

УДК 622.73

**Л.Ж. ГОРОБЕЦ**, д-р техн. наук,

**Т.Ю. МАШКОВА**

(Україна, Днепр, Государственное ВУЗ "Национальный горный университет")

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛУБИНЫ ОБОГАЩЕНИЯ ОГНЕУПОРНОГО СЫРЬЯ УКРАИНЫ**

*Постановка проблемы.* Правдинское месторождение талько-магнезитов выявлено в 1964 году Новомосковской комплексной геологоразведочной экспедицией (КГРЭ) треста "Днепрогеология" на территории Днепропетровской области и детально разведано в 1967-68 гг. Ориентировочные запасы талько-магнезитов на глубину до 100 м составляет до 200 млн т. [1].

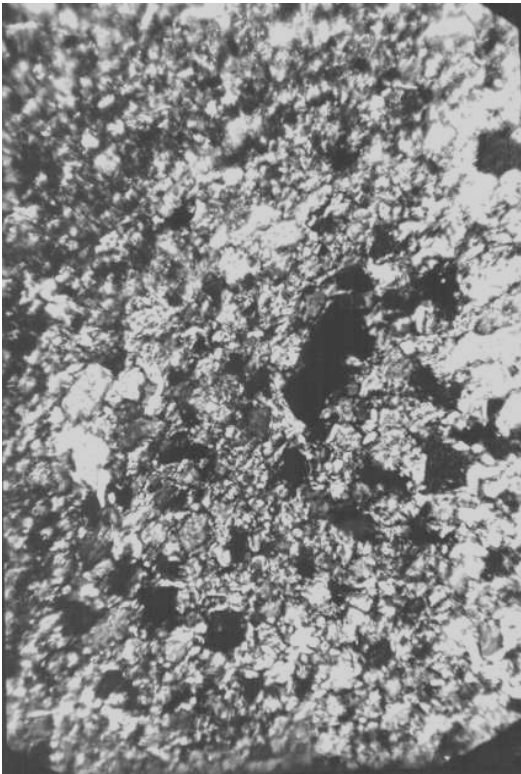
Проблема переработки сырья с позиций создания огнеупорного производства состоит в выделении из пород путем измельчения и обогащения магнезитового концентрата, пригодного для производства форстеритовых изделий. Форстеритовые огнеупоры обладают высокой огнеупорностью и устойчивостью к воздействию плавильной пыли.

Согласно требованиям ГОСТа 14832-69 "Изделия огнеупорные форстеритовые и форстерито-хромитовые для регенераторов металлургических агрегатов", форстеритовые изделия должны содержать не менее 54% MgO и не более 32% SiO<sub>2</sub>, их пористость не должна превышать 25%, огнеупорность должна быть не ниже 1750 °С, температура начала деформации под нагрузкой – не ниже 1570 °С, а предел прочности при сжатии – не менее 280 кг/см<sup>3</sup>.

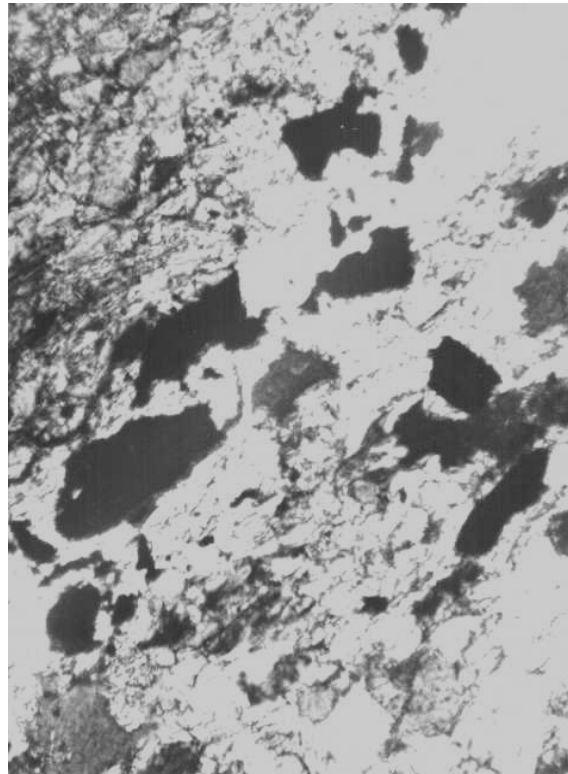
Талько-магнезитовые породы Правдинского месторождения содержат тальк, магнезит (брейнерит), реже доломитизированный магнезит и доломит, серпентин, магнетит, хромит, хлорит. Магнезит является карбонатом магния–MgCO<sub>3</sub>; содержит MgO – 47,82%; CO<sub>2</sub> – 52,18%; изоморфные примеси – часто Fe, реже Mg, Ca. Тальк – Mg<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> [Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>]; содержит MgO – 31, 7%; SiO<sub>2</sub> – 63,5%; H<sub>2</sub>O – 4,8%; присутствуют примеси FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>O.

Содержание магнезита в породе составляет 45-55%. Тальк встречается в листоватых, чешуйчатых агрегатах. Отмечается мелкая вкрапленность кристаллов магнетита, однако значительная часть магнетита содержится в зернах основных минералов в состоянии эмульсионных включений.

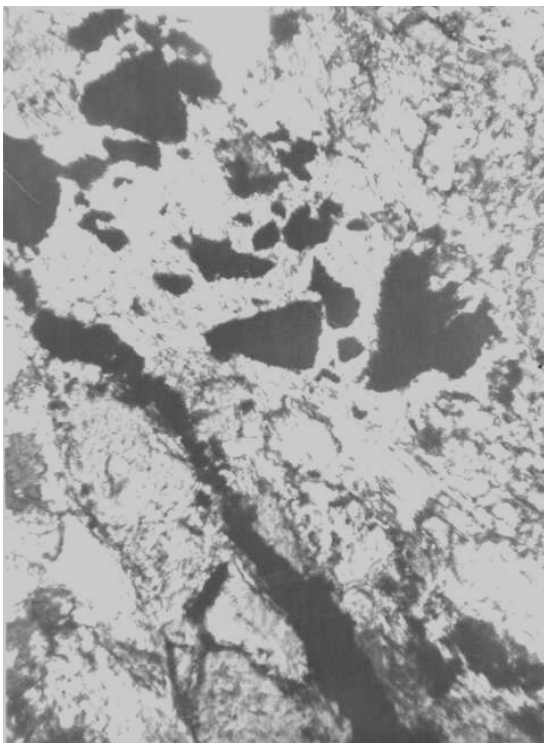
На рис. 1 показаны фотографии шлифов талько-магнезитов под микроскопом (белое – тальк, серое – магнезит, черное – магнетит). Как видно, тальк и зерна магнезита пронизаны тончайшей вкрапленностью магнетита.



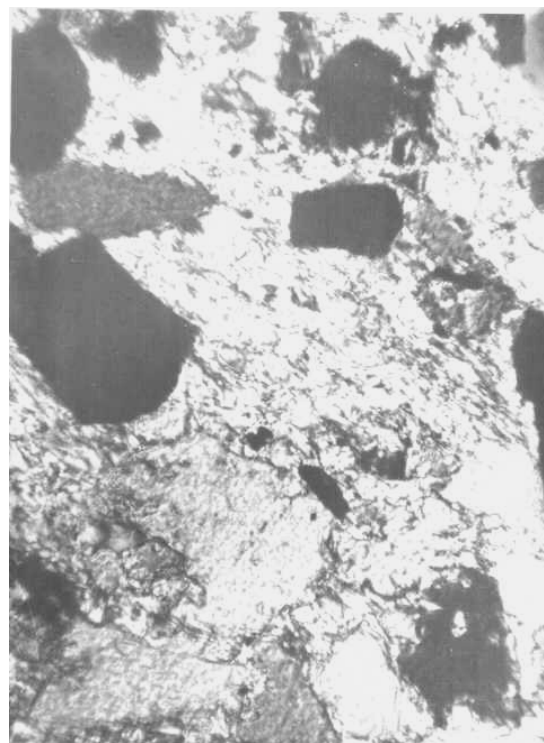
а) × 170



б) × 280



в) × 280



г) × 280

Рис. 1. Фотографии аншлифов проб талько-магнезитов,  
добытых из скважин различной глубины:  
а, б – 40 м; в – 65 м; г – 43 м

К числу вредных примесей в сырье для форстеритовых огнеупоров относятся  $Al_2O_3$  и  $CaO$ . Наиболее вредна  $Al_2O_3$ , образующая при обжиге с продуктами разложения талька и магнезита, а также с  $CaO$  легкоплавкие соединения  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ,  $CaAl_2Si_2O_3$ ,  $Ca_2AlSiO_7$  с температурой плавления соответственно 1460, 1550 и 1450 °С.

В связи с отсутствием данных о допустимом уровне содержания окислов  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeO$  в обогащенном магнезитовом концентрате для установления пригодности концентрата в форстеритовом производстве необходимо изготовление из него образцов огнеупорных изделий и изучение их тепловых свойств.

*Целью данной работы* является обоснование глубины раскрытия минералов талько-магнезитовых пород Правдинского месторождения для достижения в последующем обогащении требуемых показателей качества магнезительного концентрата.

### *Основные результаты исследований*

В таблице 1 приведены анализы магнезитовых концентратов, полученных флотационным обогащением, из которых видно наличие в них окислов железа в количестве 12-12,4%, (20-22% на прокаленное вещество) [2-4].

Таблица 1

Химические анализы магнезитовых концентратов, полученных в условиях тальковой и магнезитовой флотации

Содержание, %					
MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	П.п.п.
37,68	3,00	0,52	13,03	1,33	43,29
38,1	3,56	0,61	12,40	1,46	43,58
37,64	4,1	0,91	12,32	1,42	43,2
38,5	4,6	0,72	10,6	1,27	44,31
37,16	7,92	0,62	12,25	1,31	40,49
37,09	8,21	0,51	11,16	1,26	42,59
35,89	13,57	0,47	10,06	0,98	37,94

Для установления рациональной глубины магнитного обогащения исследуемого сырья с целью повышения содержания MgO изучались характеристики вкрапленности магнетита в представительных образцах кернов, отобранных с различных участков месторождения.

В таблице 2 представлены результаты микроскопического анализа шлифов, изготовленных из образцов кернов сырья, отобранных с различной глубины месторождения. Исследования показали, что зерна и агрегаты магнетита в породе представлены размерами в пределах 0,05-0,3 мм, причем, основной размер вкраплений составляет до 0,15 мм с преобладающим диапазоном на микроуровне 5-25 мк. Полагаем, что с применением избирательного способа измельчения талько-магнезитов до содержания 95-100% класса -0,074 мм зерна магнетита могут быть раскрыты, а затем выделены в отдельный продукт путем магнитной сепарации в слабом поле.

Результаты исследования шлифов керновых проб талько-магнезитов

Глубина отбора проб, м	Содержание минералов, %			Размер зерен магнезита, мкм			Содержание зерен магнезита, %	Размер зерен магнетита, мм			Размер вкраплений магнетита в зернах магнезита, мкм	Относительное содержание магнетита в виде вкраплений в магнезите, %
	карбонат	тальк	магнетит	мин.	макс.	средн.		мин.	макс.	средн.		
40	50-53	45-48	0,5-1	25	15	50	35-40	10	300	150-200	5-10	1-2
43	50-55	45-40	0,5	10	15	50	60-70	20	300	25-300	10-20	1-3
46	50-53	46-49	0,5-0,8	10	35	80	80-85	5	400	100	5-10	5-10
65	50	49	1	20	30	100-150	85-90	5	150	50	5-25	15-20

Однако, для раскрытия вкраплений магнетита необходима операция сверхтонкого измельчения до размера частиц порядка 5-20 мк. При такой тонине обогащаемого продукта не достигается высокая эффективность разделения минералов как флотационным, так и магнитным методом. Поскольку относительное содержание магнетита в виде вкраплений не превышает 20%, полагаем, что применение сверхтонкого измельчения для раскрытия микровкраплений магнетита будет практически не целесообразно.

Для установления степени взаимосвязи магнетита с магнезитом и тальком был проведен рентгеноспектральный анализ аншлифов талько-магнезитов на следующие химические компоненты минералов: Mg, Fe, Si. На рис. 2 представлены концентрационные кривые распределения указанных элементов (протяженность участка – 820 мк). Интенсивность излучения (имп/с) характеризует содержание каждого химического элемента минералов на исследованном участке. На фотографии маршрут зонда обозначен сплошной линией.

Поскольку тальк содержит кремний, а последний отсутствует в магнезите, характер изменения содержания Fe в зависимости от содержания кремния указывает на степень связанности железа с тем или другим основным минералом. Сопоставление спектров показывает, что в магнезите содержание железа в 4,5-5,5 раз выше, чем в тальке.

Магний (Mg) содержится в обоих минералах, и поэтому линия концентрации магния недостаточно четко подтверждает преобладающую связь железа с магнезитом. Поскольку переход от магнезита к тальку и наоборот на концентрационной линии Mg неявно выражен, можно заключить, что содержание магния в зернах магнезита значительно ниже теоретически возможного: теоретическое содержание MgO в магнезите – 47,62%, в тальке – 31,7%.

Вследствие того, что магнезит данного месторождения содержит примесь CaCO<sub>3</sub> в малом количестве (менее 1,5%), заниженное содержание Mg в магнезите можно объяснить только значительным содержанием в нем изоморфно связанного FeCO<sub>3</sub>.

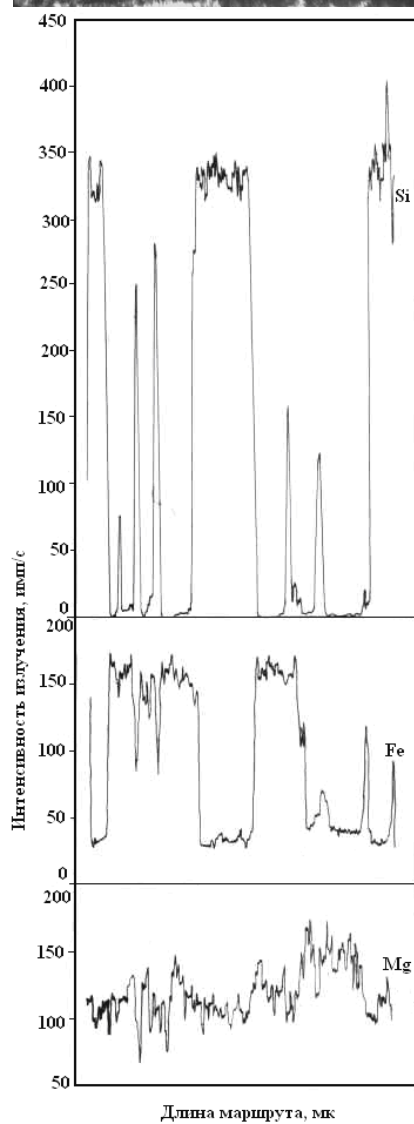
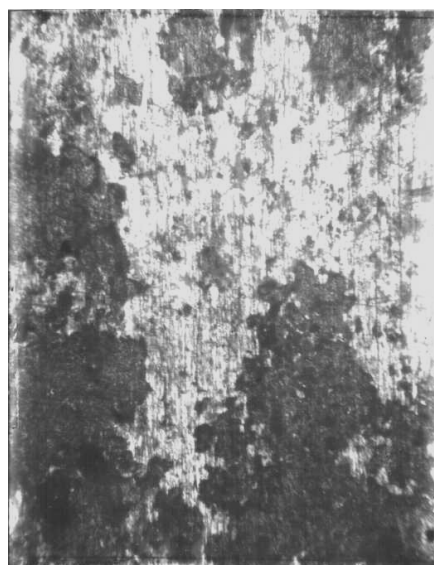


Рис. 2. Результати рентгеноспектрального аналізу аншлифа талько-магнетитов  
Збагачення корисних копалин, 2017. – Вип. 67(108)

## Загальні питання технологій збагачення

Сделанный вывод согласуется с данными петрографических исследований [5], выполненных в УНИИО, согласно которым содержание сидерита  $\text{FeCO}_3$  в магнезите, (практически брейнерите  $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ ) составляет 19%.

Известно, что замещение ионов магния ионом двухвалентного железа приводит к ослаблению связей в кристаллической решетке магнезита. На практике значительное содержание окислов Fe обуславливает снижение температуры плавления огнеупорных изделий. Возможно также разрыхление кирпича из-за смены валентности железа в условиях переменной газовой атмосферы и объемных изменений материала.

В этой связи были проведены термомеханические испытания обогащенных магнезитовых концентратов. В таблице 3 приведены результаты таких испытаний в лаборатории Пантелеймоновского огнеупорного завода, показавшие соответствие сырья и изделий действующим ГОСТам.

Таблица 3

Результаты химических анализов и термомеханических испытаний магнезитового концентрата

Химический состав						Температура деформации, °С		Механическая прочность, %	Объемная пористость, %	Огнеупорность, °С
до после обжига						н.р.	40%			
MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	п.п.п.	н.р.	40%			
37,12	11,80	0,52	10,52	1,90	38,62	1580	1670	–	–	Более 1800
60,47	19,20	0,85	17,14	3,09	–					
37,60	7,80	0,47	11,48	2,00	41,05	1530	1650	473	20,1	Более 1820
63,37	13,20	1,25	18,98	2,72	0,85					
37,29	13,82	0,40	10,55	0,85	36,92	1600	1680	–	–	Более 1800
56,00	21,44	1,28	16,08	3,72	0,17					
39,52	2,25	0,13	11,20	1,00	46,35	1570	1630	–	–	Более 1800
66,36	5,62	1,28	20,86	4,20	1,60					
38,57	7,24	0,26	11,6	1,02	41,92	1510	1580	–	–	Более 1800
63,96	11,26	1,25	19,43	4,20	0,05					
35,28	19,04	0,77	9,46	2,92	32,74	1500	1590	–	–	Более 1800
55,35	28,10	0,19	11,29	3,24	0,00					
34,79	23,82	0,50	9,46	2,39	29,53	1570	1620	–	–	Более 1800
50,55	35,00	0,17	11,29	2,50	0,00					
37,00	13,6	0,58	11,47	1,12	36,78	1580	1640	700	19,7	Более 1790
59,50	21,12	1,14	16,56	1,80	0,16					
38,98	2,75	0,22	11,38	1,27	45,6	1480	1580	473	19,4	Более 1770
71,36	6,12	0,69	19,94	1,85	0,13					
36,91	23,16	0,44	8,95	1,52	29,07	1600	1670	434	14,9	Более 1770
49,56	34,80	0,69	12,62	1,95	0,10					

*Примечание:* н.р. – начало разрушения; п.п.п. – потери при прокаливании.

Магнетитовые концентраты различного качества, полученные путем тальковой и магнетитовой флотации, подвергались магнитной сепарации в слабом и в сильном поле на магнитном анализаторе, а также сепараторах типа 167-СЭ и полиградиентном (напряженность поля  $H = (0,9-1,2)10^3$  Э;  $H = (5-10)10^3$  Э). На рис. 3 показана корреляционная связь Fe и  $SiO_2$  в магнетитосодержащих продуктах флотации.

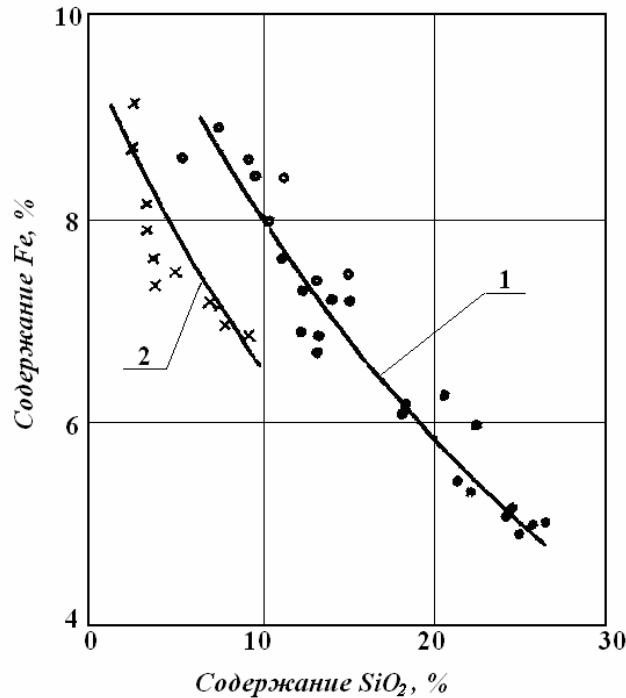


Рис. 3. Изменение содержания Fe в зависимости от содержания  $SiO_2$ :

- 1 – в камерном продукте тальковой флотации;
- 2 – в пенном продукте магнетитовой флотации

Зависимости имеет чётко выраженный обратно пропорциональный характер, причем, вследствие депрессии окислов железа, пенный продукт магнетитовой флотации характеризуется сравнительно меньшим содержанием Fe (кривая 2 рис. 3).

Исследования магнитной сепарации были проведены с целью определения рациональных условий извлечения магнетита из магнетитовых продуктов на лабораторных и полупромышленных установках сепараторов. В таблице 4 приведены результаты магнитной сепарации камерного продукта тальковой флотации (опыты 1-3), пенного и камерного продукта магнетитовой флотации (опыты 4-5).

Результаты магнитной сепарации магнетитовых концентратов

№ опыта	Напряженность, Э	Продукты	Выход к операции, %	Содержание, %	
				Fe	SiO <sub>2</sub>
1	1200	Магнитный	1,69	32,9	2,9
		Немагнитный	98,31	7,78	5,45
		Исходный	100,00	8,2	5,4
2	1200	Магнитный	2,05	37,1	2,2
		Немагнитный	97,95	7,2	10,95
		Исходный	100,00	7,79	10,9
3	600	Магнитный	0,54	42,92	3,0
		Немагнитный	99,46	7,58	10,22
		Исходный	100,00	7,78	10,2
4	1200	Магнитный	2,65	34,0	1,4
		Немагнитный	97,35	8,5	2,85
		Исходный	100,00	9,2	2,8
5	1200	Магнитный	14,15	32,6	2,2
		Немагнитный	85,85	7,9	18,5
		Исходный	100,00	11,38	16,1

*Примечание:* опыты 1-3 – камерный продукт тальковой флотации; опыт 4, 5 – соответственно пенный и камерный продукты магнетитовой флотации.

В зависимости от вида камерного продукта выход магнитной фракции к операции может составить 0,5-2,6% до 14% при содержании в ней Fe = 33-42%. Анализ результатов показал возможность рекомендовать напряженность магнитного поля на уровне 1200 Э и исключить применение перечистных операций немагнитного продукта.

Проанализируем связь термомеханических характеристик магнетитовых концентратов с их химическим составом. Из таблицы 3 видно, что огнеупорность изготовленных образцов огнеупорных изделий выше 1770 °С, а механическая прочность и объемная пористость образцов также соответствуют предъявляемым требованиям по ГОСТу на форстеритовые изделия.

Температура деформации под нагрузкой 2 кг/см<sup>2</sup> превышает требуемую на 10-30 °С, если обеспечивается в пробе содержание SiO<sub>2</sub> на уровне 11,8-13,8%. Температура деформации изделий превышает норму в среднем на 15 °С при условии содержания SiO<sub>2</sub> = 23,16-23,81%. При содержании в концентрате SiO<sub>2</sub> = 2,35-2,75%, достигаемом с применением тальковой, магнетитовой флотации и магнитной сепарации в слабом поле наблюдается изменение температуры деформации от 1480 до 1570 °С. Это можно объяснить колебаниями содержания Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO в магнетитовом концентрате

Проведенный анализ данных термомеханических испытаний показал, что для надежного обеспечения температуры деформации форстеритовых изделий в соответствии с ГОСТом необходимо принять содержание SiO<sub>2</sub> в опытной партии концентрата 12-14%. Однако для реализации в процессе эксплуатации повышенной термостойкости представляет интерес изготовление огнеупорных



изделий и испытание в службе из сырья с содержанием  $\text{SiO}_2$  порядка 2-3%. Поэтому при проведении полупромышленных испытаний ставилась задача накопления двух опытных партий магнезитового концентрата следующего состава:

I –  $\text{SiO}_2 = 12-15\%$ ;       $\text{MgO} = 37-37,5\%$ ;       $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 10,5-11,0\%$ ;

II –  $\text{SiO}_2 = 2,5-3,0\%$ ;       $\text{MgO} = 39-39,5\%$ ;       $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 11-11,5\%$ .

Для получения I партии концентрата достаточно применение тальковой флотации и магнитной сепарации в слабом поле. Получение II партии концентрата требует дополнительной магнезитовой флотации.

Полупромышленные испытания разработанной технологии обогащения талько-магнезитов проводились совместно с Верхнеднепровским горно-металлургическим комбинатом (ВДГМК) на установках опытной обогатительной фабрики и цеха измельчения. В этой связи схема цепи аппаратов в условиях опытной ОФ была скомпонована соответственно для получения двух опытных партий магнезитового концентрата в количестве по 2 тонны [5]. При этом магнезитовый концентрат I партии ( $\gamma = 65,90\%$ ) содержал  $\text{SiO}_2 = 13,6\%$ ,  $\text{Fe} = 7,4\%$ , концентрат II партии ( $\gamma = 44,0\%$ ) –  $\text{SiO}_2 = 3,3\%$ ,  $\text{Fe} = 7,8\%$ . Тальковый концентрат, полученный по испытанным схемам с выходом  $\gamma = 33,0\%$  и содержанием  $\text{SiO}_2 = 44,1-45,2\%$ , должен быть дообогащен в операциях тальковых перечисток с получением концентратов талька I и II сорта (общий выход  $\gamma = 45,5\%$ ) [6].

### *Выводы*

1. На основе изучения характеристик вкрапленности магнетита и магнезита в исходных пробах талько-магнезитов микроскопическим и рентгеноструктурным методами обоснованы степень измельчения проб, режим магнитной сепарации и пределы рационального извлечения железа из магнезитовых продуктов флотации. На стадии лабораторных исследований получены магнезитовые концентраты с выходом 30-33%,  $\text{SiO}_2 = 3-4\%$ ;  $\text{MgO} = 38,5-38,7\%$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 10,5-11,0\%$ ; огнеупорность выше 1800 °С.

2. В результате исследований тальковой и магнезитовой флотации, магнитной сепарации в слабом поле, отработки схем обогащения в полупромышленных условиях получены две опытные партии магнезитового концентрата по 2 тонны каждая, удовлетворяющие требованиям на сырье для форстеритовых огнеупоров (без добавки магнезимального порошка).

### **Список литературы**

1. Горобец Л.Ж., Машкова Т.Ю. Разработка технологии переработки огнеупорного сырья Украины / Збагачення корисних копалин. – НГУ– Дн-ск. – 2017.– №65(106). – С. 14-23.

2. Кармазин В.И., Горобец Л.Ж., Бебеш А.А. Исследование измельчения и обогатимости талькомагнезитовых пород Правдинского месторождения УССР // Обогащение полезных

## **Загальні питання технологій збагачення**

ископаемых: Респ. межвед. науч. – техн. сб. – К.: Техніка, 1971. – Вып. 9. – С. 28-29.

3. О влиянии высокомолекулярных флокулянтов на флотацию талько-магнезитов Правдинского месторождения / Л.Ж.Горобец, В.И.Кармазин, В.Г.Задорожный и др. // Обогащение полезных ископаемых: Респ. межвед. науч.-техн. сб. – К.: Техніка, 1972. – Вып. 11. – С. 10-12.

4. Горобец Л.Ж., Попков В.И., Краснопер П.Т. О выделении магнезитового концентрата из талько-магнезитов Правдинского месторождения // Обогащение полезных ископаемых: Респ. межвед. науч.-техн. сб. – К.: Техніка, 1973. – Вып. 12. – С. 3-9.

5. Горобец Л.Ж., Кармазин В.И., Горобец В.И. Краснопер П.Т., Гузенко Г.Ф., Ткаченко П.А., Старун В.Р., Крушенок Л.Б. Форстеритовые огнеупоры из талько-магнезита Правдинского месторождения // Огнеупоры. – 1974. – № 12. – С. 10-15.

© Горобец Л.Ж., Машкова Т.Ю., 2017

*Надійшла до редколегії 31.07.2017 р.*

*Рекомендовано до публікації д.т.н. І.К. Младецьким*