx 0,5-1$ моль и $K_2O \approx 0,3-0,5$ моль при недостатке SiO_2 и избытке F до $0,5$ моль соответствует оптимальному составу шихты, обеспечивающему получение крупных кристаллов.

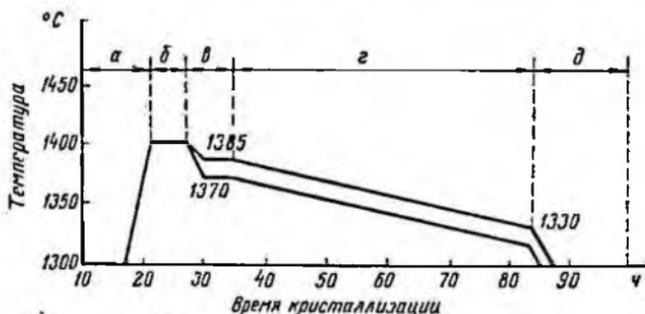
Необходимо отметить, что авторами использовались керамические тигли, что не исключало возможности перехода в расплав части SiO_2 и Al_2O_3 из тигля.

Впоследствии изложенные выше выводы легли в основу патента [18].

В более поздних работах (1960—1961 гг.) авторов [19, 20] также показано, что избыток F, MgO, K₂O улучшает, а SiO₂ ухудшает условия роста кристаллов слюды.

Из изложенного следует, что нет единой точки зрения на оптимальный состав шихты для синтеза фторфлогопита. Кроме того, некоторые из рекомендованных рецептов шихт нельзя использовать без соответствующих поправок, так как они опробовались в керамических тиглях.

В связи с этим возникла необходимость экспериментального изучения влияния состава шихт на синтез фторфлогопита.



Температурный график кристаллизации фторфлогопита:

а — время расплавления шихты; б — выдержки для гомогенизации расплава; в — установки заданного градиента и повторной гомогенизации; г — то же, кристаллизации; д — время охлаждения печи

Работа проводилась в силитовой печи с двумя автономными секциями нагревателей, расположенных горизонтально. Такая конструкция позволяет создать плоскопараллельное тепловое поле в соответствии с тем, как это требуется для кристаллизации по методу Штебера [9].

Площадь печного пространства 2600 см², высота 44 см, потребляемая мощность печи при 1400°С ≈ 12—15 квт. Силовое питание верхних и нижних нагревателей осуществляется отдельно, что позволяет задавать и поддерживать в печи в процессе кристаллизации необходимый градиент температуры.

Программное автоматическое управление температурой выполнялось за счет нижней секции нагревателей, ведущей за собой с некоторым отставанием температуру верха печи. Автоматика позволяла снижать температуру печи в широких пределах от 1400 до 1300°С со скоростью 0,5 град/ч и выше, а также делать выдержки, стабилизируя температуру.

Типичный температурный график, применявшийся для кристаллосинтеза слюды, приведен на рисунке.

Кристаллизация слюды проводилась в платиновых и графитовых тиглях, вмещающих до 6—8 кг шихты. Однако использование платиновой посуды представляет большие трудности, так как почти невозможно отделить закристаллизовавшуюся массу от тигля без его повреждения [5, 6]. Как показали исследования сотрудников Ирпредмета, главная причина затруднений заключается в присутствии в продукте кристаллизации стеклофазы, которая крепко сплавает слюдяной слиток с платиной. Подобранные составы шихты и режимы кристаллизации позволили свести к минимуму содержание стеклофазы в слитке (до 1—3%) и таким образом внедрить платиновую посуду в практику кристаллосинтеза слюды.

В результате проведенной работы и с учетом данных прореферированных выше исследований можно сделать вывод, что при составлении шихт для синтеза фторфлогопита следует придерживаться стехиометрической формулы или весьма близкой к стехиометрии, вводя фториды в небольшом (до 2—5%) избытке. Избыток фторидов компенсирует потери летучих из расплава и улучшает его кристаллизационные свойства.

Вместе с этим считаем, что на кристаллизационную способность расплава существенным образом влияют также кристаллохимические особенности исходных компонентов и температурный режим получения расплава.

Состав компонентов шихты

Таблица 1

Компоненты	Содержание окислов, %							п. п. п.
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	
Микроклин (Черная Салма)	65,72	18,15	0,13	0,25	12,79	2,12	0,29	Не обнаружено
Микроклин (Черная Салма)	63,42	18,53	0,09	0,32	12,65	3,30	0,49	То же
Микроклин (Нарын — Кунта)	67,75	18,6	0,04	0,31	10,19	1,82	0,08	.
Кварцевый песок	98,10	0,90	0,17	0,25	0,48	0,16	0,18	2,00
MgF ₂ (ч. д. а.)	0,08	—	—	1	1,26	0,16	0,08	7,28
MgF ₂ (технический)	0,2	1,69	—	—	3,64	1,48	0,16	—
MgF ₂ (собственного производства)	0,03	0,02	—	0,02	0,04	0,38	0,008	0,73
MgO (ч. д. а.)	—	—	91,21	—	0,06	0,34	—	8,39
MgO (для люминофоров)	—	—	—	—	0,04	—	0,001	Не обнаружено
Al ₂ O ₃ (ч. д. а.)	—	98,07	—	—	0,09	0,28	—	1,64
K ₂ CO ₃	—	—	—	—	65,28	0,47	—	—
KF (ч. д. а.)	—	—	—	0,002	—	—	0,001	—
KF (ч.)	—	—	—	0,005	—	—	0,002	—

Известно, что чем чище исходные компоненты, тем качественнее получаются кристаллы. В практике применялись химические

реактивы химически чистые (х. ч.), чистые для анализа (ч. д. а.) и реже чистые (ч.), а также кварцевый песок, калиевый полевоы шпат (микроклин) и фтористый магний местного производства (табл. 1).

Для опытов использовался карельский микроклин месторождения керамических пегматитов Черная Салма. Он отбирался на месте горных работ при тщательном визуальном анализе, чтобы отбраковать штуфы, содержащие плагноклаз, а также темноцветные рудные и аксессуарные минералы: магнетит, гематит, апатит, турмалин, биотит, мусковит, серицит и др., т. е. производился такой же контроль, что и для керамического сырья, идущего на производство высококачественного фарфора. Особое внимание было обращено на отбраковку сростков микроклина с плагноклазом, которая производилась по цвету и двойниковой штриховке плагноклаза, хорошо видимой на отблеск на плоскости спайности. Химический анализ и выборочное микроскопическое изучение отобранного микроклина показывают, что в нем практически нет индивидуально обособленного в макроскопических сростках плагноклаза.

Основные диагностические свойства карельского микроклина следующие:

$$N_g = 1,526, \quad N_m = 1,524, \quad N_p = 1,518 - 1,520, \quad 2V = 75 - 82^\circ;$$

цвет — от светло-серого до мясокрасного; блеск — стеклянный, иногда с перламутровым отливом; спайность — совершенная. Под микроскопом почти во всех образцах четко видны пертиты. В ряде случаев пертитовое строение хорошо обнаруживается простым глазом или под лупой на плоскости спайности в виде тонких белых волокон.

Ввиду того, что микроклин после дробления загрязнен железом, его желательно обогащать на магнитном сепараторе.

Полевой шпат для шихты использовался в виде пудры, измельченной до 0,074 мм, а также в виде песка с размером частиц до 1,5 мм. Различие в результатах опытов от тонины помола не обнаружено, что не согласуется с данными С. М. Лейзерсона [5, 6].

Так как микроклин всегда содержит большое количество изоморфных примесей, необходимо было выяснить влияние их на диэлектрические и механические свойства фторфлогопита и, кроме того, сопоставить кристаллизационную способность шихт, составленных из одних только х. ч. компонентов (окислов и фторидов), на основе микроклина и на основе скрапа фторфлогопита.

В табл. 2 приведены многократно опробованные в сравнимых условиях типичные шихты, различающиеся как по формулам, так и по виду исходных компонентов. Формулы слюд и условные «формулы» слитка рассчитаны по результатам химического анализа¹.

¹ Химический анализ выполнен аналитиком Г. Д. Горностаевой. Основные компоненты шихты с учетом их чистоты рассчитаны таким образом, чтобы в сумме давали фторфлогопит стехиометрического состава.

Формулы исходных шихт и синтезированных слюда

Шихта (%) и ее формула	Формула слюды (а) и слитка (б)	Примечание
$\begin{array}{l} \text{SiO}_2 - 34,2 \\ \text{K}_2\text{SiF}_6 - 20,01 \\ \text{MgO} - 28,6 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 - 10,9 \\ \text{K}_2\text{CO}_3 - 6,2 \\ \hline \text{KMg}_2[\text{Si}_9\text{AlO}_{10}] \text{F}_2 \\ \text{SiO}_2 - 42,49 \\ \text{MgO} - 24,36 \\ \text{MgF}_2 - 7,54 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 - 11,6 \\ \text{KF} - 14,01 \\ \hline \text{KMg}_1[\text{Si}_9\text{AlO}_{10}] \text{F}_2 \\ 0,5\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{MgF}_2 \cdot 2\text{MgO} \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{KMg}_3 \cdot [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \text{F}_2 \end{array}$	<p>а. $\text{K}_{0,97}\text{Na}_{0,11}\text{Mg}_{3,15}[\text{Si}_{2,73}\text{Al}_{1,27}\text{O}_{10}] \times$ $\times (\text{F}_{1,83}\text{O}_{0,17})_{2,0}$</p>	<p>Слиток массивный; слюда очень мелкая, свилеватая, содержит стекло до 6—8%, шпинель и форстерит до 4—6%</p>
$\begin{array}{l} \text{KSi}_3\text{AlO}_8 - 64,90 \\ \text{MgF}_2 - 14,82 \\ \text{MgO} - 20,28 \\ \hline \text{KMg}_3[\text{Si}_9\text{AlO}_{10}] \text{F}_2 \\ \text{SiO}_2 - 42,49 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 - 11,6 \\ \text{MgF}_2 - 7,54 \\ \text{MgO} - 24,36 \\ \text{KF} - 14,01 \\ \hline \text{KMg}_2[\text{SiO}_2\text{AlO}_{10}] \text{F}_2 + 0,2\text{MgF}_2 \end{array}$	<p>б. $\text{K}_{1,86}\text{Na}_{0,17}\text{Mg}_{2,87}[\text{Si}_{3,69}\text{Al}_{0,90}\text{O}_{10}] \times$ $\times (\text{F}_{1,92}\text{O}_{0,08})_{2,0}$</p>	<p>То же, но во включенных стекле и норбергит</p> <p>Слиток зональный, слюда хорошо дифференцирована от примесей (муллит, форстерит), но содержит до 2—4% стекла; размер деловых пластин до 15×15 мм</p> <p>Примеси хорошо дифференцированы. Стеклофазы мало или нет, слюда эластичная, хорошего качества</p> <p>Слитки слабо зональные; содержит стекло и примеси до 7—10%; слюда очень эластичная</p>

Шихта (%) и ее формула	Формула слюды (а) и слитка (б)	Примечание
$\left. \begin{array}{l} \text{SiO}_2 - 40,61 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 - 11,11 \\ \text{MgO} - 23,6 \\ \text{KF} - 14,9 \\ \text{MgF}_2 - 10,5 \end{array} \right\} + 1\% \text{KF} \\ + 3\% \text{MgF}_2$	$\sigma. \text{K}_{0,89}\text{Na}_{0,04}\text{Mg}_{3,00} [\text{Si}_{2,95}\text{Al}_{1,15}\text{O}_{10}] \times (F_{1,83}\text{O}_{0,17})_{2,0}$	Слитки слабо зональные; содержит стекло и примеси до 7—10%; слюда очень эластичная
$\text{KMg}_3 [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \text{F}_2 + 0,07\text{KF} \cdot 0,2\text{MgF}_2$		
$\left. \begin{array}{l} \text{MgO} - 20,2 \\ \text{MgF}_2 - 14,7 \\ \text{KSi}_3\text{AlO}_8 - 65,1 \end{array} \right\} + 3\% \text{KF}$		Стекла до 3%, фтортремолита 5% слюда мелкая, эластичная
$\text{KMg}_{3,0} [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \text{F}_2 + 0,22\text{KF}$		
$\left. \begin{array}{l} \text{SiO}_2 - 40,61 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 - 11,11 \\ \text{MgO} - 19,5 \\ \text{MgF}_2 - 14,13 \\ \text{K}_2\text{CO}_3 - 14,65 \end{array} \right\} + 2\% \text{MgF}_2 \\ + 1,5\% \text{K}_2\text{O}$	$\sigma. \text{K}_{0,65}\text{Na}_{0,14}\text{Mg}_{3,33} [\text{Si}_{2,90}\text{Al}_{0,92}\text{O}_{9,80}] \text{F}_{2,20}$	Слюда мелкая, содержит активные включения норбергита до 5% и стекло до 3%
$\text{KMg}_3 [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \text{F}_2 + 0,07\text{K}_2\text{O} \cdot 0,14\text{MgF}_2$		
$\left. \begin{array}{l} \text{MgO} - 20,5 \\ \text{MgF}_2 - 14,87 \\ \text{KSi}_3\text{AlO}_8 - 64,63 \end{array} \right\} + 1,5\% \text{MgF}_2 \\ + 1,5\% \text{K}_2\text{O}$	$a. \text{K}_{0,97}\text{Na}_{0,07}\text{Mg}_{2,91}\text{Al}_{0,7} [\text{Si}_{3,08}\text{Al}_{0,92}\text{O}_{10}] \times F_{1,83}\text{O}_{0,14}$	Слитки зональные; стекла нет или не >2—4%; включения хорошо дифференцированы. Слюда имеет сравнительно мало дефектов роста
$\text{KMg}_2 [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] + 0,07\text{K}_2\text{O} \cdot 0,1\text{MgF}_2$	$\sigma. \text{K}_{0,77}\text{Na}_{0,22}\text{Mg}_{2,99} [\text{Si}_{3,05}\text{Al}_{0,94}\text{O}_{10}] \text{F}_{2,01}$	
$\left. \begin{array}{l} \text{KSi}_3\text{AlO}_8 - 64,90 \\ \text{MgF}_2 - 14,80 \\ \text{MgO} - 20,30 \end{array} \right\} + 2,5\% \text{K}_2\text{SiF}_6$	$a. \text{K}_{0,92}\text{Na}_{0,06}\text{Mg}_{2,88}\text{Al}_{0,12} [\text{Si}_{3,08}\text{Al}_{0,92}\text{O}_{10}] \times (F_{1,81}\text{O}_{0,19})_{2,0}$	То же
$\text{KMg}_3 [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \text{F}_2 + 0,5\text{K}_2\text{SiF}_6$	$\sigma. \text{K}_{0,88}\text{Na}_{0,77}\text{Ca}_{0,01}\text{Mg}_{2,83} [\text{Si}_{3,11}\text{Al}_{0,97}\text{O}_{10}] \times (F_{1,80}\text{O}_{0,10})_{2,0}$	

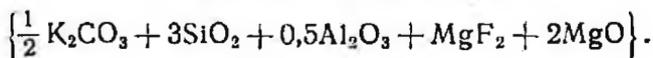
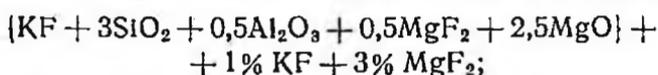
Продолжение табл. 2

Шихта (%) и ее формула	Формула слюды (а) и слитка (б)	Примечание
$\left. \begin{array}{l} \text{MgF}_2 - 14,80 \\ \text{MgO} - 20,30 \\ \text{KSi}_3\text{AlO}_8 - 64,90 \end{array} \right\} + 5\% \text{K}_2\text{SiF}_6$	$a. \text{K}_{0,9}\text{Na}_{0,06}\text{Mg}_{2,97}\text{Al}_{0,08} [\text{Si}_{3,05}\text{Al}_{0,95}\text{O}_{10}] \times (F_{1,83}\text{O}_{0,17})_{2,0}$	Слиток массивный; много включений: стекло, форстерит и др. Слюда мелкая
$\text{KMg}_3 [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \text{F}_2 + 0,1\text{K}_2\text{SiF}_6$	$\sigma. \text{K}_{0,86}\text{Na}_{0,17}\text{Ca}_{0,02}\text{Mg}_{2,87} [\text{Si}_{3,09}\text{Al}_{0,98}\text{O}_{10}] \times (F_{1,92}\text{O}_{0,08})_{2,0}$	
$\left. \begin{array}{l} \text{Фторфлогопит} - 63,83 \\ \text{KAlSi}_3\text{O}_8 - 21,1 \\ \text{MgO} - 6,83 \\ \text{MgF}_2 - 4,77 \\ \text{K}_2\text{SiF}_6 - 2,92 \\ \text{SiO}_2 - 0,29 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,24 \end{array} \right\} + 3\% \text{K}_2\text{SiF}_6$		Слюда очень эластичная, хорошего качества; включения хорошо дифференцированы от слюды, стекла нет
$\text{KMg}_3 [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \text{F}_2 + 0,06\text{K}_2\text{SiF}_6$		
Скрап (химанализ)		Слитки зональные: включений ~5%, в том числе стекло ≈0—2%; слюда имеет мало дефектов роста, эластичная, качество высокое
$\left. \begin{array}{l} \text{SiO}_2 - 43,48 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 - 12,15 \\ \text{MgO} - 27,55 \\ \text{K}_2\text{O} - 8,66 \\ \text{Na}_2\text{O} - 1,30 \\ \text{F} - 8,73 \end{array} \right\} + 2\% \text{K}_2\text{CO}_3 \\ + 4\% \text{MgF}_2$		
$(\text{K}_{0,90}\text{Na}_{0,10}) \text{Mg}_2 [\text{Si}_{3,07}\text{Al}_{1,01}\text{O}_{10}] \text{F}_2 + 0,08\text{NaF} \cdot 0,16\text{MgF}_2 \cdot 0,015\text{F}_2$		

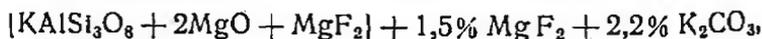
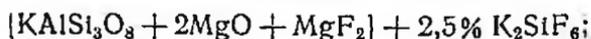
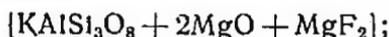
Сравнительное изучение электрофизических свойств мусковита высшего сорта и фторфлогопитов, синтезированных как на основе микроклина, так и исключительно из химически чистых компонентов показало, что «микроклиновый» фторфлогопит обладает весьма высокими свойствами по всем параметрам. Интересно отметить, что фторфлогопит, синтезированный из шихты, в которую сверх стехиометрии специально введено 1% BaO и 2% CaO, обладает несколько лучшими диэлектрическими свойствами, чем нормальный фторфлогопит*.

Таким образом, следует отметить, что требования, которые предъявляются к микроклину в отношении его химического состава, может удовлетворить почти любое месторождение керамического микроклина.

Согласно данным сравнительного минералогического изучения (учитывая главным образом размер кристаллов и их дефекты, а также минеральные включения), в группе шихт на основе х.ч. компонентов заслуживают внимания следующие:



Лучшими из всех опробованных являются шихты, составленные на основе микроклина:



а также из скрапа фторфлогопита. (Компоненты, взятые в фигурные скобки, отвечают теоретической формуле фторфлогопита, компоненты, вынесенные за скобки, введены в шихту для улучшения ее кристаллизационной способности.)

Отмеченные шихты на основе микроклина характеризуются следующими положительными технологическими свойствами:

- 1) хорошей кристаллизационной способностью;
- 2) малой летучестью компонентов шихты при высоких температурах, что важно для получения стабильных результатов в опытах;
- 3) весьма малой расширяемостью шихты в процессе реакций в твердой фазе; это позволяет повысить процент заполнения объема тигля без опасения, что он будет разрушен;

* См. статью К. С. Драник и др. в настоящем сборнике.

4) сравнительно небольшим количеством представленных в слюде минералов-спутников (5—10%) фтортремолита или минералов группы гумита, которые практически не затрудняют шипку слюды; стеклофаза — наиболее вредное включение — отсутствует или содержится в незначительных количествах ($\approx 1-3\%$).

Шихта на основе микроклина получается наиболее дешевой в сравнении с другими шихтами.

При сопоставлении плавок, проведенных в сравнимых условиях на полевошпатовой шихте с шихтой на х.ч. окислах и фторидах, привлекает внимание то, что в первых сравнительно мало минералов-примесей, стеклофаза отсутствует или содержится в незначительном количестве (не более 2—4%), в то время как в последних она всегда бывает в количестве до 10—15%. Даже в аварийных плавках, когда снижение температуры шло со скоростью 5—25 град/ч, полевошпатовые шихты хорошо кристаллизовались и содержали незначительное количество стекла.

Кроме того, кристаллы слюды менее мозаичны. Процентный выход деловых пластин из плавок весом 5—8 кг, проведенных в платиновых тиглях, составляет $\approx 10-15\%$.

Хорошая кристаллизационная способность шихт на основе микроклина, вероятно, связана с тем, что все исходные компоненты $KAlSi_3O_8 + 2MgO + MgF_2$ находятся в тех же координациях, что и в слюде, при этом $KAlSi_3O_8$ представляет собой как бы готовое алюмосиликатное ядро слюды. В шихтах, составленных на основе х.ч. компонентов из окислов и фторидов, алюминий вводится обычно в VI координации (в виде Al_2O_3), в то время как в $KAlSi_3O_8$ он имеет IV координацию. Вероятно, поэтому шихты на основе окислов и фторидов требуют гораздо больше времени для гомогенизации (провара) расплава и имеют несколько худшую кристаллизационную способность и склонность к образованию стеклофазы из остаточного расплава.

Известно, что получить фтористые слюды со структурой мусковита с алюминием в VI координации из расплавов в условиях высоких температур невозможно. Вместо них синтезируются другие минералы или слюды типа фторфлогопита с алюминием только в IV координации. Мусковитовые слюды получают из гидротермальных растворов при температуре обычно ниже $1000^\circ C$; синтез фтормусковитов в твердой или газовой фазе возможен только в интервале $600-900^\circ C$, так как при более высоких температурах они разлагаются.

Таким образом, фтористые расплавы, из которых синтезируют флогопиты при температуре $1400-1300^\circ C$, должны содержать Al в IV координации, так как алюминий в VI координации для фтористых слюд в условиях значительных температур непримемлем. Изоморфное замещение Mg_{VI} на Al_{VI} исключается или имеет ничтожные пределы.

Особый интерес представляют опыты по выращиванию слюды из скрапа фторфлогопита. Проведено одиннадцать плавок из слю-

дяного скрапа в платиновых тиглях, вмещающих от 50 г до 7 кг расплава, и две плавки в графитовых тиглях емкостью 2 кг расплава. При составлении шихты из слюдяного скрапа были учтены данные химического анализа. Резкие отклонения от теоретической формулы фторфлогопита компенсировали введенным некоторого избытка фторидов (табл. 2).

Изучение плавки из скрапа показало, что они вполне сравнимы с контрольными плавками на шихте из х. ч. реактивов или на основе микроклина по размерам деловых кристаллов, эластичности слюды, количеству примесей и другим признакам.

Некоторое отличие этой серии плавки «слюда из слюды» от плавки из химреактивов заключается в том, что кристаллизация начинается при более высокой температуре, чем в плавках на обычной шихте, вероятно, из-за того, что почти нет переохлаждения расплава. Можно предположить, что расплав в какой-то мере наследует структуру расплавленного фторфлогопита и, таким образом, уменьшается его склонность к переохлаждению, что в свою очередь отражается на температуре кристаллизации. Так, если использовался график кристаллизации, приведенный на рисунке, получались слитки с мелкокристаллической оторочкой на данной и боковой поверхности, возникшей, вероятно, когда скорость снижения температуры была сравнительно большой, по 7—5 град/ч (в интервале 1400—1375°).

Но в тех плавках, в которых снижение температуры по 1° в 1 ч было начато с 1380° (условно принята за начальную точку кристаллизации), были получены гораздо более качественные и крупные кристаллы. Вместе с тем значительно изменилась структура слитков в сторону укрупнения. На боковой поверхности слитков хорошо видны торцы пластинчатых кристаллов слюды толщиной до 4 мм; площадь кристаллов достигает 20 мм, а деловых пластин до 10×10—14×14 мм. При этом необходимо иметь в виду, что плавки велись в графитовых тиглях объемом до 2 кг расплава; высота слитков 6 см.

Толщина отдельных кристаллов достигает 6—8 мм при длине 8—9 см. Основные свойства фторфлогопита, полученного путем переплавки скрапа (см. статью К. С. Драник и др. в сборнике).

Таким образом, использование скрапа синтетической слюды не представляет особой проблемы. Исходя из химического анализа скрапа, путем компенсации недостающих или избыточных компонентов легко получить шихту требуемого состава с хорошей кристаллизационной способностью.

Выводы

1. Установлено, что микроклин можно использовать как основной химический компонент шихты для получения высококачественной синтетической слюды.

2. На кристаллизационные свойства расплава влияет не только заданная формула шихты, но и кристаллохимические особенности

реагентов. В результате сравнительного изучения лучшими признаны шихты, составленные на основе микроклина, окиси магния и фтористого магния. Они более технологичны и дешевле, чем шихты, составленные из х.ч. окислов и фторидов. Хорошая кристаллизационная способность шихт на основе микроклина, вероятно, связана с тем, что основные исходные компоненты $[KAlSi_3O_8 + 2MgO + MgF_2]$ находятся в тех же координациях, что и в слюде; при этом микроклин представляет как бы готовое алюмосиликатное ядро слюды.

3. Опытами по переплавке скрапа фторфлогопита установлено, что скрап графитовых и платиновых плавок можно рекомендовать в качестве шихты для выращивания кристаллов фторфлогопита.

4. Большое значение для кристаллизации слюды имеет температура и продолжительность гомогенизации расплава, а также скорость кристаллизации. Подобранные шихты и режим кристаллизации позволяют устранить стеклофазу среди минеральных включений и довести выход деловых кристаллов до 15% в платиновых тиглях емкостью 5—8 кг шихты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ноздрин В. Г., Штернберг А. А. К вопросу о выращивании кристаллов слюды. Труды ВНИИП, т. IV, вып. 2, 1960.
2. Аникин И. Н., Рудич К. И. Условия кристаллизации и некоторые свойства искусственного фторфлогопита и других продуктов синтеза. Труды ВНИИП, т. IV, вып. 2, 1960.
3. Евдокимова Г. Ф., Аникин И. Н. Некоторые морфологические особенности синтетического фторфлогопита. Труды ВНИИП, т. IV, вып. 1, 1960.
4. Ямзин И. И., Лейзерзон М. С. Синтетическая слюда, ее свойства и применение. Сб. «Рост кристаллов» под ред. А. В. Шубникова, Н. Н. Шефталъ. Изд. АН СССР, 1957.
5. Лейзерзон М. С. Синтетическая слюда и ее применение в производстве новых электротеплоизоляционных материалов. Труды ВНИИасбестцемента, вып. 9, 1958.
6. Лейзерзон М. С. Синтетическая слюда. Госэнергоиздат, 1962.
7. Капралов К. В., Корицкий Ю. В., Шефталъ Н. Н. Первые опыты по выращиванию крупных кристаллов слюды. Сб. «Рост кристаллов», под ред. А. В. Шубникова. Изд. АН СССР, 1957.
8. Ditzel "Synthetic mica research", Fiat, Fiat Report, N 746, 1946 г.
9. Бакли Г. Рост кристаллов. ИЛ, М., 1954.
10. Hatch R. A., Humphrey R. A., Worden R. C. "Synthetic mica investigations", VIII; U. S. Bureau of Mines, Report of Investigations, 1956, N 5283, p. 1—48.
11. Kohn Z. H., Hatch R. A. "Amer. miner. Journ. of miner. Soc. of amer.", v. 40, N 1—2, 1955.
12. Стратегический синтез "Chemical week" 22, 1954.
13. Noda T. Journ. "Amer. Ceram. Soc.", 38, N 4, 1955.
14. Naka S., Noda T. "Journ. Chem. Soc. Japan Indust. Chem. Sec." 63, N 6; 1960.
15. Naka S., Noda T., там же, N 5, 1961.
16. Noda T., Isida J. Плавление смеси для получения слюды, яп. патент, 3281, 1957. РЖХ 6, 618, 517, N 16, 1960.
17. T. Macusita, A. Jsicava. "Korô karaky dsaccu", 1956, 59, N11, 1317—23.

18. T. Macusita, A. Isicava. „Получение синтетических слюд“, яп. патент, 2383, 18.04.57; 1.05. 57; РЖХ N 13 (1), 53505 п., 1960.
 19. T. Macusita „Toshiba Rev.“ v. 16, N 5, 1961 г.
 20. T. Macusita, K. Sasaki. „Journ. Chem. Soc. Japan, Indust. Chem. Sec“, v. 63, N 8, 1960.

А. А. Сергеев-Бобр, А. И. Мадарас

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ ПО ИЗОМОРФИЗМУ КАТИОНОВ В XII КООРДИНАЦИИ ВО ФТОРИСТЫХ СЛЮДАХ

В данной статье освещаются вопросы изоморфных замещений в промежуточном слое слюд в XII координации по результатам работ, выполненных лабораторией синтетической слюды Ирригред-мета.

Основным катионом, располагающимся между слоистыми пакетами, во всех слюдах типа мусковита или флогопита является

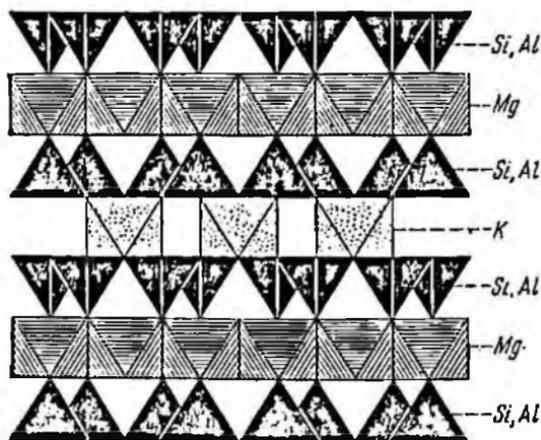


Рис. 1. Структура фторфлогопита по Н. В. Белову

калий, катион большого ионного радиуса $1,33 \text{ \AA}$ с координационным числом двенадцать (рис. 1, 2). Элементы, входящие в те или иные ощутимых количествах в XII координацию, немногочисленны: это Na^{+1} , Rb^{+1} , Cs^{+1} , Ba^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2} , Tl^{+1} , $(\text{OH})_2^{+1}$.

Оксоний, как считает В. Н. Соболев [1], в гидратизированных слюдах может занимать места выщелоченных ионов калия. Изоморфизм этот может протекать только при низкой температуре, так как оксоний легко разлагается при температурах выше 300°C .

Для выяснения влияния изоморфных примесей на рост и свойства кристаллов синтетической слюды использовалась шихта, состав которой отвечает теоретическому составу фторфлогопита —

$KMg_3[Si_3AlO_{10}] \cdot F_2$ с добавлением в качестве модификаторов различного количества (0,5—3%) окислов или фторидов Na^{+1} , Cs^{+1} , Ca^{+2} , Ba^{+2} , La^{+3} , Ce^{+3} . Кроме того, были синтезированы чисто бариевый фторфлогопит и слюды с большим содержанием цезия (табл. 1)*.

Кристаллизация проводилась на силитовой установке КПС-6, печное пространство которой имело площадь 1650 см^2 и высоту 44 см , в платиновой посуде, вмещающей от 50 г до 7 кг расплава. Условия опыта были такими же, что и при получении нормального фторфлогопита. Визуально слитки слюды при замещении калия на Na^{+1} , Cs^{+1} , Ce^{+1} , La^{+3} не отличались от нормального фторфлогопита.

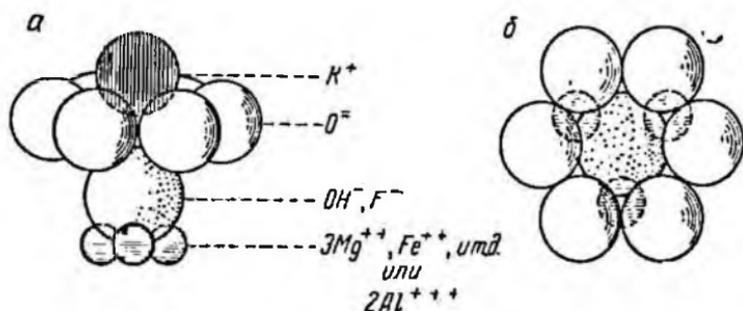


Рис. 2. Структурное положение калия в слюдах: а — перпендикулярно оси c ; б — по оси c

Замещение $K^{+1} \rightarrow Na^{+1}$. Выяснение влияния Na^{+1} на свойства слюды было вызвано тем, что основным компонентом рассматриваемой шихты является калиевый полевошпат ($KAlSi_3O_8$)**, который содержит до 3,5% Na_2O и до 0,3% CaO , что составит в шихте соответственно 2,6 и $\sim 0,2\%$. Большое количество Na^{+1} и Ca^{+2} в слюде отрицательно сказывается на электрофизических свойствах [2]: при полном замещении K^{+1} на Na^{+1} диэлектрическая постоянная ϵ удваивается, а потери $\text{tg } \delta$ возрастают в несколько сот раз, что ограничивает возможности использования таких слюд в качестве электроизоляционного материала в промышленности. Как показали минералогический и химический анализы, Na^{+1} и Ca^{+2} , содержащиеся в шихте (см. табл. 1), при одновременном введении K^{+1} в стехиометрическом или близком к нему количестве переходят в слюду весьма ограниченно, концентрируясь в минералах-примесях и стеклофазе. Кроме того, замещение K^{+1} на Na^{+1} и Ca^{+2} в слюдах в определенных пределах, согласно данным (см. статью К. С. Драник и др. в этом же сборнике), практически не ухудшает механических и диэлектрических свойств фторфлогопита. Формулы слюд рассчитаны на 12 атомов кислорода по

* Химические анализы выполнены аналитиком Т. Д. Горностаевой.

** Химический анализ микроклина и других исходных компонентов дан в табл. 1 статьи А. А. Сергеева-Бобра, помещенной в этом же сборнике.

Состав шихты R

Синтетических смол

№ опыта	Состав шихты	Расчеты при значении			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
1	[KAlSi ₃ O ₈ ·2MgO·MgF ₂] + 2% CaF ₂ + + 1,5% MgF ₂ + 1,5% BaO	41,45	12,78	26,71	9,36
		6	41,75	10,85	28,48
				7,70	1,43
2	[KAlSi ₃ O ₈ ·2MgO·MgF ₂] + 1% La ₂ O ₃ + + 0,5% BaF ₂	41,15	12,61	27,64	9,74
		6	—	—	7,62
			12,79	27,49	9,33
3	[KAlSi ₃ O ₈ ·2MgO·MgF ₂] + 1% La ₂ O ₃	42,21	—	—	7,62
		6	—	—	1,09
			12,79	27,49	9,33
4	[KAlSi ₃ O ₈ ·2MgO·MgF ₂]	—	—	—	8,00
		6	41,88	12,57	28,70
			12,18	29,01	9,28
5	[KAlSi ₃ O ₈ ·2MgO·MgF ₂] + 3% BaF ₂	42,10	—	—	7,69
		6	—	—	0,32
			—	—	7,53
6	[BaO·0,5MgF ₂ ·1,5MgO·LiF·3SiO ₂ ·0,5Al ₂ O ₃]	31,43	13,55	20,87	0,50
		6	35,28	13,11	18,45
			0,90	19,34	4,15
7	[4SiO ₂ ·0,25Cs ₂ O·1,75MgO·0,25MgF ₂ ·X X 0,5KF·LiF]	51,24	—	—	—
		6	54,42	0,98	16,80
			—	—	6,38
8	[KAlSi ₃ O ₈ ·2MgO·MgF ₂] + 3% Cs ₂ O + + 1,5% MgF ₂	—	—	—	8,89
		6	—	—	0,44
			—	—	7,65
9	[KAlSi ₃ O ₈ ·2MgO·MgF ₂] + 3% BaF ₂	40,16	11,47	26,26	9,18
		6	—	—	1,89
			—	—	9,05
10	[KAlSi ₃ O ₈ ·2MgO·MgF ₂] + 3% BaF ₂	40,88	12,22	27,39	9,41
		6	—	—	8,57
			—	—	1,07
11	[KAlSi ₃ O ₈ ·2MgO·MgF ₂] + 1% BaF ₂ + + 2% CaF ₂	42,18	11,93	27,89	9,43
		6	42,97	11,79	28,70
			—	—	8,00
			—	—	1,35

№ опыта	Исходные смолы A и B сматка							
	F	BaO	CaO	Li ₂ O	Cs ₂ O	La ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	П. П. 400°
1	8,42	2,31	0,29	—	—	—	0,01	0,37
	9,78	1,47	1,60	—	—	—	0,02	0,45
	7,98	1,61	0,005	—	—	0,10	0,03	0,13
	—	0,83	0,10	—	—	0,87	0,02	—
	9,05	—	0,03	—	—	0,20	—	0,88
	—	—	0,08	—	—	1,05	—	—
	8,47	—	0,05	—	—	—	0,02	0,30
	8,51	—	0,13	—	—	—	0,02	0,47
	—	4,00	—	—	—	—	—	—
	—	3,57	—	—	—	—	—	—
	6,73	27,20	0,02	1,75	—	—	0,03	0,41
	6,70	26,06	0,06	2,75	—	—	0,02	0,48
	7,86	—	0,02	2,44	15,25	—	0,01	0,92
	7,02	—	0,12	3,14	14,65	—	0,04	0,21

$K_{0,88}Na_{0,11}Ba_{0,06}Ca_{0,02}Mg_{2,87} \times$
 $\times Al_{0,08} [Si_{3,00}Al_{1,00}O_{10}] (F_{1,92}O_{0,08})_2$
 $K_{0,70}Na_{0,20}Ba_{0,04}Ca_{0,12}Mg_{3,01} \times$
 $\times [Si_{2,96}Al_{0,91}O_{9,81}] F_{2,19}$
 $K_{0,90}Na_{0,08}Ba_{0,04}La_{0,06}Mg_{2,98}Al_{0,05} \times$
 $\times [Si_{2,98}Al_{1,02}O_{10}] (F_{1,82}O_{0,08})_2$
 $K_{0,88}Na_{0,05}Ca_{0,02}La_{0,01}Mg_{2,91} \times$
 $\times Al_{0,07} [Si_{3,00}Al_{1,00}O_{10,97}] F_{2,03}$
 $Ba_{0,88}K_{0,05}Na_{0,02}Ca_{0,002}Mg_{2,61} \times$
 $\times Li_{0,59} [Si_{2,68}Al_{1,34}O_{10}] (F_{1,78}O_{0,22})_2$
 $Ba_{0,82}K_{0,03}Na_{0,02}Ca_{0,004}Mg_{2,21} \times$
 $\times Li_{0,89} [Si_{2,89}Al_{1,24}O_{10}] (F_{1,95}O_{0,05})_2$
 $Cs_{0,50}K_{0,41}Ca_{0,002}Mg_{2,22}Li_{0,75} \times$
 $\times [Si_{3,94}Al_{0,08}O_{10}] (F_{1,91}O_{0,08})_2$
 $K_{0,88}Na_{0,05}Ba_{0,05}Ca_{0,10}Mg_{2,97} \times$
 $\times [Si_{3,01}Al_{1,00}O_{10}] (F_{1,76}O_{0,24})_2$
 $K_{0,71}Na_{0,18}Ba_{0,03}Ca_{0,19}Mg_{2,89} \times$
 $\times [Si_{3,00}Al_{0,97}O_{10}] (F_{1,76}O_{0,24})_2$

методике, предложенной И. Д. Борнеман-Старынкевич [3], анализы слитка условно пересчитаны по той же схеме для удобства сравнения.

Замещение $K^{+1} - Cs^{+1}$. Учитывая, что с уменьшением размера ионов, замещающих калий в XII координации, кристаллизационная способность расплава ухудшается и кристаллы слюды растут мелкими [2], представлялось интересным проследить влияние крупных ионов, замещающих калий, на рост кристаллов.

Калий в слюдах легко замещается одновалентными катионами с близкими ионными радиусами: Rb^{+1} (1,49 Å), Cs^{+1} (1,65 Å), Tl^{+1} (1,49 Å). В некоторых природных слюдах эти редкие элементы содержатся в значительных количествах. Так, сумма $Rb_2O + Cs_2O$ в лепидолитах колеблется от 0,4 до 4,6%, причем содержание Cs_2O меняется от сотых долей до 2% [4], а в биотитах до 3,14%, при этом Rb_2O почти всегда преобладает над Cs_2O [5]. Соотношение $Rb_2O : Cs_2O$ в лепидолитах различных месторождений меняется в пределах от 40:1 до 0,5:1. При соотношениях в лепидолитах $Rb : Cs$ 1:1 и 1:5 обычно в пегматитах лепидолит наблюдается в парагенезисе с полуцитом.

Замещение K^{+1} большим количеством Cs^{+1} может иметь место только в минералах с благоприятной структурой, позволяющей осуществить замену калия ионом с очень большими размерами, каковым является цезий. Этому условию благоприятствуют слоистая структура слюды, где катионы большого размера помещаются между пакетами на значительном расстоянии друг от друга, и высокая температура кристаллосинтеза фторфлогопита.

Опытами установлено, что Cs^{+1} легко замещает K^{+1} (табл. 1) Количество Cs^{+1} в слюде значительно больше, чем в средней пробе, где вместе со слюдой имеется большое количество минералов-примесей и стеклофаза. Активность вхождения Cs^{+1} в решетку фторфлогопита из расплава, где он с K^{+1} находится совместно, не уступает активности калия.

Синтезированные цезийсодержащие слюды внешне не отличаются от нормального фторфлогопита; кристаллизационные и прочие свойства их пока детально не изучены.

Замещение $K^{+1} - R^{+2}, R^{+3}$. В структуре слюд наиболее слабо связаны ионы калия и, кроме того, резко выражена анизотропия ретикулярной плотности, что, вероятно, должно отразиться на механизме роста кристаллов и их габитусе. В плоскости наибольшей плотности (001) кристаллы должны легко разрастаться, а в направлении, перпендикулярном к (001), рост, вероятно, будет идти гораздо хуже из-за слабых связей K^{+1} между элементарными пакетами, что и подтверждается на практике.

Можно полагать, что наличие в расплаве наряду с катионами сильных ионов типа R^{+2}, R^{+3} должно стимулировать рост слюд по оси c , что весьма желательно для получения кристаллов толсто-таблитчатого или призматического габитуса.

По данным Т. Нода [3], во фтористых слюдах K^{+1} может быть полностью замещен Ba^{+2} , Sr^{+2} или Ca^{+2} . К сожалению, автором не отмечено влияние перечисленных ионов на габитус кристаллов, однако им установлено что уменьшение радиуса ионов в XII координации снижает температуру кристаллизации и ухудшает кристаллизационную способность расплава.

В ряду $BaLi - SrLi - CaLi$ слюд диэлектрическая постоянная и потери $\text{tg } \delta$ также закономерно увеличиваются с уменьшением величины замещающего иона.

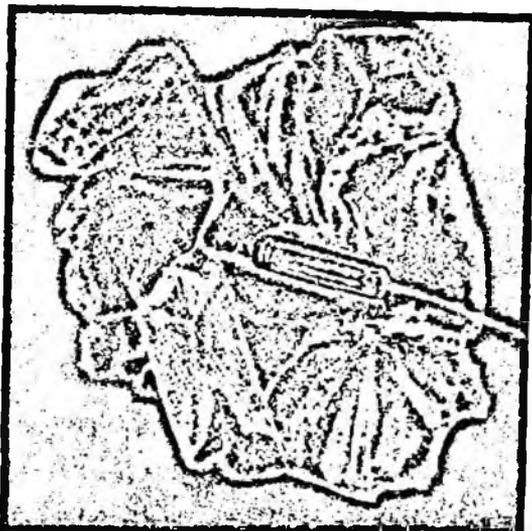


Рис. 3. Кристаллы фторфлогопита с изоморфными примесями Ba и Ca, $\frac{2}{3}$ натуральной величины

Были синтезированы чисто бариевые и K—Ba—Ca слюды, в последних Ba^{+2} и Ca^{+2} вводились небольшими добавками (1—3%) к шихте нормального фторфлогопита (см. табл. 1). Опыты показали, что в собственно бариевых слюдах кристаллы хорошо ограничены, но утолщения по оси c не отмечено, тогда как в K—Ba—Ca слюдах наблюдается заметное утолщение кристаллов по оси $c \sim$ на 30% по сравнению с контрольными плавками нормального фторфлогопита. Вес сравниваемых слитков колебался от 200 г до 40 кг. Вероятно, утолщением кристаллов по оси c следует объяснять значительное увеличение процентного выхода деловых кристаллов крупных размеров в опытах на шихте с частичным замещением калия на барий и кальций (см. табл. 1).

Интересно отметить, что K—Ba—Ca слюды обладают более сильным зеркальным блеском, большей плотностью и меньшей мозаичностью кристаллов, чем нормальный фторфлогопит. Кристаллы синтезированных K—Ba—Ca слюд представлены на рис. 3.

На примере одно- и двухвалентных катионов в XII координации видно, что чем больше радиус замещающего иона, тем лучше кристаллизационная способность слюдяного расплава и выше электрофизические свойства полученной слюды. Кроме того, найдено, что малые добавки Ba^{+2} и Ca^{+2} действуют как модификаторы, влияющие на габитус слюд.

Учитывая возможность более сильного влияния элементов типа R^{+3} в XII координации на габитус слюд и их свойства, авторами были предприняты попытки получения соответствующих слюд. Наиболее подходящими для этой цели являются редкоземельные элементы Ce^{+3} и La^{+3} , имеющие близкие к K^{+1} ионные радиусы — 1,02 Å, 1,04 Å и 1,33 Å соответственно.

Однако, как показали опыты, La^{+3} (см. табл. 1) и Ce^{+3} плохо идут в слюду, так как вытесняются в примеси, и не влияют на габитус кристаллов.

По литературным данным [6, 7], собственно бариевые и калиевые фтористые слюды имеют большую твердость, чем калиевые, но калиевые слюды, содержащие небольшое количество Ca^{+2} и Ba^{+2} , несколько мягче нормального фторфлогопита [6]. Данные твердости слюд приведены в табл. 2.

Таблица 2

Твердость слюд

Слюда	Средняя твердость (по Кузнецову), сек
Мусковит	56—72
Нормальный фторфлогопит	68—72
Фторфлогопит с содержанием Са и Ва: опыт № Ia*	63—81
опыт № IIa*	88
Фторфлогопит с содержанием 1% Ва	85

* Состав слюд см. в табл. 1.

Механические и диэлектрические свойства за исключением температурного хода $tg \delta$ и фторфлогопита с примесью Ca^{+2} и Ba^{+2} существенно не отличаются от нормального фторфлогопита¹.

Сравнивая химические формулы синтезированных слюд (см. табл. 1), можно отметить, что в некоторых из них в группе дополнительных анионов происходит частичное гетеровалентное замещение F^{-1} на O^{-2} с соответствующей компенсацией зарядов за счет катионов. Следует ожидать, что в случае более значительного замещения фтора кислородом будут изменяться также и физические свойства слюд: твердость, гибкость, диэлектрические параметры и т. д.

¹ См. статью К. С. Драник и других в этом сборнике.

Действительно, как показали исследования, замещение F^{-1} на O^{-2} в размере от 0,15 и более атомных количеств значительно сказывается на уменьшении тангенса диэлектрических потерь при высоких температурах.

Выводы

1. Синтезированы и изучены свойства фтористых слюд, где в XII координации K^{+1} частично или полностью замещен Na^{+1} , Cs^{+1} , Ba^{+2} , Ca^{+2} .

2. Из сопоставления содержания элементов в исходной шихте и синтезированной слюде можно сделать вывод, что цезий и барий по своей способности вхождения в слюду не уступают калию, а натрий в 2—4 раза менее активен, чем калий.

3. Наличие в составе шихты фторфлогопита небольшого количества Na^{+1} (до 3,5%) и Ca^{+2} (до 2,5%) не влияет практически на качество кристаллов, так как при достаточном количестве калия в расплаве натрий и кальций плохо идут в слюду, эти ионы вытесняются в минералы-примеси и стеклофазу.

4. Результаты проведенных опытов показали, что введение в расплав изоморфных с калием сильных ионов типа R^{+2} (Ba и Ca) позволяет стимулировать рост слюд по оси c .

5. В ряде синтезированных слюд отмечено частичное изоморфное замещение в группе дополнительных анионов фтора кислородом, что, вероятно, сказывается на некотором улучшении диэлектрических свойств слюд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Изд. Львовск. ун-та, 1949.

2. Noda T. Journ Amer. Ceram. Soc, 35, N 4, 1955.

3. Борнеман-Старынкевич И. Д. Химическая формула минералов. Зап. Всесоюз. минерал. об-ва, вып. 2, 1960. Изд. АН СССР.

4. Гинзбург А. И. Об изоморфных замещениях в литиевых слюдах, Тр. Минерал. музея, вып. 8. Изд. АН СССР, 1957.

5. Лашев Е. К. Слюда. Промстройиздат, 1948.

6. Bloss J. D, Shekarchi E. Shell N. R. Amer. Mineral, 49, N 1—2, 1959, P. 39—49.

7. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. Госгеолгиздат, 1950.

С. И. Матвеев, Н. М. Дробот

О КОНТРОЛЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА СИНТЕЗА ФТОРФЛОГОПИТА ПО ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСПЛАВА

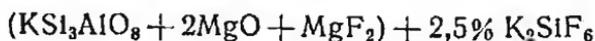
При получении фторфлогопита $K_3Mg_3(Si_3AlO_{10})F_2$ кристаллизацией из расплава соответствующей смеси компонентов особую важную роль играет строгий контроль температурного режима

синтеза. Известно, что температура кристаллизации фторфлогопита зависит от состава шихты, степени герметизации тигля, величины и продолжительности перегрева расплава, скорости его охлаждения и т. д. По данным японских исследователей [1, 2], величина переохлаждения расплава в зависимости от термической обработки варьирует в интервале более 50°C . Если расплав длительное время выдерживать при температуре, превышающей температуру плавления на $30\text{--}50^{\circ}\text{C}$, то происходит значительное переохлаждение, если же перегрев расплава по величине и продолжительности незначителен, то переохлаждения почти не наблюдается и расплав кристаллизуется при температуре $1375 \pm 5^{\circ}$, соответствующей плавлению фторфлогопита.

Обычно используемый в крупных плавках метод контроля температурного режима синтеза с помощью термопар, расположенных в рабочей камере печи, даже в том случае, когда они касаются внешней поверхности тигля, не позволяет фиксировать наиболее ответственные моменты процесса — плавление шихты и кристаллизацию расплава. Помещение термопары внутрь расплава на длительное время не представляется возможным, так как под действием агрессивного фторсодержащего расплава она быстро выходит из строя.

Известно, что одним из наиболее структурно-чувствительных свойств вещества является его электропроводность.

В процессе нагрева и охлаждения электропроводность многих веществ меняется в широких пределах и зависит от физико-химических превращений, обусловленных температурным режимом. Поэтому представляло интерес выяснить принципиальную возможность использования изменения электропроводности фторфлогопитовой шихты и расплава для контроля температурного режима синтеза. Ниже приводятся предварительные результаты термографического анализа шихты состава



при одновременной регистрации изменения электропроводности (см. таблицу). Для качественной оценки сопротивления шихты и расплава была использована электрическая схема (рис. 1), подобная описанной Л. Г. Бергом [3], которая с достаточной чувствительностью позволяет определить изменение проводимости твердых и жидких образцов. Падение напряжения на эталонном сопротивлении V_s , зависящее от сопротивления образца, измерялось ламповым вольтметром ЛВ9-2 либо записывалось на ленте электронного потенциометра. Измерительная ячейка состояла из платинового тигля (один электрод), заполняемого шихтой, по оси которого опускался второй электрод в виде платинового стержня, один из спаев дифференциальной термопары, одновременно служивший простой термопарой. В качестве эталона использовался прокаленный порошок окиси алюминия. Оба тигля помещались в общий корундовый тигель с глиноземом.

Температуры фазовых переходов в процессе плавления и кристаллизации фторфлогопитовой шихты

№ опыта	Температурный режим		Температура начала твердофазных реакций, °С	Температура плавления, °С		Кристаллизация фторфлогопита, °С
	максимальная температура нагрева, °С	скорость охлаждения расплава, град/мин		начальная	конечная	
3	1435	5	950	1345	1376	1344
14	1408	6	1020	1337	1374	1345
17	1428	6	1035	—	1380	1342
19	1410	9	1000	1335	1370	1335

Начало плавления шихты $1340 \pm 5^\circ \text{C}$ совпадает с температурой плавления калиевого полевого шпата — основного компонента шихты, а температура окончания плавления $1375 \pm 5^\circ \text{C}$ соответ-

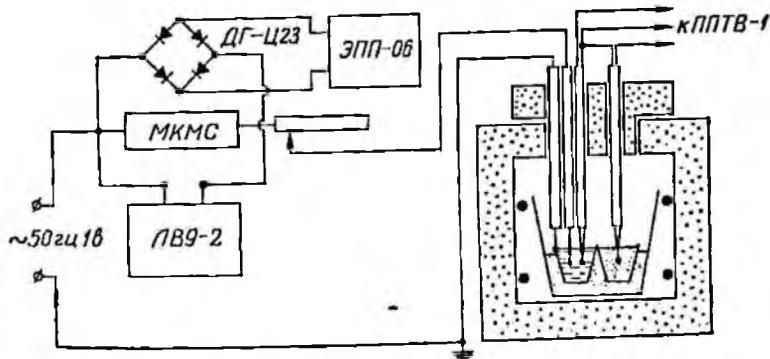


Рис. 1. Электрическая схема установки для качественной регистрации электропроводности расплава

ствует точке плавления фторфлогопита. Температура кристаллизации расплава в пределах точности определений соответствует литературным данным [4].

На рис. 2 приведены результаты опыта № 3, в котором шихта нагревалась до 1435°C , а затем без выдержки охлаждалась со скоростью 5 град/мин. Минимум на термограмме дифференциальной термопары (кривая 3) при 180°C объясняется обезвоживанием шихты, а максимум при 950°C , по-видимому, связан с началом твердофазных реакций слюдообразования [5]. Окончание плавления шихты сопровождается изменением скорости нагрева расплава с 1376°C . Этот момент на кривой 1 отражен минимумом электропроводности вследствие уменьшения площади соприкосновения

образца с электродом. Кристаллизации соответствует резкое уменьшение проводимости. Если имеет место переохлаждение, то в момент кристаллизации появляется пик электропроводности, сопровождающийся температурной волной переохлаждения. Аналогичные результаты получены и в других опытах.

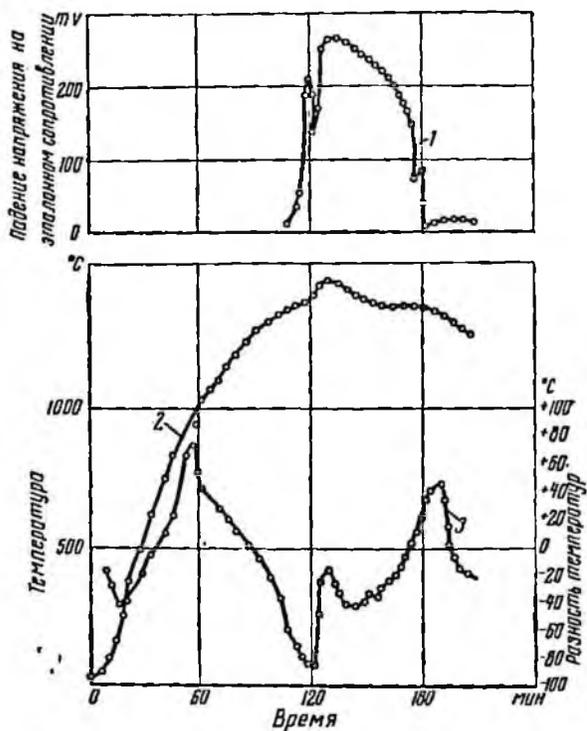


Рис. 2. Термограммы плавления и кристаллизации фторфлогопитовой шихты с одновременной записью изменения электропроводности:

1 — кривая изменения проводимости расплава; 2 — кривая абсолютной температуры образца; 3 — кривая разности температур образца и эталона

Таким образом, можно считать, что качественное изменение электропроводности достаточно хорошо отражает кинетику основных моментов синтеза и может быть использовано для контроля температурного режима.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нака Сигехару, Нода Токити. Переохлаждение и кристаллизация фторфлогопитового расплава (синтетической слюды). Когно Кагаку Засси, 63, № 5, 1960.
2. Нака Сигехару, Иода Инаеси. Влияние термической обработки фторфлогопитового расплава на его кристаллизацию. Когно Кагаку Засси, 63, № 6, 1960.

3. Берг Л. Г. Введение в термографию. Изд. АН СССР, 1961.
4. Ямзин И. И., Тимофеева В. А., Шашкина Т. И., Белова Е. Н., Глики Н. В. Структура и морфологические особенности фторфлогопита и тениолита. Зап. Всесоюзн. минерал. об-ва, II сер., ч. 84, вып. 4, 1955.
5. Лейзерзон М. С. Синтетическая слюда. Госэнергоиздат, 1962.

В. А. Карпухина, З. А. Кишко

ТЕРМОСТОЙКИЙ МИКАЛЕКС НА ОСНОВЕ ФТОРФЛОГОПИТА

Синтез искусственной слюды сопровождается получением не только деловых пластин монокристаллов, но и довольно большим выходом мелкокристаллической синтетической слюды, представляющей собой отходы плавок, количество которых достигает 95%. Утилизация их играет далеко не последнюю роль при оценке перспективности получения искусственной слюды в промышленных масштабах. Непосредственное использование мелкокристаллической слюды невозможно. Получение же электроизоляционных материалов на основе скрапа слюды не только решает проблему утилизации отходов, но позволяет получить такие изоляционные материалы, свойства которых могут определить их самостоятельное значение.

Свойства получаемых электроизоляционных материалов определяются прежде всего свойствами самой синтетической слюды. Температурная устойчивость фторфлогопита достигает 1100°С. В пределах этой температуры он обладает высоким сопротивлением изоляции и низкими диэлектрическими потерями. При температурах выше 1100°С может иметь место частичное нарушение кристаллической структуры и, следовательно, резкое ухудшение диэлектрических свойств. Для сохранения высоких диэлектрических свойств слюды структурообразование электроизоляционных материалов должно происходить при температуре ниже температуроустойчивости самого фторфлогопита, т. е. ниже 1100°С. Одним из таких материалов является стеклосвязанная слюда, или микалекс.

Свойства микалекса зависят не только от свойств фторфлогопита, но и стекла, используемого в качестве связки. Поэтому при выборе стекла для производства микалекса уделяется большое внимание его термостойкости, электрическим свойствам и температурному ходу вязкости.

Выбор стекла по термостойкости обуславливается прежде всего требованиями, предъявляемыми к термостойкости самого микалекса. Микалекс, устойчивый в работе при температурах 500—600°С, может быть получен только на тугоплавких стеклах, температура размягчения которых значительно выше указанной. Электрические характеристики стекла, как указывалось выше,

также влияют на свойства микалекса. Однако в большинстве случаев температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь и удельного сопротивления используемого стекла не известна.

Судить о характеристиках стекол можно по их химическому составу, поскольку влияние отдельных компонентов на электрические свойства стекла известно и широко освещено в литературе [1]. Знание температурного хода вязкости стекла и процессов, протекающих при структурообразовании микалекса, позволяет заранее предопределить основные температурные режимы изготовления микалекса. Температурный ход вязкости стекла

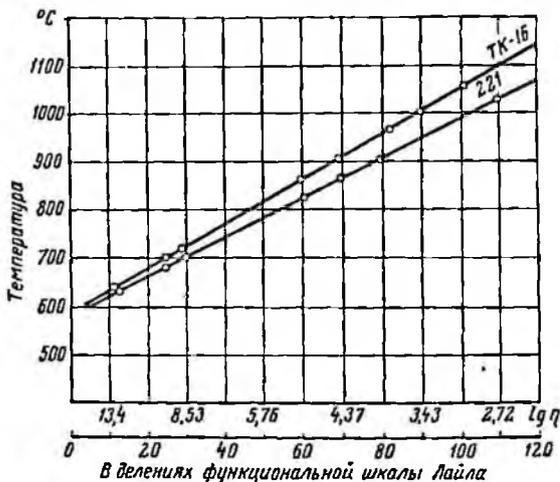


Рис. 1. Экспериментальные кривые зависимости вязкости от температуры стекол ТК-16 и 221

дает возможность с достаточной точностью установить такие параметры процесса изготовления микалекса, как температура прогрева заготовок, температура горячего прессования и начальная температура отжига. Интервал температурного хода вязкости от начала размягчения стекла до его затвердевания дает возможность оценить его технологичность. Именно эти положения я легли в основу разработки технологии получения термостойких микалексов из отходов плавки фторфлогопита и стекол ТК-16 и 221. Стекло ТК-16 производственное, а стекло 221 представляет собой одну из последних разработок Ленинградского технологического института им. Ленсовета и имеет хорошие изолирующие свойства. Оба стекла тугоплавкие и бессвинцовые.

Основные температурные режимы технологии изготовления, полученные сотрудниками института, микалексов М-ТК-16 и М-221 (табл. 1) определены в соответствии с температурными ходами вязкости стекол, кривые которых представлены на графике рис. 1.

Основные температурные параметры изготовления микалексов М-ТК-16 и М-221

Марка микалекса	Температура, °С		Начальная температура отжига, °С
	прогрева заготовок	горячего прессования	
М-ТК-16	1000	720	650
М-221	900	690	625

Свойства микалекса зависят не только от правильного выбора стекла и установления температурных режимов изготовления образцов, но и от таких факторов, как степень измельчения фторфлогопита и его чистота.

Изучение влияния степени измельчения слюды на свойства микалекса производилось в непосредственной связи с вопросом о максимальной утилизации отходов плавков. Зависимость температурного хода тангенса угла диэлектрических потерь от степени измельчения фторфлогопита представлена на рис. 2. Наименьшими значениями диэлектрических потерь обладают образцы микалекса, полученные из слюды с крупностью частиц $-0,42+0,16$ мм. Содержание этой фракции при помоле от общего количества отходов составляет 70%. Изготовление же микалекса из слюды фракции $-0,42$ мм (т. е. при использовании всей мелочи, получающейся при помоле) позволяет довести использования отходов до 100%, но значения тангенса угла диэлектрических потерь микалекса при этом несколько возрастают.

Чистота используемого сырья сказывает большое влияние на свойства получаемых материалов. Микалекс, синтезированный из отходов плавков фторфлогопита, в которых почти отсутствуют примеси, имеет температурный ход тангенса угла диэлектрических

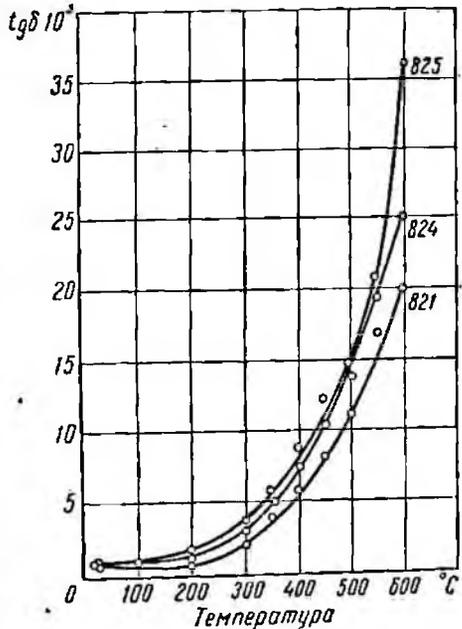


Рис. 2. Температурный ход тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от тонины помола фторфлогопита:
821 — $(-0,42+0,16)$ мм; 824 — $(-0,42+0,00)$ мм;
825 — $(-0,42)$ мм

потерь, характеризующийся более высокими значениями, чем у деловых пластин монокристаллов слюды той же плавки (рис. 3). Однако на практике приходится иметь дело с отходами, наличие включений в которых неизбежно и поэтому изучение свойств М-ТК-16 и М-221 проводилось на образцах, полученных из различных отходов целого ряда плавов.

Основные свойства микалексов приведены в табл. 2, а температурные зависимости диэлектрических потерь и удельного сопротивления представлены графиками на рис. 4, 5.

Таблица 2

Свойства микалексов М-ТК-16 и М-221

Свойства	М-ТК-16	М-221
Водопоглощение, %	<0,05	<0,03
Плотность, г/см ³	2—3	3,9—4,0
Диэлектрическая проницаемость	7—8	6—7
Тангенс угла диэлектрических потерь tg δ при 1 Мгц и температурах, °С:		
20	<0,001	<0,001
100	<0,001	0,001
300	0,002	0,002
500	0,008	0,006
550	0,010	0,008
600	0,014	0,018
Удельное объемное сопротивление ρ _v , ом·см при температурах, °С:		
100	10 ¹⁵	10 ¹⁴
200	10 ¹⁴	10 ¹³
300	10 ¹³	10 ¹²
400	10 ¹²	10 ¹¹
500	10 ¹⁰	10 ¹⁰
600	10 ⁹	10 ⁹
Пробивная напряженность при 50 гц, кВ/см	350—500	300—450
Временное сопротивление изгибу, кг/см ²	750—1050	750—950
Коэффициент линейного расширения α ₈₀ ·10 ⁻⁶	9,5	9,1

Основными преимуществами микалексов М-ТК-16 и М-221 является их высокая термическая устойчивость и высокие значения диэлектрических свойств как в нормальных условиях, так и в области температур до 600°С включительно.

При прогреве образцов до 800, 900, 1000°С с выдержками до 24 ч никаких внешних изменений материала не наблюдается. Температурный ход тангенса угла диэлектрических потерь М-ТК-16 имеет довольно плавный характер при возрастании температуры до 600°С. Плавность хода кривой диэлектрических потерь М-221 наблюдается только до 500—550°С, а выше этой температуры имеет место довольно резкий перегиб кривой. Однако независимо от характера кривых температурных ходов диэлектрических

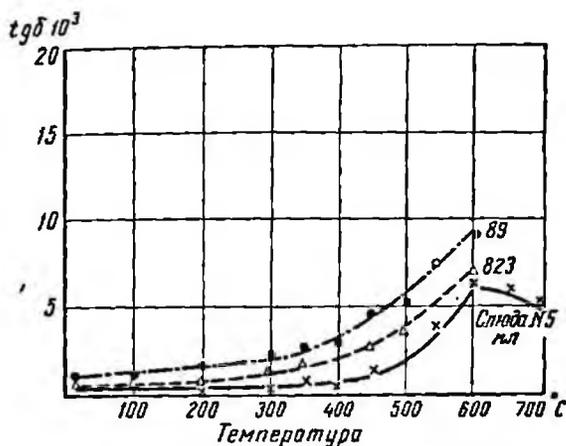


Рис. 3. Температурный ход тангенса угла диэлектрических потерь микалексов М-ТК-16 и М-221, синтезированных из отходов фторфлогопита, в котором содержание примесей незначительно

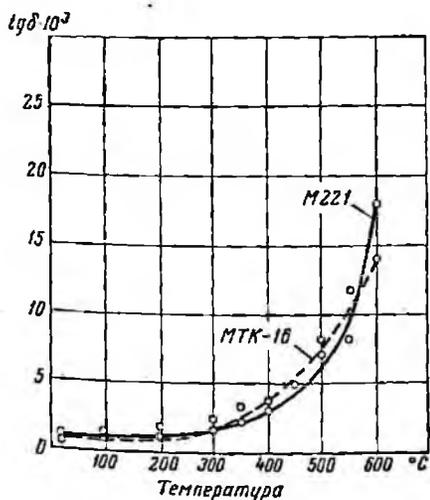


Рис. 4. Температурный ход тангенса диэлектрических потерь микалексов М-ТК-16 и М-221, синтезированных из различных отходов различных плавок. Тонина помола фторфлогопита (-0,42+0,16) мм. Количество стеклосвязки 30%

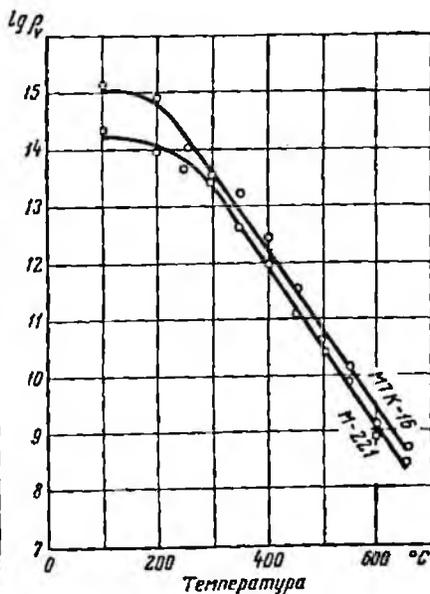


Рис. 5. Температурный ход удельного сопротивления изоляции микалексов М-ТК-16 и М-221

Основные свойства электроизоляционных материалов на основе искусственной и природной слюды

Свойства	Микалекс (по данным авторов)		Нипомикалекс (по данным НИИ электротехнического стекла)		Микалекс из природной слюды	Стекловязанная слюда (по данным США)
	М-ТК-16	М-221	№ 203	№ 71		
Диэлектрическая проницаемость	7—8	6—7	7,5—8	9	6—8,5	6,6
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 МГц и температурах °С:						
20	<0,001	<0,001	0,0007*	0,0008*	0,0015—0,005	0,002
100	<0,001	0,001	—	—	—	—
300	0,002	0,002	0,0045	0,0022	—	—
350	0,003	0,002	0,012	0,0036	—	—
500	0,008	0,006	—	—	—	—
550	0,010	0,008	—	—	—	—
600	0,014	0,018	—	—	—	—
Удельное объемное сопротивление, Ом·см, при температурах °С:						
20	—	—	—	—	—	—
100	10 ¹⁵	10 ¹⁴	10 ¹²	10 ¹⁴	10 ¹²	1,5·10 ¹³
300	10 ¹³	10 ¹²	6·10 ⁹	3,5·10 ¹¹	—	—
500	10 ¹⁰	10 ¹⁰	—	—	—	—
600	10 ⁸	10 ⁹	—	—	—	—
Средняя пробивная напряженность при 50 гц, кВ/см	300—500	300—450	300	300	150—200	157

* Измерения проведены при частоте 10 кГц.

потерь микалексов значения $\operatorname{tg} \delta$ при 600°C остаются довольно низкими (0,014 для М-ТК-16 и 0,018 для М-221). Удельное сопротивление материалов с повышением температуры от 100 до 600°C хотя и снижается, но остается достаточно высоким и при 600°C имеет значение 10^9 ом·см для обоих микалексов. Низкие диэлектрические потери и высокое сопротивление изоляции при $500\text{--}600^\circ\text{C}$ делают весьма перспективным использование разработанных материалов в работе при высоких температурах, тем более, что известные в настоящее время слюдяные и неслюдяные электроизоляционные материалы сохраняют удовлетворительные диэлектрические свойства только в пределах $300\text{--}350^\circ\text{C}$. В табл. 3 приводится сравнение свойств разработанных авторами микалексов с известными слюдяными электроизоляционными материалами [2, 3, 4]. Микалекс на основе фторфлогопита и тугоплавких стекол, так же как и микалекс из природной слюды, хорошо обрабатывается в обожженном состоянии на токарных и фрезерных станках, а значение коэффициента линейного расширения его — $9,1\text{--}9,5 \cdot 10^{-6}$ свидетельствует о том, что связь данных материалов с металлами будет достаточно прочной. Возможность механической обработки материала в обожженном состоянии позволяет изготавливать изделия с большой точностью.

Вопросы, связанные с использованием разработанных микалексов М-ТК-16 и М-221, еще не определены, однако высокая температуростойчивость, простота механической обработки, высокие значения диэлектрики в нормальных условиях и особенно при повышенных температурах, а также довольно значительная электрическая прочность микалексов позволяют рекомендовать их для применения в устройствах, работающих при высоких напряжениях и температурах (до 700°C).

ЛИТЕРАТУРА

1. Китайгородский И. И. Технология стекла. Госстройиздат, 1961.
2. Лейзерзон М. С. Синтетическая слюда. Госэнергоиздат, 1962.
3. Волков К. И., Загибалов П. А. Технология слюды. Госстройиздат, 1958.

*К. С. Драник, Г. А. Капустина, А. А. Сергеев-Бобр,
И. В. Тимохина*

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКОЙ СЛЮДЫ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Известно, что во флогопитах в отличие от мусковита группа ОН может легко и полностью замещаться F. При этом резко возрастает термический потолок устойчивости структуры слюд [1] и улучшаются их электрофизические параметры при высоких температурах: тангенс угла диэлектрических потерь, удельное объемное

сопротивление, электрическая прочность. Твердость фтористых слюд также несколько выше, чем гидроксильных.

Причина различия в свойствах слюд заключается не столько в размерах изоморфных одновалентных анионов OH^- и F^- (их радиусы весьма близки и равны соответственно $1,40 \text{ \AA}$ и $1,33 \text{ \AA}$), сколько в различии поляризационных свойств. Гидроксил в отличие от фтора имеет постоянный дипольный момент и вдвое легче деформируется. Их коэффициенты поляризации α имеют значения соответственно $1,88 \cdot 10^{-24}$ и $0,96 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ [2]. Поэтому в результате замещения OH^- на F^- в слюдах создается энергетически более прочная структура.

Целью настоящей работы было исследование некоторых свойств фторфлогопитов в зависимости от их химического состава (табл. 1). Слюды были получены в графитовых и платиновых тиглях из шихты:

Таблица 1

Химический состав синтетических слюд

№ опыта	Формулы синтезированных слюд
1	$\text{K}_{0,96}\text{Na}_{0,08}\text{Mg}_{2,90}\text{Al}_{0,06} [\text{Si}_{3,04}\text{Al}_{0,96}\text{O}_{10}] [\text{F}_{1,93}\text{O}_{0,07}]_2$
2	$\text{K}_{0,84}\text{Na}_{0,10}\text{Mg}_{2,95}\text{Al}_{0,09} [\text{Si}_{3,05}\text{Al}_{0,95}\text{O}_{10}] [\text{F}_{1,84}\text{O}_{0,15}]_2$
3	$\text{K}_{1,03}\text{Na}_{0,09}\text{Mg}_{2,87}\text{Al}_{0,09}\text{Fe}_{0,003} [\text{Si}_{3,08}\text{Al}_{0,92}\text{O}_{10}] (\text{F}_{1,77}\text{O}_{0,23})_2$
4	$\text{K}_{0,89}\text{Na}_{0,11}\text{Mg}_{2,98}\text{Al}_{0,03} [\text{Si}_{3,05}\text{Al}_{0,95}\text{O}_{10}] (\text{F}_{1,9}\text{O}_{0,1})_2$
5	$\text{K}_{0,92}\text{Na}_{0,06}\text{Mg}_{2,88}\text{Al}_{0,12} [\text{Si}_{3,08}\text{Al}_{0,92}\text{O}_{10}] (\text{F}_{1,81}\text{O}_{0,19})_2$
6	$\text{K}_{0,77}\text{Na}_{0,06}\text{Ca}_{0,01}\text{Mg}_{2,94}\text{Al}_{0,11}\text{Fe}_{0,005} [\text{Si}_{3,07}\text{Al}_{0,93}\text{O}_{10}] (\text{F}_{1,80}\text{O}_{0,20})_2$
7	$\text{K}_{0,78}\text{Na}_{0,05}\text{Ca}_{0,02}\text{Mg}_{2,95}\text{Fe}_{0,003} [\text{Si}_{2,97}\text{Al}_{1,12}\text{O}_{10}] (\text{F}_{1,98}\text{O}_{0,02})_2$
8	$\text{K}_{0,87}\text{Na}_{0,03}\text{Ca}_{0,01}\text{Mg}_{2,94}\text{Al}_{0,08} [\text{Si}_{2,95}\text{Al}_{1,05}\text{O}_{10}] \text{F}_{2,0}$
9	$\text{K}_{0,78}\text{Na}_{0,04}\text{Ca}_{0,01}\text{Mg}_{2,98}\text{Al}_{0,09} [\text{Si}_{2,95}\text{Al}_{1,05}\text{O}_{10}] (\text{F}_{1,95}\text{O}_{0,05})_2$
10	$\text{K}_{0,96}\text{Ca}_{0,10}\text{Ba}_{0,05}\text{Na}_{0,05}\text{Mg}_{2,91}\text{Fe}_{0,006}^{3+} [\text{Si}_{3,01}\text{Al}_{1,01}\text{O}_{10}] (\text{F}_{1,76}\text{O}_{0,24})_2$
11	$\text{K}_{0,83}\text{Ba}_{0,05}\text{Na}_{0,02}\text{Ca}_{0,01}\text{Mg}_{3,0}\text{Fe}_{0,006} [\text{Al}_{0,08} [\text{Si}_{2,95}\text{Al}_{1,05}\text{O}_{10}]] (\text{F}_{1,80}\text{O}_{0,20})_2$
12	$\text{K}_{0,92}\text{Na}_{0,11}\text{Mg}_{2,86}\text{Al}_{0,11} [\text{Si}_{3,05}\text{Al}_{0,95}\text{O}_{10}] (\text{F}_{1,87}\text{O}_{0,13})_2$
Мусковит Мамского месторождения	$\text{K}_{0,94}\text{Na}_{0,06}\text{Ca}_{0,06}\text{Al}_{1,75}\text{Mg}_{0,16}\text{Fe}_{0,07}^{2+}\text{Fe}_{0,05}^{3+}\text{Ti}_{0,02}\text{Mn}_{0,002} \times$ $\times [\text{Si}_{3,12}\text{Al}_{0,88}\text{O}_{10}] (\text{OH}_{1,87}\text{F}_{0,04}\text{O}_{0,11})_2,0$

¹ Химические анализы выполнены Т. Д. Горностаевой. Пересчет анализов на формулы слюд сделан по методу И. Д. Борнман-Старышкевич [3].

а) на основе микроклина и х.ч. реактивов MgO и MgF_2 (опыты № 1, 2 и 4 в графитовых тиглях) опыты № 3 и 7 в платиновых тиглях, шихта стехиометрического состава; опыты № 5 и 6 в платиновых тиглях, шихта с избытком MgF_2 ;

Таблица 2

Основные свойства синтетической слюды

Показатели	Слюды, синтезированные в Иргиремете												Слода синтезированной в Иргиремете цементы***	Природные слюды (по Лашеву)****	
	Номера опытов													Мусковит	Флогопит
	2 и 4	3 и 7	5	8	9	10	11	12							
Твердость по Кузнецову, сек . . .	71	69	72	72	68	88	85	—	—	—	—	—	89—107	56*	—
Гибкость**, мм . . .	7—12	7—11	8—10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7—11	9—11*	7—11*
$\rho_d \cdot 10^4$ на 1 ммгг: . . .	0,8	0,5	2,0	0,5	0,7	0,8	1,0	0,5	—	—	—	—	1—2	1—3	4—11,5
при 20° С . . .	90	74	49	104	113	49	73	102	—	—	—	—	—	—	—
при 800° С . . .															
Удельное объемное сопротивление, Ом·см: . . .															
при 20° С . . .	$10^{15}-10^{16}$	$10^{15}-10^{16}$	$10^{15}-10^{16}$	$10^{15}-10^{16}$	$10^{15}-10^{16}$	$10^{15}-10^{16}$	$10^{15}-10^{16}$	$10^{15}-10^{16}$	$10^{15}-10^{16}$	$10^{15}-10^{16}$	$10^{15}-10^{16}$	$10^{15}-10^{16}$	$10^{15}-10^{16}$	$10^{15}-10^{16}$	$10^{15}-10^{16}$
при 750° С . . .	10^{11}	$8 \cdot 10^{10}-10^{12}$	(4—6) · 10^{11}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$2 \cdot 10^7-6 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^8-3 \cdot 10^{10}$
Электрическая прочность в однородном поле в масле, кВ/мм	113	168	159	—	—	—	158	—	—	—	—	—	180—380	124—132 154*	117—145
Диэлектрическая проводимость	5,3	5,4	5,9	5,9	5,9	6,0	5,7	5,3	—	—	—	—	6,5—6,7	6—7	5,1—6,8
Термостойкость	1100—1200° С												500—600° С	200—1000° С	
	Выдерживает без изменения три цикла +700° С —70° С														

* Данные измерений авторов.

** Самый маленький диаметр цилиндра, при огибании которого на пластинках толщиной 25 мм появляются первые повреждения.

*** Данные по Лашеву [6].

**** Данные по Лашеву [6].

б) на основе микроклина и технических реактивов MgO и MgF_2 (опыты № 8 и 9 в платиновых тиглях);

в) на основе микроклина и х.ч. MgO и MgF_2 с изоморфными примесями Ва и Са (опыты № 10 и 11 в платиновых тиглях);

г) из скрапа фторфлогопита (опыт № 12 в платиновом тигле).

Особый интерес представляло изучение свойств синтетической слюды при температурах выше $600^\circ C$, так как в литературе такие данные отсутствуют.

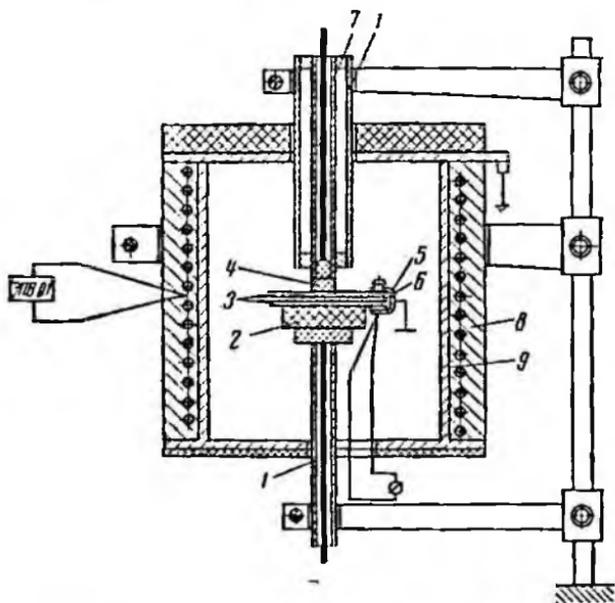


Рис. 1. Устройство для крепления и нагрева образца при измерении ρ_V .

1 — алундовая трубка; 2 — высоковольтный электрод; 3 — платиновые электроды, нанесенные на образец; 4 — измерительный электрод; 5 — заземленный электрод; 6 — синтетическая слюда; 7 — кварцевая трубка; 8 — печь; 9 — никелевый экран

Для определения удельного объемного сопротивления и тангенса угла диэлектрических потерь при высоких температурах разработаны специальные методики.

Основные свойства синтетической слюды приведены в табл. 2.

Измерение удельного сопротивления ρ_V в зависимости от температуры производилось на установке, собранной на основе гальванометра М-21/1 с пределами измерения по току от 10^{-4} до $4 \cdot 10^{-11}$ а.

Электроды на образец наносились методом вжигания пасты на основе молекулярной платины при температуре $840-860^\circ C$ *.

* Временная техническая инструкция Первого научно-исследовательского института Государственного комитета радиоэлектроники.

Образцы отбирались после тщательного визуального осмотра из расчета выполнения соотношения $\frac{S}{l} = 300-750$ см (обычно диаметр образца 20—18 мм, диаметр измерительного электрода 14—12 мм, толщина образца 20—40 мк). Токоподводящие электроды 2, 4, 5 (рис. 1) изготовлялись из серебра. Измерения велись в трубчатой печи с никелевым экраном внутри. Температура образца определялась с помощью платинородий-платиновой термопары, помещенной в заземленный электрод 5. Измерения «остаточного тока» без учета э. д. с. поляризации велись по постоянным

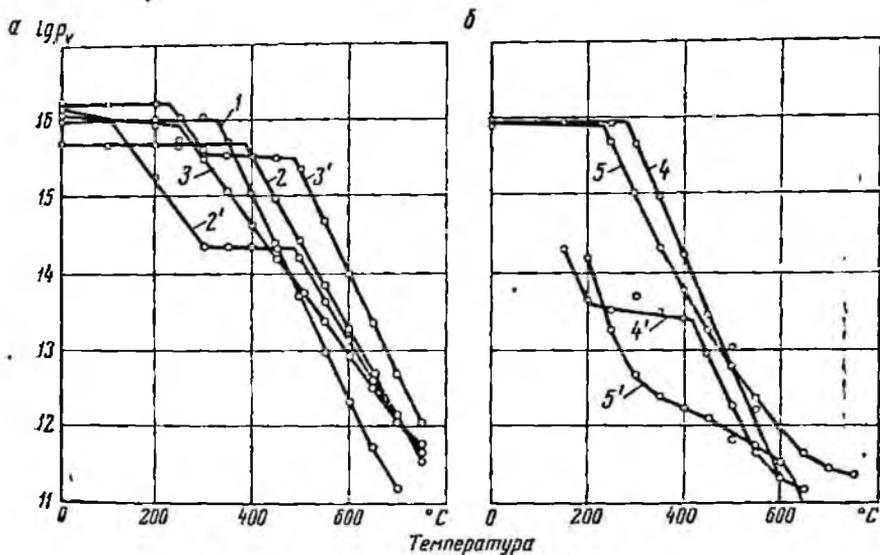


Рис. 2. Температурные зависимости удельного объемного сопротивления ρ_v синтезированных слюд:

а — слюды опытов № 3 (кривая 1), № 5 (кривые 2 и 2') и № 7 (кривые 3 и 3');
б — слюды опытов № 2 (кривые 4 и 4') и № 4 (кривые 5 и 5')

температурным точкам через 1 мин после подачи напряжения 600—800 в на высоковольтный электрод 2.

Коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость результатов, составил 23%.

График температурной зависимости удельного объемного сопротивления образцов слюды, синтезированной из шихты на основе микроклина в платиновых (слюда опытов № 3, 5 и 7, см. табл. 1, рис. 2, а) и в графитовых тиглях (слюда опытов № 2 и 4, см. табл. 1, рис. 2, б), за исключением слюды опыта № 3, дают кривые двух групп. На рис. 2 приведены усредненные кривые каждой группы. Для кривых первой группы (кривые 1, 2, 3, 4 и 5, рис. 2) характерен один излом полулогарифмической кривой в области температур 250—400°С. На кривых второй группы (кривые 2', 3', 4' и 5', рис. 2) имеются два излома.

Из сравнения наклонных ветвей кривых 1, 2 и 3 (см. рис. 2, а) с аналогичными кривыми 4 и 5 на рис. 2, б видно, что для каждой температуры ρ_V слюд, синтезированных в платиновых тиглях (слюда опытов № 3, 5 и 7), на 1—1,5 порядка выше, чем для слюд, синтезированных в графитовых тиглях (слюда опытов № 2 и 4).

Измерение тангенса угла диэлектрических потерь производилось резонансным методом на приборе типа ИП-3Б на частоте 1 мгц.

Точность измерения потерь резонансными методами зависит от правильности определения емкости и рассеяния, вносимых собственно образцом.

Поэтому устройство для включения образца в контур и его нагревания должно удовлетворять двум требованиям:

1) позволять учитывать собственную емкость и рассеяния, вносимые в контур;

2) сопротивление подводящих проводов должно быть как можно меньше, так как дополнительные потери в контуре могут быть вызваны увеличением сопротивления проводов при нагревании.

Устройство для включения образца в измерительный контур и его нагревания показано на рис. 3.

Данное устройство не вносит при нагревании заметного увеличения рассеяния и позволяет учесть дополнительную емкость, вводимую им в измерительный контур.

Нагревание и термостатирование образца, измерение температуры производились так же, как в методике для измерения ρ_V . Платиновые электроды наносились методом вжигания.

Значение $\operatorname{tg} \delta$ при данной температуре определялось как среднее из нескольких измерений. Коэффициент вариации определения среднего значения при температурах до 500°C не превышал 30%, а при температурах выше 500°C не превышал 20%.

Температурные зависимости $\operatorname{tg} \delta$ пяти групп слюд фторфлогопита и мусковита приведены на рис. 4.

По характеру температурной зависимости диэлектрических потерь синтетические слюды можно подразделить на две группы.

Слюды опытов № 8 и 9, полученные из шихты, содержащей технические компоненты, имеют более резкое возрастание $\operatorname{tg} \delta$

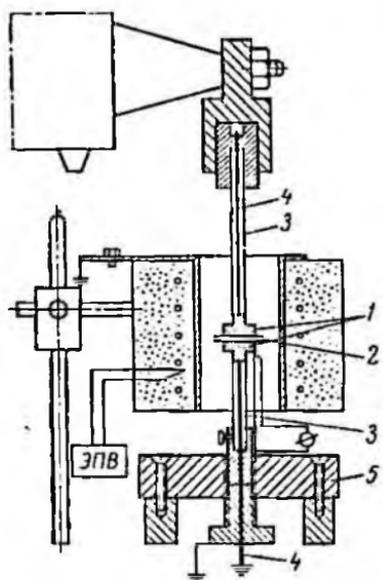


Рис. 3. Устройство для крепления и нагревания образца при измерении $\operatorname{tg} \delta$:

1 — платиновые контакты; 2 — образец слюды; 3 — платинированные фарфоровые трубки; 4 — платиновые выводы; 5 — опора

в интервале температур 600—800°С (кривые 7 и 8). Диэлектрические потери такого же порядка имеет синтетическая слюда опыта № 12, полученная из скрапа фторфлогопита (кривая 6), а также слюды опытов № 1, 2, 4, синтезированные в графитовых тиглях (кривая 5). Для этих слюд $\text{tg } \delta$ при 800°С лежит в интервале $(98 \div 113) \cdot 10^{-4}$.

Несколько другой характер имеет зависимость $\text{tg } \delta$ от температуры для слюд опытов № 5 и 6 (кривая 2) и опыта № 3 (кривая 3), а также для слюд с изоморфными примесями Ва и Са

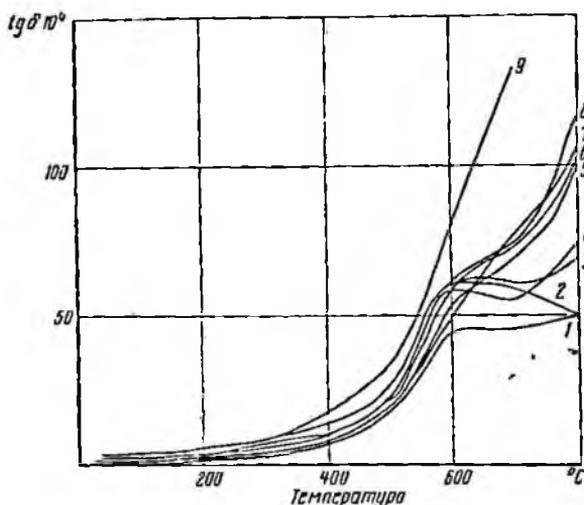


Рис. 4. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ образцов слюд фторфлогопита опытов: № 10 (кривая 1), № 5 и 6 (кривая 2), № 3 (кривая 3), № 11 (кривая 4), № 1, 2 и 4 (кривая 5), № 12 (кривая 6), № 8 (кривая 7), № 9 (кривая 8), мушквита Мамского месторождения (кривая 9)

опытов № 10 и 11 (кривая 1 и 4 соответственно). Для этих слюд $\text{tg } \delta$ при 800°С лежит в интервале $(49 \div 73) \cdot 10^{-4}$.

Сравнивая химический состав слюд (см. табл. 1), их также можно подразделить на две аналогичные группы по количеству F в группе дополнительных анионов:

1. Фтористые слюды с содержанием фтора 1,98—1,84 атомных количеств (опыты № 1, 2, 4, 8, 9, 12).

2. Кислородно-фтористые слюды с содержанием фтора 1,84—1,67 атомных количеств (опыты № 3, 5, 6, 10, 11).

Согласно постулату о плотнейшей анионной упаковке, недостаток фтора должен замещаться таким же количеством кислорода.

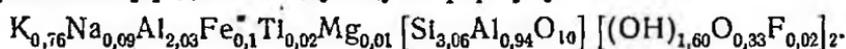
Можно предположить, что различие диэлектрических потерь названных групп слюд объясняется различным количеством кислорода, замещающего фтор.

В формулах фторфлогопита, приводимых Нода [6], также отмечается недостаток фтора до 0,5 атомных количеств. По мнению Нода, в этих случаях имеет место изоморфное замещение F^- на O^- с компенсацией валентности за счет катионов.

Как гидроксил, так и фтор являются наиболее слабыми звеньями в анионном каркасе слюд, сложенном в основном кислородом. В связи с этим можно ожидать, что в случае частичной замены в группе дополнительных анионов одновалентного фтора или гидроксила более сильным двухвалентным кислородом при соответствующей компенсации заряда за счет катионов в слюде возрастет энергетическая устойчивость структуры, что, в свою очередь, должно отразиться на диэлектрических свойствах, твердости, расщепляемости и других параметрах.

По мнению А. Г. Бетехтина [7], подобная схема замещений $OH^- + F^-$ на O^- , очевидно, имеет место в титанфлогопитах.

Произведенный перерасчет химического анализа индийского мусковита [5] дает следующую формулу:



Как видно, в этом мусковите также наблюдается частичное замещение OH^- на O^- . Вполне возможно, что высокое качество индийских мусковитов в какой-то мере обязано изоморфизму в группе дополнительных анионов.

Безусловно, рассмотренный выше изоморфизм $OH^- - F^- - O^-$ должен накладывать отпечаток и на физические свойства слюд.

Сопоставление температурных ходов $\lg \delta$ гидроксильных, фтористых и кислородно-фтористых слюд (см. рис. 4) в области температур 600—800°С вскрывает особенность, которая выражается в закономерном изменении наклона кривых при переходе от гидроксильных к фтористым и далее к кислородно-фтористым слюдам. Вероятно, такой характер кривых $\lg \delta$ связан с упрочением кристаллической решетки в ходе замещений в группе дополнительных анионов (OH^- на F^- и F^- на O^-). По-видимому, различие проводимости слюд, полученных в графитовых и платиновых тиглях в какой-то мере может быть объяснено различным содержанием кислорода в группе дополнительных анионов.

Выводы

1. Синтетическая слюда типа фторфлогопита сохраняет хорошие диэлектрические свойства вплоть до 800°С (при 800°С $\lg \delta = (50 \div 115) \cdot 10^{-4}$, при 750°С $\rho_V = 10 \div 10^{12}$ ом·см), в то время как мусковит при этих температурах практически уже перестает быть диэлектриком. Благодаря этому синтетическая слюда представляет собой перспективный изоляционный материал, способный работать в очень жестком температурном режиме.

2. Получена зависимость диэлектрических свойств фторфлогопита от состава группы дополнительных анионов (F^- и O^-) в фор-

муле слюды. Увеличение содержания кислорода благоприятно сказывается на тангенсе угла диэлектрических потерь при высоких температурах.

3. Установлено, что калиевый полевой шпат можно рекомендовать в качестве составной части шихты для получения высококачественного фторфлогопита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Joder H. S. and Eugster H. P. „Geochim. Cosmochim. Acta“, 6, p. 176.
 2. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1962.
 3. Борнеман-Старынкевич И. Д. Химические формулы минералов. Зап. минерал. об-ва, вып. 2, 1960.
 4. Лашев Е. К. Слюда. Промстройиздат, 1948.
 5. Лейзерзон М. С. Синтетическая слюда. Госэнергоиздат, 1962.
 6. Noda T. Journ. Ceram. Soc., № 4, 1955.
 7. Бетехтин А. Т. Курс минералогии. Госгеолиздат, 1950.
-

А. С. Черняк

ЗАДАЧИ И НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ХИМИЧЕСКОМУ ОБОГАЩЕНИЮ РУД *

В последние десятилетия в связи с непрерывно возрастающей потребностью в металлических и неметаллических полезных ископаемых в сферу промышленного производства вовлекаются новые и сложные типы руд, осваиваются так называемые бедные руды. При этом резко усложняются задачи и схемы обогащения вследствие комплексности состава руд, а также тонкого взаимопроорастания, шламования, невысокого содержания или близости физических и физико-химических свойств разделяемых минералов. Каждый из этих факторов затрудняет извлечение ценных элементов и минералов из руд и может снижать качество концентратов, а в ряде случаев приводить к осложнениям, преодоление которых обычными методами практически невозможно или маловероятно.

В этих условиях определенную пользу могут оказать методы химического обогащения руд, пока мало применяемые, но имеющие широкие перспективы в будущем.

Химическое обогащение включает в себя циклы химических операций между отдельными стадиями механического обогащения, основанного на разделении свободных минеральных зерен, и между механическим обогащением и последующей металлургической или химико-технологической переработкой концентратов. В соответствии с этим определением к области химического обогащения могут быть отнесены два типа процессов, которые органически связаны с основным циклом обогащения руд.

Во-первых, это процессы, основанные на химическом разделении минералов для выведения пустой породы или отдельных ценных компонентов при условии сохранения одного или нескольких ценных минералов в неизменной исходной форме **. В этом случае

* Из доклада на заседании Комиссии по применению химических методов в обогащении руд Научного Совета при Государственном комитете по координации научно-исследовательских работ Совета Министров РСФСР (1962 г.).

** Исходя из терминологии обогащения руд, это направление может быть названо химической селекцией минералов.

решаются по существу те же задачи, что и при обычном обогащении, но с применением химических методов. Однако здесь имеется и серьезное отличие, вызванное тем, что химические способы менее экономичны по сравнению со способами механического обогащения, и поэтому обращается особое внимание на разработку методов регенерации реагентов как основы реально пригодных для промышленности схем химического обогащения. Способы химического обогащения, предусматривающие регенерацию реагентов, наиболее перспективны, так как циклы регенерации в этом случае принципиально ничем не отличаются от аналогичных процессов, которые широко развиты в химической промышленности и вполне оправдывают себя с экономической стороны. При этом условия могут быть созданы способы, где затраты на реагенты, а это основная статья прямых расходов при осуществлении технологических схем такого типа, окажутся значительно ниже, чем от повышенного извлечения и улучшения состава (качества) концентратов.

Химическое разделение минералов с регенерацией реагентов уже начинает успешно применяться в практике обогащения некоторых упорных типов руд черных, цветных, редких металлов и неметаллических полезных ископаемых, например, руд железа, вольфрама, ниобия, золота, марганца, фосфора и др., когда механическое обогащение не обеспечивает получения кондиционных концентратов или характеризуется низким извлечением полезного ископаемого.

Перспективно применение химического разделения и непосредственно в схемах механического обогащения руд. Высвобождение зерен ценных минералов при селективном растворении или термическом разложении пустой породы обычно дает более высокое извлечение и улучшает возможности получения селективных концентратов.

Во-вторых, к области химического обогащения необходимо отнести комплекс процессов химико-металлургической или химико-технологической переработки упорных промежуточных продуктов, не пригодных для обработки другими способами. В настоящее время многие предприятия испытывают необходимость в решении этих задач и в отдельных случаях имеются многолетние спедотвалы или запасы промпродуктов на складах доводочных фабрик, в которых ценные металлы и минералы оказываются в положении омертвленного капитала. Сюда же следует отнести и переработку продуктов обогащения в тех случаях, когда получение кондиционных концентратов из них, возможно, но связано с большими потерями ценных минералов.

По мнению автора, содержание термина «химическое обогащение» следует ограничить двумя указанными направлениями, без включения других химических операций, применяемых при обогащении руд, например, кислотной или щелочной обработки перед флотацией или электрической сепарацией, которые можно рассмат-

ривать как составные части соответствующих процессов обогащения.

Иргипредмет работает в области химического обогащения в течение многих лет, в институте разработаны способы химического разделения ценных минералов и минералов пустой породы, с регенерацией реагентов, для труднообогатимых карбонатно-фосфатных, карбонатно-шеелитовых, пирохлоровых и других руд, а также несколько способов химической селекции ценных минералов; некоторые способы испытаны в полупромышленном и укрупненном масштабе.

Институтом проводилась и проводится разработка химико-металлургических способов извлечения ценных элементов из упорных промпродуктов обогащения тантало-ниобиевых, вольфрамо-молибденовых, литий-бериллиевых, фосфатных и других руд. Технико-экономическая оценка отдельных способов химического обогащения, выполненная экономистами Гиредмета и Иргипредмета, подтверждает практическую приемлемость развиваемых направлений.

В настоящее время на основании накопленного опыта могут быть сформулированы задачи исследовательских работ в области химического обогащения, к которым в первую очередь следует отнести:

- 1) изыскание и разработку простых, надежных и экономичных способов химического разделения минералов;
- 2) изыскание селективных и экономичных реагентов и схем их регенерации с использованием достижений неорганической и органической химии и опыта быстро развивающейся химической промышленности;
- 3) изучение физико-химических основ химического разделения минералов и регенерации реагентов;
- 4) изыскание и испытание способов химической переработки труднообогатимых промежуточных продуктов;
- 5) технико-экономическое изучение способов и схем химического обогащения.

Широкое развитие исследований по химическому обогащению руд, внедрение в промышленность прогрессивных способов химического разделения минералов и химической переработки труднообогатимых промпродуктов будут способствовать созданию высокоэффективных схем обогащения для новых типов рудного сырья, рациональному использованию рудных богатств.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ ДЛЯ АНАЛИЗА ОБОГАТИТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА (В ПОРЯДКЕ ДИСКУССИИ)

Процесс обогащения основан на различии в поведении разделяемых минералов. Для количественной оценки этого различия при флотации К. Ф. Белоглазовым [1] введен показатель, названный селективностью. В настоящей статье понятие селективности распространяется на ряд других процессов обогащения.

Математическое выражение селективности

Для большинства процессов обогащения характерно постепенное выделение из исходной смеси извлеченного продукта, в результате чего сама исходная смесь изменяет свой состав и выдается в конце процесса как второй продукт обогащения. К таким процессам относятся флотация, концентрация на столах, в винтовом потоке, электрическая сепарация и др.

В каждом из указанных процессов накопление извлеченного продукта происходит в процессе изменения некоторого параметра, который назовем интервалом выделения. При флотации таким параметром может быть время или количество камер флотационной машины (при последовательном их соединении), при концентрации в винтовом потоке — длина винтового желоба и т. д. Извлеченный продукт в дальнейшем будет называться концентратом.

Рассмотрим небольшую часть (элемент) исходной смеси, состоящей из нескольких минералов, причем количество i -минерала в этом элементе в начале интервала выделения пусть будет a_{0i} . Обозначим через a_i количество i -минерала, которое при изменении интервала выделения от 0 до t ушло в концентрат. Тогда количество i -минерала, оставшегося в активном (сепарирующем) объеме, будет $a_{0i} - a_i$. Очевидно, что при изменении интервала выделения от t до $t + dt$ концентрат пополнится i -минералом в количестве

$$da_i = V_i (a_{0i} - a_i) dt, \quad (1)$$

где $V_i(t)$ — коэффициент, который можно назвать скоростью извлечения i -минерала.

Различие в поведении i - и j -минералов выражается различием скоростей их извлечения. Действительно, если в активном объеме находятся одинаковые количества двух минералов, т. е. если $a_{0i} - a_i = a_{0j} - a_j$, то

$$\frac{da_i}{da_j} = \frac{V_i}{V_j}. \quad (2)$$

Поэтому величину

$$S_{ij} = \frac{V_i}{V_j} \quad (3)$$

назовем показателем селективности этих минералов.

Если в исходной смеси только один ценный минерал, то можно говорить о показателе селективности ценного минерала по отношению к пустой породе. Как показывает выражение (2), равенство $S_{ij} = 1$ означает отсутствие селективности. В общем случае как V_i , так и S_{ij} являются функциями интервала выделения.

Выразим показатель селективности через извлечение. Извлечение i -минерала в концентрат на интервале выделения t по определению равно

$$\epsilon_i = \frac{a_i}{a_{0i}}, \quad (4)$$

откуда

$$da_i = a_{0i} d\epsilon_i. \quad (5)$$

С учетом формул (4) и (5) равенство (1) запишется так

$$V_i dt = \frac{d\epsilon_i}{1 - \epsilon_i} = -d \ln(1 - \epsilon_i) = d \ln \frac{1}{1 - \epsilon_i}. \quad (6)$$

Разделив (6) на аналогичное равенство для j -минерала, получим

$$S_{ij} = \frac{d \ln \frac{1}{1 - \epsilon_i}}{d \ln \frac{1}{1 - \epsilon_j}} = \frac{d \lg \frac{1}{1 - \epsilon_i}}{d \lg \frac{1}{1 - \epsilon_j}}. \quad (7)$$

Из этого выражения видно, как можно определить показатель селективности по данным эксперимента. Для этого нужно построить график зависимости

$$\lg \frac{1}{1 - \epsilon_i} = f \left(\lg \frac{1}{1 - \epsilon_j} \right) \quad (8)$$

(этот график будем называть кривой селективности).

Тогда

$$S_{ij} = \operatorname{tg} \varphi, \quad (9)$$

где φ — угол между осью абсцисс $\left(\lg \frac{1}{1 - \epsilon_j} \right)$ и касательной к кривой селективности в интересующей нас точке.

Понятно, что для построения такого графика необходимо иметь несколько концентратов, соответствующих разным значениям интервала выделения t . Обычно в обогащательных аппаратах предусмотрена возможность получения нескольких продуктов, поэтому в большинстве случаев для построения кривой селективности бывает достаточно данных одного опыта. Напомним, что ϵ_i означает суммарное извлечение, соответствующее изменению интервала выделения от 0 до t . Важным свойством кривой селективности, облегчающим ее построение, является то, что она идет из начала координат, так как при $t = 0$ $\epsilon_i = 0$; $\lg \frac{1}{1 - \epsilon_i} = \lg 1 = 0$.

В ряде конкретных случаев показатель селективности может быть постоянным: $S_{ij} = \text{const}$. Можно показать, что при этом условии кривая селективности (8) преобразуется в прямую

$$\frac{\lg \frac{1}{1-\varepsilon_i}}{\lg \frac{1}{1-\varepsilon_j}} = S_{ij} = \text{const}. \quad (10)$$

Прямая $S = \text{tg } \varphi = 1$ является кривой неселективности (если речь идет о селективности между ценным минералом и пустой породой, эту прямую можно назвать кривой необогащенности).

Дальнейшее изложение удобнее будет сопровождать примером. Предположим, что проведен опыт с целью разделения минералов 1 и 2 (последний выводится в хвосты).

Результаты опыта приведены в табл. 1.

Таблица 1

Распределение минералов по продуктам сепарации

№ продукта	ε_1	$\varepsilon_1 (\Sigma)$	ε_2	$\varepsilon_2 (\Sigma)$	$\lg \frac{1}{1-\varepsilon_1}$	$\lg \frac{1}{1-\varepsilon_2}$
1	0,52	0,52	0,17	0,17	0,32	0,08
2	0,23	0,75	0,20	0,37	0,60	0,20
3	0,09	0,84	0,21	0,58	0,80	0,38
4	0,04	0,88	0,20	0,78	0,92	0,66
5 (хвосты)	0,12	1,00	0,22	1,00	—	—

Для построения графика имеется пять точек (четыре точки, соответствующие четырем концентратам плюс одна точка — начало координат). Так как максимальные извлечения в концентрат для обоих минералов имеют близкие значения, то масштабы по обеим осям координат целесообразно выбрать одинаковыми. Кривая неселективности будет в этом случае прямой с наклоном 45° к осям координат. По значениям $\lg \frac{1}{1-\varepsilon}$ наносим точки и строим график (рис. 1), который показывает, что с увеличением интервала выделения показатель селективности уменьшается. В точке M кривая селективности параллельна кривой неселективности ($S=1$), т. е. в соответствующей точке интервала выделения оба минерала ведут себя совершенно одинаково. При дальнейшем возрастании интервала выделения показатель селективности становится меньше 1 (кривая селективности приближается к кривой неселективности). Это означает, что скорость выделения второго минерала в концентрат стала больше, чем скорость первого.

Возьмем на кривой селективности какую-нибудь точку M с координатами $(\lg \frac{1}{1-\varepsilon_1}, \lg \frac{1}{1-\varepsilon_2})$. Эта точка является гео-

метрическим выражением результата деления, полученного на соответствующем интервале выделения. Величина

$$S = \frac{\lg \frac{1}{1-\epsilon_1}}{\lg \frac{1}{1-\epsilon_2}} \quad (11)$$

равна тангенсу угла наклона прямой, идущей из начала координат в эту точку.

Сравнивая формулу (11) с формулой (10), видим, что S совпадает с показателем селективности такого процесса, который при $s = \text{const} = S$ дал бы тот же самый результат деления. Функцию S будем называть интегральной селективностью. При $s = \text{const} S = s$. Интегральную се-

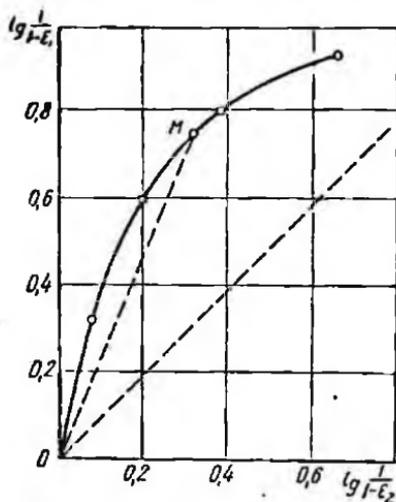


Рис. 1. Кривая селективности

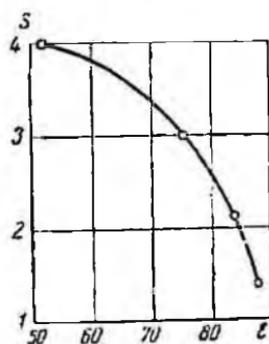


Рис. 2. Интегральная селективность как функция извлечения

лективность можно узнать без построения графика, пользуясь выражением (11). В работе [1] дана таблица значений функции $\lg \frac{1}{1-\epsilon}$ в зависимости от ϵ . Эта таблица позволяет очень быстро найти интегральную селективность. Можно также воспользоваться этой таблицей и для построения кривой селективности.

Вычисляя S для разных значений интервала выделения, можно судить и о том, изменяется ли s , так как s будет постоянной величиной (причем совпадающей с S) только при постоянном S . На рис. 2 по данным табл. 1 приведена зависимость S от ϵ_1 .

Практические приемы построения кривых селективности

До сих пор извлечение выражалось в долях на единицу количества минерала в исходной смеси. Более удобным и общепринятым является процентное выражение, к которому можно очень

просто перейти во всех формулах. Перепишем выражение для дифференциала логарифма

$$d \lg \frac{1}{1-\epsilon} = d \lg \frac{100}{100-\epsilon (\%)} = d \lg \frac{1}{100-\epsilon (\%)}.$$

Этот результат показывает, что во всех выражениях для показателя селективности величину $1-\epsilon$ можно заменить величиной $100-\epsilon$, где ϵ дано в процентах.

Для построения графика селективности можно использовать шкалу логарифмической линейки. Длина отрезка от правого конца

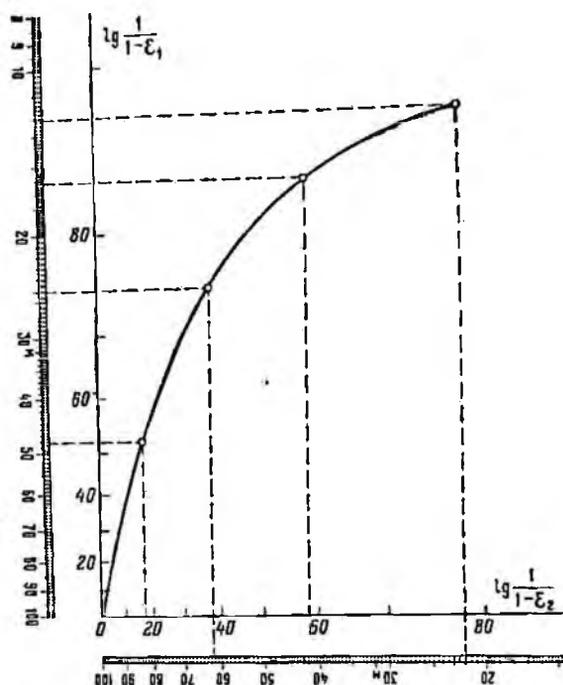


Рис. 3. Построение кривой селективности

логарифмической шкалы до деления шкалы, соответствующего числу $(100-\epsilon)$, пропорциональна $\lg \frac{1}{100-\epsilon}$. Это обстоятельство и может служить основой для построения кривой селективности.

По данным табл. 1 строится график селективности с помощью квадратичной шкалы линейки. Прежде всего оцифруем координатные оси. График будет нагляднее, если против деления, соответствующего числу $\lg \frac{1}{100-\epsilon}$, будем писать значение ϵ . Если $\epsilon=10$, тогда $100-\epsilon=90$. Отложим на каждой оси от начала координат отрезок, равный расстоянию от числа 90 до правого конца логарифмической шкалы (рис. 3). Полученные точки отметим циф-

рой 10. Точно так же можно нанести деления, соответствующие 20, 30% и т. д. извлечения. Иными словами, координатная шкала для графика селективности получается из логарифмической шкалы путем замены оцифровки: вместо чисел a, b, c, \dots надо написать $(100 - a), (100 - b), (100 - c) \dots$. Техника нанесения на график экспериментальных данных понятна из рис. 3.

Шкала квадратов логарифмической линейки позволяет построить на графике селективности точки, соответствующие извлечению до 99%; однако ею удобно пользоваться лишь тогда, когда извлечение не превышает 90%. В противном случае использование квадратичной шкалы приведет к нежелательному увеличению размеров графика. Если извлечение более 90%, лучше использовать кубическую шкалу линейки.

В тех случаях, когда извлечение одного минерала намного превосходит извлечение другого, целесообразно для разных осей координат пользоваться разными масштабами, например для ϵ_1 использовать основную, а для ϵ_2 кубическую шкалу линейки. При этом наклон кривой неселективности $\epsilon_1 = \epsilon_2$ к оси абсцисс уже не будет равен 45° .

Наконец, если извлечение одного из минералов на всем интервале выделения не превышает 10—15%, то по соответствующей координатной оси можно откладывать ϵ в линейном масштабе.

В тех случаях, когда нас интересует селективность одного минерала по отношению ко всем остальным, т. е. к пустой породе, извлечение ϵ' пустой породы вычисляется по формуле

$$\epsilon' = \frac{100 - \beta}{100 - \alpha} \gamma, \quad (12)$$

где β и α — содержание ценного минерала в концентрате и в исходной смеси.

Примеры применения показателя селективности и кривых селективности

Представим, что во флотационную машину загрузили смесь, состоящую из 100 г ценного минерала и 100 г пустой породы. Пусть в течение всего времени флотации процесс идет одинаково, т. е. за каждую минуту в пенный продукт (концентрат) извлекается половина находящегося в машине ценного минерала и десятая часть пустой породы.

Распределение компонентов исходной смеси по продуктам в разные отрезки времени дано в табл. 2; там же приводятся значения некоторых величин, обычно применяемых для оценки обогатительных процессов.

Процесс разделения все время идет одинаково, но значения этих величин зависят от того, на какой минуте прерван опыт, и только показатель селективности остается постоянным.

Таблица 2

Зависимость результатов разделения от продолжительности флотации

Показатели	1 мин		2 мин		3 мин		4 мин	
	ц. м. ¹	п. п. ²	ц. м.	п. п.	ц. м.	п. п.	ц. м.	п. п.
Количество в начале минуты, г	100	100	50	90	25	81	12,5	72,9
Извлечено в пену за минуту, г	50	10	25	9	12,5	8,1	6,3	7,3
Суммарное извлечение, %	50	10	75	19	87,5	27,1	93,8	34,4
Суммарный выход концентрата, %	30,0		47,0		57,3		64,1	
Коэффициент обогащения $K = \frac{\beta}{\alpha}$	1,67		1,60		1,53		1,46	
Коэффициент разделения $A = \frac{\beta}{\delta}$	2,3		3,8		5,0		8,7	
Относительное извлечение $W = \frac{\epsilon}{\epsilon'}$	5		3,5		3,2		2,7	
Эффективность $\eta = \epsilon - \epsilon'$, (%)	40		56		60,4		59,4	
Показатель селективности	6,58		6,58		6,58		6,58	

¹ Ц. м. — ценный материал.
² П. п. — пустая порода.

Таблица 3
Результаты двух опытов разделения минералов

№ опыта	Продукт	Результаты обогащения, %								$\lg \frac{1}{1-\epsilon}$	$\lg \frac{1}{1-\epsilon'}$	S
		τ	$\tau (\Sigma)$	β	α	$\alpha (\Sigma)$	$100-\beta$	ϵ'	$\epsilon' (\Sigma)$			
1	1	9,8	9,8	66,0	38,0	38,0	34,0	4,0	4,0	0,208	0,018	11,5
	2	7,4	17,2	55,4	24,0	62,0	44,6	4,0	8,0	0,420	0,036	11,6
	3	6,3	23,5	41,8	15,5	77,5	58,2	4,4	12,4	0,648	0,058	11,2
	4 (хвосты)	76,5	100,0	5,0	22,5	100,0	83,0					
	Исходный			17,0								
2	1	9,6	9,6	43,8	42,0	42,0	56,2	6,0	6,0	0,237	0,027	8,8
	2	7,8	17,4	31,4	24,5	66,5	68,6	6,0	12,0	0,475	0,057	8,4
	3	9,8	27,2	18,9	18,5	85,0	71,1	8,8	20,8	0,824	0,101	8,2
	4 (хвосты)	72,8	100,0	2,1	15,0	100,0	90,0					
	Исходный			10,0								

Таким образом, на конкретном примере убеждаемся в том, что только показатель селективности является однозначной характеристикой различия в поведении минералов. Поэтому применение функции s (или S) при исследованиях, так или иначе связанных с оценкой селективности поведения минералов, придает всем рас-суждениям и выводам простоту и ясность.

Приведем несколько примеров.

В табл. 3 даны результаты двух опытов. Надо решить, в каком из них разделение происходило лучше.

Очевидно, что пользуясь только левой половиной приведенной таблицы, эту задачу решить трудно. Построение кривых обогати-

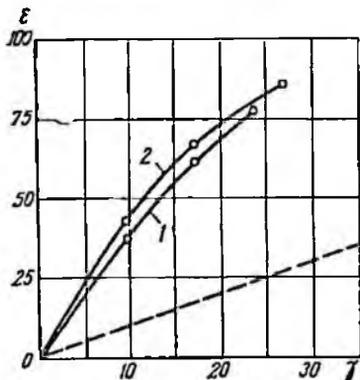


Рис. 4. Кривые обогатимости

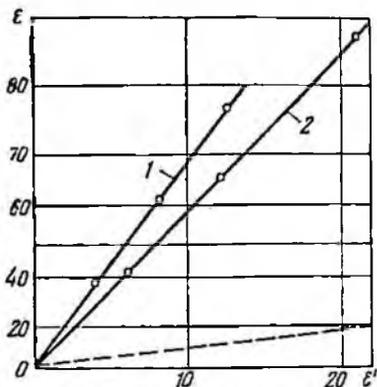


Рис. 5. Кривые селективности

мости (в координатах ϵ, γ) не поможет, так как сравнивать опыты по кривым обогатимости можно только при одинаковых по содержанию полезного исходных продуктах. В противном случае легко сделать ошибку (рис. 4). На рисунке построены кривые обогатимости для рассматриваемых опытов. Кривая 2 для второго опыта идет выше кривой 1 для первого опыта не потому, что во втором опыте разделение происходило лучше, а вследствие более бедного исходного продукта.

Вычисление значений интегральной селективности (техника расчета понятна из правой половины табл. 3) сразу показывает, что разделение в первом опыте происходило лучше, чем во втором, причем в обоих опытах селективность оставалась практически постоянной на всем интервале выделения. К тем же выводам приводит и сравнение кривых селективности (рис. 5).

Пример, приведенный ниже, относится к изучению сепарируемости ильменито-кварцевой смеси на винтовом сепараторе (результаты взяты у Ю. И. Развозжаева). На рис. 6 построены кривые селективности. Кривая —2+0,05 соответствует обогащению класса —2+0,05 мм. Она показывает, что вначале селективность выделения ильменита высока, а затем после извлечения 40—50%

ильменита резко уменьшается. Изучение продуктов разделения показало, что в хвосты идут преимущественно крупные зерна ильменита. Тогда из исходной смеси был удален класс $-2+0,42$ мм и вновь проведено разделение при тех же условиях. Кривая $-0,42+0,05$ показывает, что в этом случае выделение ильменита происходило с высокой селективностью, вплоть до самых больших извлечений. Таким образом, изменение селективности в процессе первого опыта обязано качественному изменению исходной смеси по мере выделения ильменита: в первые концентраты уходят мелкие зерна, а в обогащаемом материале остаются крупные, плохо поддающиеся извлечению на винтовом сепараторе.

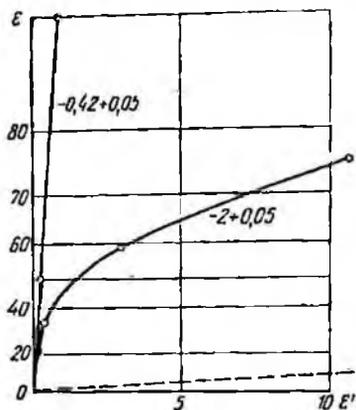


Рис. 6. Кривые селективности ильменита и кварца разной крупности при разделении в винтовом потоке

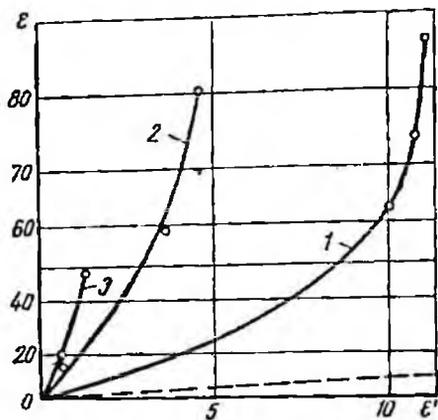


Рис. 7. Кривые селективности ильменита и кварца в разных опытах жидкостной электросепарации

Из изложенного видно, что кривые селективности оказывают большую помощь при изучении самого процесса разделения, так как любое изменение (причем часто такое, которое трудно предусмотреть заранее) условий разделения на различных участках интервала выделения сразу же отражается в изменении наклона кривой селективности. Поэтому при криволинейном графике селективности надо искать причину искривления, что в ряде случаев укажет путь к улучшению результатов обогащения. Рассмотрим еще один пример, взятый из работы по изучению процесса жидкостной электросепарации.

Рабочим органом жидкостного электросепаратора [2] является дека, представляющая собой наклонную пластину, в которой проделаны щели в направлении сверху вниз. Разделяемый материал подается на деку в верхней ее части и скатывается вниз, причем зерна электропроводных минералов втягиваются в щели и проваливаются под деку в приемники для концентрата, а зерна диэлектриков уходят в хвосты. Зерна, провалившиеся в щели в верхней

части деки, образуют первый концентрат, в средней части — второй и в нижней — третий.

На одном из этапов работы проводилось исследование обогатимости искусственной смеси ильменита и кварца. При этом было обнаружено, что кривая селективности (рис. 7, кривая 1) резко изгибается вверх. Это свидетельствует о том, что условия разделения в верхней части деки были намного хуже, чем в нижней.

Изменение конструкции верхней части деки позволило увеличить селективность (кривая 2), однако все равно в нижней части деки разделение происходило лучше, чем в верхней. В последующих опытах верхняя часть щелей была вообще закрыта для того, чтобы дать материалу холостой пробег по деке, прежде чем он (материал) попадет в сепарирующий объем. Кривая 3 показывает, что этот прием позволил еще больше увеличить селективность. Вероятно, по выходе из питателя материал еще не подготовлен к сепарации, и подготовленность его достигается в результате холостого пробега (не исключено, конечно, что этого же можно достигнуть и другим путем, например изменением конструкции питателя).

Выводы

1. Общей чертой многих обогатительных процессов является накопление извлеченного продукта по мере изменения интервала выделения.

2. Рассмотрение механизма образования извлеченного продукта естественным образом приводит к понятию показателя селективности, являющемуся однозначной характеристикой различия в поведении разных минералов в том или ином процессе разделения.

3. Использование показателя селективности допускает весьма простую числовую и графическую интерпретацию экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белоглазов К. Ф. Закономерности флотационного процесса. Металлургиздат, 1947.

2. Попялковский Ю. К. Сепарация дисперсных минеральных продуктов в неоднородном электрическом поле. Иргиредмет. Сборник научных трудов. Вып. 9. Госгортехиздат, 1961.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

Раздел I

Методы анализа. Изучение вещественного состава минерального сырья

С. В. Лондих. К оценке точности спектрального анализа металлометрических проб	3
Е. С. Костюкова. Применение спектрального анализа при контроле процесса получения чистых окислов р. з. э.	13
С. Б. Шаевич. Исследование влияния некоторых кислот на излучение щелочных металлов в пламени методом отдельного распыления	18
Е. А. Райкова, Л. Д. Лозовая. Ускоренный метод определения малых количеств тантала в рудах и продуктах их переработки	22
П. А. Гурин, З. М. Семенова. Опыт применения объемного фторидного метода при определении кремнекислоты в силикатных породах различного состава	27
Э. А. Морган, Е. А. Анисимова. Флуорометрическое определение малых количеств бериллия в жидкой фазе флотационных пульп	33
К. Е. Желанова. Минералогический анализ тонких алмазосодержащих продуктов обогащения	41
В. А. Басина. Микролит из кварц-альбит-мусковитовых пегматитов	45
С. И. Храмченко, В. В. Лодейщиков. Минералогическая характеристика руд Куранахского рудного поля и методика их количественного анализа	49
Ю. С. Шафрянский, А. Ф. Ли, М. И. Челцова. О вещественном составе окисленных свинцово-цинковых руд Акатуя	56

Раздел II

Геология и горное дело

Ю. А. Казаченко. Некоторые вопросы формирования зоны окисления забайкальских молибденовых месторождений и оценки первичного оруднения по поверхностным выходам	61
А. С. Калинин, Г. Г. Калущкий. Продукты кислотного выщелачивания на одном молибденовом месторождении	71
В. Г. Гладков, В. А. Намолов, Б. П. Санин. О морфологии рудных тел и их локализации на Почекуевском месторождении	76
В. Г. Гладков, В. А. Намолов, Б. П. Санин. Новые данные по геологии и перспективам Кличкинского рудного поля	86
М. К. Абрамов. Определение допустимых коэффициентов вскрыши и рудоносности как кондиционных требований при подсчете запасов	96

425

В. Д. Томилов, М. Л. Цихоня, Г. Г. Бондарев. Применение системы магазинирования в слабоустойчивых породах при разработке жильных месторождений	100
М. Л. Цихоня, Ю. Д. Нечаев, В. Д. Томилов, И. П. Курбетьев, Б. М. Зайцев. Система разработки с доставкой руды силой взрыва на Кличкинском руднике	113
М. Л. Цихоня, А. С. Кривенков, Ю. Д. Нечаев. Ограточка целиков массовым обрушением при незаполненных камерах на Кличкинском руднике	121
Г. Г. Бондарев, М. Л. Цихоня, В. Д. Томилов, А. С. Кальянов. Применение нового вида деревянной штанговой крепи	131
Г. Г. Бондарев, В. Д. Томилов, М. Л. Цихоня, А. С. Кальянов. Повышение выхода крупнокускового флюорита на Усуглинском руднике	138
Ю. М. Ведяев, Г. Т. Тимощенко. О термическом разрушении массива горных пород	140
Ю. М. Ведяев, Г. Т. Тимощенко. Разрушение хрупких материалов при симметричном тепловом поле	154
Н. Г. Шувалов, К. Н. Костромитинов, А. Д. Марюшкин. Исследование тепловыделений в подземных выработках мамских рудников	157
Н. Г. Шувалов, К. Н. Костромитинов. Регулирование теплового режима рудничного воздуха на мамских рудниках	162
В. А. Бутенко. Передвижная пылеулавливающая установка для обеспыливания буровых работ в карьерах	168
В. М. Хайрузов, А. П. Синьковский. Усовершенствование буровзрывных работ на Коршуновском карьере	172
В. М. Седых. Экономическая оценка систем подземной разработки слюдяных месторождений	176
Б. Г. Мельников, Б. Д. Бурлуцкий. Изучение повреждаемости слюды при взрывной отбойке	185
З. Г. Баймашев, М. М. Бочарников, В. М. Седых. Опыт применения системы подэтажных штреков при разработке слюдяных месторождений	195

Раздел III

Обогащение

И. В. Чиланин, Н. И. Холмовская, Г. П. Азовская. Обогащение карбонатитовых руд	203
И. В. Чиланин, Н. И. Холмовская, Б. В. Левинский. Прямая флотация пириохлора из карбонатитовых руд с реагентом ОРА	212
Б. В. Левинский. Сравнительная характеристика пенообразующей способности реагентов ОРС и алкилсульфатов натрия	218
Ю. М. Чикин. Исследование влияния кислотной обработки на флотационные свойства ильменита и магнетита	223
Ю. М. Чикин, Г. П. Тумаш, Г. В. Малого. Нефелометрическое определение сорбции окисленного рисайкла при флотации окислов	233
В. И. Соколова, Ю. М. Чикин. Применение органических комплексообразователей при флотации железных и титановых минералов	237
И. К. Скобеев, Л. И. Чечулина, К. Д. Игнатьева. Обогащение золотосодержащей арсенопиритной руды с высоким содержанием углисто-глинистых сланцев	245
Ю. И. Развозжаев. Особенности обогащения среднезернистых фракций руд на винтовом сепараторе	255
М. Л. Певзнер, О. Г. Перфильев. Флотационное разделение коллективного концентрата Дарасунской фабрики	261

	Стр.
М. Л. Певзнер, С. Н. Шубина. Новый заменитель крезола при флотации свинцово-цинковых руд	268
В. И. Щербаков, Л. М. Щербакова. О рациональной технологической схеме обогащения слюдяных руд	273

Раздел IV

Металлургия

А. С. Черняк, Р. Д. Масленникова, А. А. Бацуев. Изучение условий сульфатно-пероксидной переработки пирохлоровых продуктов	283
А. С. Черняк, А. А. Бацуев. Укрупненные и полужаводские испытания сульфатно-пероксидного способа переработки пирохлоровых продуктов	294
М. Л. Иавтанович, А. С. Черняк. Некоторые проблемы технологии скандия	307
И. К. Скобеев, К. Д. Игнатьева, Л. И. Чечулина. Переработка углисто-глинистой золотосодержащей руды	315
А. С. Бессонова, В. П. Румянцева, А. В. Шаронова. О фазовых превращениях в аргиллитах при нагревании	321
Б. М. Рейнгольд, В. Н. Смагунов. Изучение реакций образования молибдатов при взаимодействии трехокси молибдена с оксидами, карбонатами и сульфатами	330
В. В. Турчанинов, Б. Б. Размахин, А. С. Сянакевич. Опыты по электроплавке удоканских сульфидных медных концентратов	344
В. В. Лодейчиков, С. И. Храмченко. Извлечение упорного золота из окисленной железистой руды	351
Ю. С. Шафринский, Ю. В. Румянцев. О поведении смитсонита при восстановлении	364

Раздел V

Синтетическая слюда

А. А. Сергеев-Бобр. Изыскание технологических шихт для кристаллосинтеза фторфлогопита	372
А. А. Сергеев-Бобр, А. И. Мадарас. Некоторые данные по изоморфизму катионов в XII координации во фтористых слюдах	386
С. И. Матвеев, Н. М. Дробот. О контроле температурного режима синтеза фторфлогопита по электропроводности расплава	393
В. А. Карпухина, З. А. Кишко. Термостойкий микалекс на основе фторфлогопита	397
К. С. Драник, Г. А. Капустина, А. А. Сергеев-Бобр, И. В. Тимохина. Некоторые свойства синтетической слюды при высоких температурах	403

Раздел VI

Сообщения

А. С. Черняк. Задачи и направления исследований по химическому обогащению руд	411
Ю. К. Полялковский. Применение показателя селективности для анализа обогатительного процесса (в порядке дискуссии)	415

ТЕХНОЛОГИЯ ДОБЫЧИ И ОБРАБОТКИ РУД
Выпуск 12

Редактор издательства *Т. А. Миронова*
Технический редактор *З. А. Болдырева*
Корректор *Е. В. Мухина*

Сдано в производство 16/1 1965 г.
Подписано к печати 25 III 1965 г. Формат 60×90^{1/8}.
Печ. л. 28,25 с 4 вкл. Уч.-изд. л. 29,25. Т-04830.
Тираж 1000 экз. Зак. № 2224/8082—11. Цена 1 р. 66 к.
Индекс 3-4-1.

Издательство „Недра“

Москва К-12, Третьяковский проезд, 1/19.

Ленинградская типография № 6
Главполиграфпрома Государственного комитета
Совета Министров СССР по печати,
Ленинград, ул. Салтыкова-Щедрина, 54

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
7	Табл. 2, колонка 3 1 сверху	1,0001	0,0001
41	1 снизу	$-0,1 + 0,007 \text{ мм}$	$0,1 + 0,07 \text{ мм}$
166	4 сверху	10°C	-10°C
197	4 снизу	4 м	6 м
279	Рис. 3	$Q = 168 \text{ м}^3/\text{ч}$	$Q = 168 \text{ м}^3/\text{смену}$
284	6—7 сверху	с соотношением, равным	с соотношением $\text{H}_2\text{O} : \text{Nb}$, равным

ИРГИРедмет. Зак. 2224.

10. 671.

№ 1 "ПЕРВАЯ ПЛОЩАДЬ"