

УДК 623.7

**ВЛИЯНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ
НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРОДЫ ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ**

**А. Н. Хатькова¹, В. И. Ростовцев²,
К. К. Размахнин¹, В. Н. Емельянов¹**

¹*Забайкальский государственный университет, E-mail: constantin-const@mail.ru,
ул. Александрo-Заводская, 30, 672039, г. Чита, Россия*

²*Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, E-mail: benevikt@misd.nsc.ru,
Красный проспект, 54, 630091, г. Новосибирск, Россия*

Установлено, что обработка ускоренными электронами оказывает существенное влияние на прочностные свойства цеолитсодержащих пород, их гранулометрический состав после измельчения, степень раскрытия минералов, за счет чего повышается эффективность последующих процессов обогащения. Показана возможность снижения содержания железосодержащих примесей в цеолитовых продуктах: с 3.14 до 0.36 % — для цеолитсодержащих пород Шивыртуйского месторождения и с 11.2 до 0.12 % — для шабазит-содержащих андезитобазальтов Талан-Гозагорского месторождения.

Минеральное сырье, цеолиты Восточного Забайкалья, воздействие ускоренными электронами, раскрытие минералов, технологическая эффективность

В России и за рубежом проводится широкий комплекс исследований по разработке и внедрению в промышленность нетрадиционных методов переработки нерудного минерального сырья, к которым, несомненно, можно отнести и энергетические воздействия: обработка наносекундными электромагнитными импульсами, ультразвуком, мощными электромагнитными импульсами, а также сверхчастотная и магнитно-импульсная обработки [1].

В данной работе рассмотрена возможность применения одного из наиболее эффективных, на наш взгляд, методов энергетических воздействий — обработка ускоренными электронами нерудного минерального сырья, представленного цеолитсодержащими породами Восточного Забайкалья.

Многочисленными исследованиями доказано, что предварительная обработка минерального сырья ускоренными электронами является высокоэффективным средством направленного изменения механических и физико-химических свойств минералов и руд: снижаются прочностные характеристики, а время последующего их измельчения до заданной крупности сокращается в 2 раза и более [2–6]. Повышается селективность раскрытия сростков, что дает возможность дополнительно извлечь в концентрат до 20 % ранее теряемых полезных минералов [2–6].

Существо энергетических воздействий состоит в модификации свойств минералов: магнитных, прочностных, поверхностных, целенаправленное изменение которых приведет к повышению эффективности процессов обогащения.

Цель проведения настоящих исследований — установление возможности использования обработки ускоренными электронами цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья для изменения свойств слагающих минералов и повышения эффективности последующих процессов обогащения.

Химический и элементный составы цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья приведены в табл. 1, 2, минеральный состав этих пород охарактеризован в табл. 3 [7].

ТАБЛИЦА 1. Химический состав цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья

Компонент	Среднее содержание компонентов по месторождениям, %			
	Шивыртуйское	Холинское	Бадинское	Талан-Гозагорское
SiO ₂	62.90	65.62	68.50	53.12
P ₂ O ₅	0.08	0.004	0.08	0.33
Al ₂ O ₃	13.61	12.21	10.57	16.63
TiO ₂	0.34	0.07	0.18	1.50
Fe ₂ O ₃	3.00	1.25	0.68	11.40
FeO	0.14	0.06	0.07	0.32
CaO	0.61	2.07	2.52	5.82
MgO	1.51	0.64	0.88	1.97
Na ₂ O	1.36	1.90	0.24	3.45
K ₂ O	4.04	4.14	3.12	1.78
S _{общ.}	0.007	0.016	< 0.05	0.041
MnO	0.11	0.14	0.03	0.08
H ₂ O	3.88	3.82	5.10	1.08
П.п.п.	9.16	8.22	7.70	3.28

ТАБЛИЦА 2. Элементный состав цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья

Элемент	Элементный состав по месторождениям, %			
	Шивыртуйское	Холинское	Бадинское	Талан-Гозагорское
Серебро (Ag)	0.017	0.018	0.019	0.091
Алюминий(Al)	3.917	6.619	5.533	5.876
Золото (Au)	0.001	0.0001	0.0001	0.0001
Барий (Ba)	0.122	0.042	0.003	0.10
Бериллий (Be)	0.012	0.029	0.032	0.023
Висмут (Bi)	0.002	0.003	0.003	0.003
Кобальт (Co)	0.0001	0.0001	0.004	0.005
Хром (Cr)	0.007	0.005	0.005	0.031
Медь (Cu)	0.016	0.191	0.066	0.179
Железо (Fe)	10.791	8.367	10.200	26.640
Галлий (Ga)	0.002	0.006	0.005	0.005
Германий(Ge)	Не обн.	0.0001	0.0001	0.0001
Гафний (Hf)	0.011	Не обн.	Не обн.	Не обн.
Индий (In)	0.0003	0.0001	0.0001	0.0001
Лантан (La)	0.076	Не обн.	0.056	Не обн.
Литий (Li)	0.014	0.032	0.045	0.155
Молибден (Mo)	0.028	0.101	0.116	0.045
Никель (Ni)	0.004	0.039	0.012	0.034
Титан (Ti)	0.062	0.049	0.048	0.219
Ванадий (V)	0.167	Не обн.	Не обн.	0.969
Цинк (Zn)	0.072	0.105	0.101	0.147

ТАБЛИЦА 3. Минеральный состав цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья

Минерал	Содержание минеральных фаз по месторождениям, %			
	Шивыртуйское	Холинское	Бадинское	Талан-Гозагорское
Клиноптилолит	45–65	60–66	63–74	—
Морденит	—	—	7	—
Шабазит	—	—	—	8–10
Монтмориллонит	15–20	3–5	3–5	8–10
Гидрослюды	3–5	–	–	2–3
Кварц	3–10	3–5	1–3	5–10
Кальцит	2–5	—	—	~2
Микроклин	3–5	3–5	—	—
Плагиоклазы	—	—	—	—
Кристобалит	2–3	10–12	15–18	—
Пироксены	—	—	—	~21
Рентгеноаморфная фаза	<5	10–12	<10	—
Распределение железа по фазам, % отн. вес.:				
гематит	32.3/0.40	6.7/0.06	3.8/0.02	59.3/4.88
монтмориллонит	56.4/0.71	40/0.37	40/0.21	9.4/0.77
гидрослюда, тонкодисперсные гидроксиды железа	11.3/0.14	53.3/0.49	5.62/0.30	21.2/1.74
оливин	—	—	—	10.1/0.83

По содержанию SiO_2 и отношению $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ исследуемые породы подразделяются на высококремнистые (Шивыртуйское (63 %/4.62), Холинское (~66 %/5.37), Бадинское (~69 %/6.48) месторождения) и низкокремнистые (Талан-Гозагорское (53 %/3.19) месторождение).

Исследуемые цеолиты содержат более 30 макро- и микроэлементов, наибольший удельный вес среди которых занимают железо, магний, молибден, никель, титан, ванадий, цинк.

Подтверждено, что в породах в различных количествах присутствуют цеолитовые минералы (клиноптилолит, морденит, шабазит), монтмориллонит, гидрослюды, кварц, кальцит, микроклин, плагиоклазы, кристобалит, пироксены, оксиды и гидроксиды железа, рентгеноаморфная фаза (реликтовое вулканическое вещество), диагностируемые по набору рефлексов на дифрактограммах, а также инфракрасной спектроскопией.

Проведены экспериментальные исследования по количественной оценке раскрытия минералов цеолитсодержащих пород Шивыртуйского и Талан-Гозагорского месторождений. На основании данных химического и минералогического анализов продуктов измельчения по методике, изложенной в [8], установлено, что в случае использования предварительной обработки породы ускоренными электронами коэффициент раскрытия увеличивается (по минералам цеолит и шабазит): цеолитсодержащих пород Шивыртуйского месторождения с 38 до 54 %, для цеолитсодержащих пород Талан-Гозагорского месторождения с 46 до 62 %.

На рис. 1 показаны результаты определения коэффициента раскрытия цеолита (Шивыртуйское месторождение) и шабазита (Талан-Гозагорское месторождение) при обычном измельчении руды (рис. 1а) и с предварительным воздействием ускоренных электронов (рис. 1б).

Кривые 1 и 1.1 характеризуют крупность всей измельченной породы, кривые 2 и 2.2 — крупность цеолита в ней. Коэффициент раскрытия f определяется отношением площадей под этими кривыми.

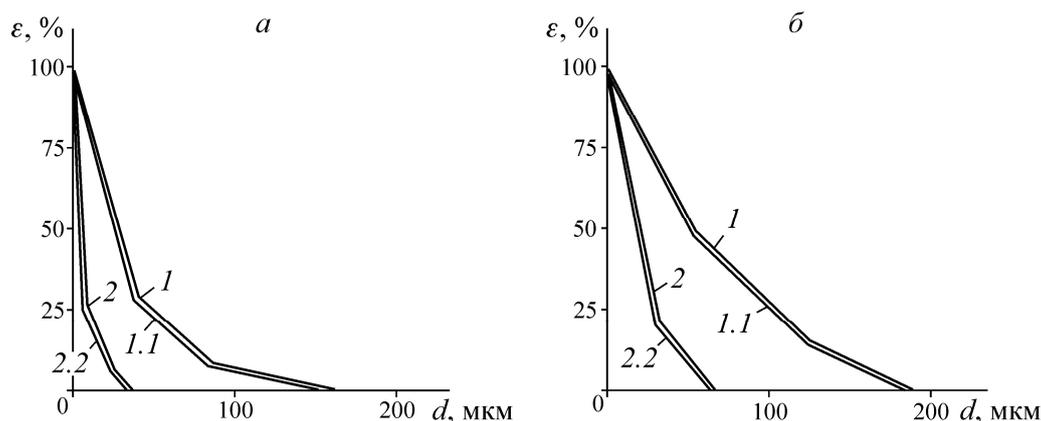


Рис. 1. Результаты определения коэффициента раскрытия цеолита и шабазита: *а* — обычное измельчение ($f = 38\%$ — Шивыртуйское месторождение, $f = 46\%$ — Талан-Гозагорское месторождение); *б* — измельчение с предварительной обработкой руды ускоренными электронами при дозе 2 кГр ($f = 54\%$ — Шивыртуйское месторождение; $f = 62\%$ — Талан-Гозагорское месторождение)

Таким образом, экспериментально установлено, что воздействие высокоэнергетических электронов на цеолитсодержащие породы позволяет интенсифицировать процесс раскрытия сростков минеральных компонентов.

Определено, что технологические свойства цеолитсодержащих пород и продуктов их обогащения зависят от дозы облучения и максимальные их изменения отмечаются в диапазоне малых доз (2–4 кГр).

Первичные процессы, происходящие под воздействием электронного пучка на цеолитсодержащие породы, во многом зависят от параметров пучка и условий обработки. Определяющими параметрами являются плотность тока и энергия электронов пучка.

При малых плотностях тока и малой поглощенной в веществе энергии (до 1 Дж/г) основным эффектом обработки ускоренными электронами является радиационное дефектообразование без заметного изменения физических свойств вещества.

При увеличении поглощенной энергии до 10 Дж/г возможно накопление заряда, которое может привести к электрическим пробоям. Процесс заряжания протекает различно в случае проводящих и слабо проводящих минералов (кварц). Для хороших проводников (из-за устанавливающегося равновесия между притоком и стоком заряда) накопление заряда не происходит. В диэлектриках (кварц) накапливается заряд, а его избыток сбрасывается по каналам пробоя. Разряд носит пульсирующий характер, при этом может возникать система микротрещин, разрастающаяся после каждого импульса разряда и приводящая к разупрочнению материала.

Важная особенность обработки ускоренными электронами — образование каналов пробоя, а следовательно, и системы трещин по границам срастания зерен минералов, что приводит к последующей селективной дезинтеграции.

При использовании ускоренных электронов с большими значениями поглощенной энергии (> 100 Дж/г) происходит нагрев вещества и возможно протекание фазовых физико-химических процессов, которые существенно отличаются от чисто термических.

Установлено, что обработка цеолитсодержащих пород ускоренными электронами перед их измельчением позволяет не только изменять гранулометрический состав измельченных продуктов и более селективно раскрывать минералы, но и интенсифицировать процессы последующего обогащения, особенно магнитной и электростатической сепараций. При этом содержание железосодержащих примесей в цеолитовых продуктах снижается с 3.14 до 0.36% — для цеолитсодержащих пород Шивыртуйского месторождения и с 11.2 до 0.12% — для шабазитсодержащих андезитобазальтов Талан-Гозагорского месторождения (табл. 4, 5).

ТАБЛИЦА 4. Результаты магнитной сепарации цеолитсодержащих пород крупностью 0.1 – 2 мм

Месторождение	Класс крупности, мм	Содержание, %			
		примесей железа в исходном материале	цеолитов в продукте	примесей железа в цеолитовом продукте	иных примесей
Шивыртуйское	- 2 + 1	3.14	73.50	1.78	24.72
	- 1 + 0.5		84.20	1.11	14.69
	- 0.5 + 0.3		85.90	0.88	13.22
	- 0.3 + 0.1		88.90	0.36	10.74
Талан-Гозагорское	- 2 + 1	11.2	70.10	8.17	21.73
	- 1 + 0.5		75.20	3.74	21.06
	- 0.5 + 0.3		84.90	1.08	14.02
	- 0.3 + 0.1		89.60	0.12	10.28

ТАБЛИЦА 5. Результаты магнитной сепарации тонкодисперсных цеолитсодержащих пород на электромагнитном изодинамическом сепараторе СИМ-1

Сырье	Напряжение магнитного поля H , кА/м	Удельная магнитная сила в изодинамической зоне, H/c^2	Ширина изодинамической зоны, мм	Сила тока, А	Класс крупности, мм	Извлечение примесей Fe в магнитном продукте, %	Массовая доля Fe в магнитном продукте, %
Цеолитсодержащие породы Шивыртуйского месторождения	600	0.0091	7.0	0.50	- 0.1 + 0.074	89.7	92.4
					- 0.074 + 0.05	96.4	94.4
	950	0.0103	7.5	1.0	- 0.1 + 0.074	93.3	95.6
Шабазитсодержащие андезитобазальты Талан-Гозагорского месторождения	600	0.0091	7.0	0.50	- 0.1 + 0.074	98.7	96.3
					- 0.074 + 0.05	99.1	96.8
	950	0.0103	7.5	1.0	- 0.1 + 0.074	98.5	96.2
	1450	0.0153	8.0	1.57	- 0.074 + 0.05	99.2	98.1
					- 0.1 + 0.074	98.3	97.4
						99.6	98.7

Используя отличие в поведении различных минералов в цеолитсодержащих породах после обработки ускоренными электронами, можно управлять технологическим процессом их обогащения, добываясь при этом высоких показателей разделения.

С целью изучения особенностей воздействия ускоренных электронов на рассматриваемые цеолитсодержащие породы выполнены исследования их магнитных и теплофизических свойств.

Мессбауэровские спектры образцов цеолитсодержащей породы Шивыртуйского месторождения исходного и обработанного приведены на рис. 2. Секстет по мессбауэровским параметрам (изомерный сдвиг δ , мм/с, квадрупольное расщепление Δ , мм/с, магнитное поле на ядрах Fe^{57} , кЭ) соответствует гематиту. Дублеты по изомерному сдвигу соответствуют ионам Fe^{2+} шестерной координации и их следует отнести к железистым силикатам. Дублеты от ионов Fe^3 относятся к монтмориллониту. Величина резонансного эффекта находится в соответствии с содержанием общего железа.

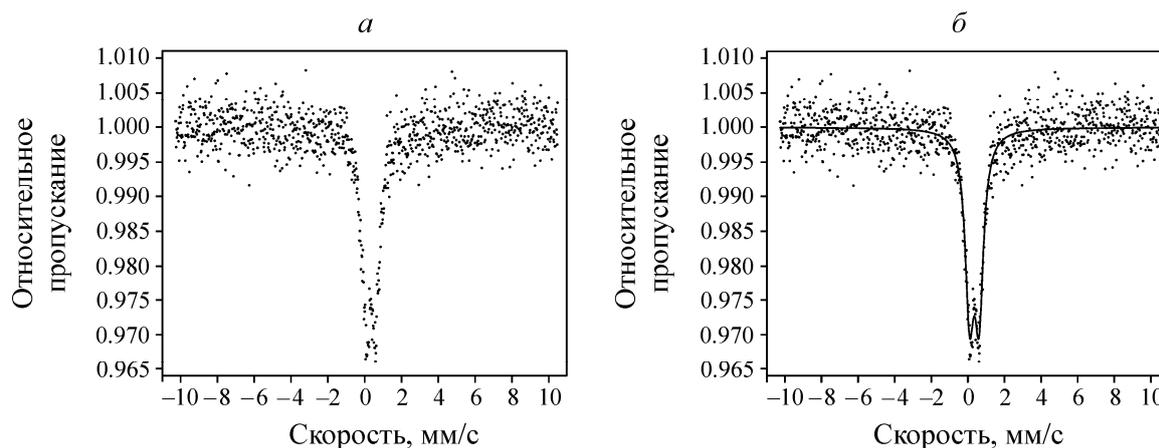


Рис. 2. Мессбауэровский спектр цеолитсодержащей породы Шивыртуйского месторождения: *а* — исходный; *б* — с обработкой дублетом

Особенностью термограммы образца цеолитсодержащей породы Шивыртуйского месторождения как исходного, так и обработанного является экзотермический эффект в диапазоне температур 1200–1390°C с максимумом при 1300°C. Этот эффект можно связать с кристаллизацией новообразования после аморфизации при 700–900°C. Подобного экзотермического эффекта в других образцах не наблюдалось. Это указывает на то, что цеолит в образце иного состава и структуры.

Измерения теплоемкости образцов цеолитсодержащей породы Шивыртуйского месторождения показали, что обработка ускоренными электронами практически не повлияла на ее величину. Теплоемкость как исходного образца, так и обработанного имеет максимум при 165°C. С повышением температуры наблюдается уменьшение теплоемкости обоих образцов по одному закону. Максимальное абсолютное значение теплоемкости у образца цеолитсодержащей породы Шивыртуйского месторождения около 2.3 Дж/г, что существенно выше, чем у образца цеолитсодержащей породы Талан-Гозагорского месторождения. Это можно объяснить только тем, что в последнем гематита существенно меньше. Кроме максимума на кривой отмечается перегиб, как и в образце цеолитсодержащей породы Талан-Гозагорского месторождения. Он связан с присутствием гематита.

Мессбауэровские спектры образцов цеолитсодержащей породы Талан-Гозагорского месторождения исходного и обработанного приведены на рис. 3. Установлено, что секстеты по мессбауэровским параметрам (изомерный сдвиг δ , мм/с, квадрупольное расщепление Δ , мм/с, магнитное поле на ядрах Fe^{57} , кЭ) соответствуют гематиту и тонкодисперсному гематиту. Дублеты по изомерному сдвигу соответствуют ионам Fe^{3+} шестерной координации и их следует отнести к монтмориллониту. Большой разброс по параметрам ионов Fe^{3+} не позволяет достоверно выявить другие железосодержащие фазы, например гидрослюды, наличие которых в образцах возможно.

Мессбауэровский спектр этого же образца, обработанного в течение 5 мин, приведен на рис. 3б. Сопоставляя полученные результаты, отметим, что обработка ускоренными электронами повлияла на соотношение площадей нормального и тонкодисперсного гематита, а следовательно, и на их содержание. При этом доля тонкодисперсного гематита увеличилась, а более крупнокристаллического уменьшилась. В некоторой степени изменилось и соотношение площадей дублетов: при ошибке $\pm 1\%$ его можно считать незначимым. Изменилась величина ре-

зонансного эффекта ϵ , который связан с общим содержанием железа. Из этого следует, что обработка ускоренными электронами привела к удалению летучих и за счет этого к повышению содержания железа.

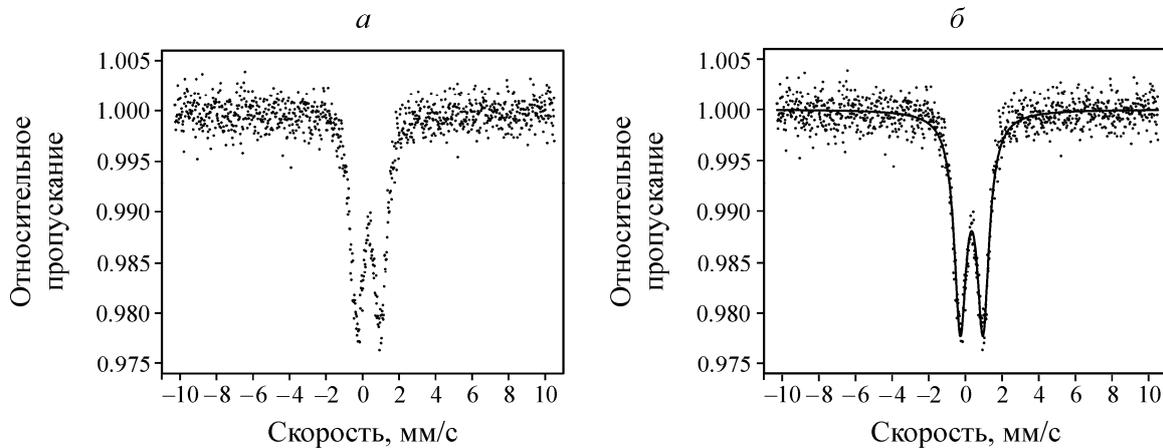


Рис. 3. Мессбауэровский спектр цеолитсодержащей породы Талан-Гозагорского месторождения: *а* — исходный; *б* — с обработкой дублетом

Измерения теплоемкости образцов показали, что обработка цеолитсодержащих пород ускоренными электронами влияет также на этот теплофизический параметр. Теплоемкость как исходного образца, так и обработанного одинакова (1.6 Дж/г) и имеет максимум при 130°C. С повышением температуры наблюдаются уменьшение теплоемкости обоих образцов и чуть большая скорость уменьшения теплоемкости обработанного образца.

Мессбауэровская спектроскопия показала наличие в образцах цеолитов как нормального, так и тонкодисперсного гематита. Обработка ускоренными электронами повлияла на содержания нормального и тонкодисперсного гематита: доля тонкодисперсного гематита увеличилась, а более крупнокристаллического уменьшилась во всех исследуемых образцах. Общим для всех цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья стало присутствие в них монтмориллонита, имеющего в своей структуре несколько неэквивалентных положений.

Анализ мессбауэровских спектров выявил сложный состав цеолитсодержащих пород, в которых из железосодержащих минералов распространены гематит с высоким содержанием и различной дисперсности (цеолитсодержащая порода Талан-Гозагорского месторождения), с меньшим содержанием гематита (цеолитсодержащая порода Шивиртуйского месторождения). Встречаются гидрогетит в образце цеолитсодержащей породы Талан-Гозагорского месторождения, оливин и хлорит в образце цеолитсодержащей породы Шивиртуйского месторождения. Железистый монтмориллонит присутствует во всех образцах. Наибольшее содержание железа в образце цеолитсодержащей породы Талан-Гозагорского месторождения, причем большая его часть связана с гематитом.

ВЫВОДЫ

Установлено, что ускоренные электроны оказывают существенное влияние на прочностные свойства цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья, их гранулометрический состав после измельчения, степень раскрытия минералов, а также на фазовый состав, за счет чего повышается эффективность магнитного разделения.

Доказано, что в случае использования предварительной обработки цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья ускоренными электронами коэффициент раскрытия увеличивается (по минералам цеолит и шабазит): для цеолитсодержащих пород Шивыртуйского месторождения с 38 до 54 %, для цеолитсодержащих пород Талан-Гозагорского месторождения с 46 до 62 %.

При использовании магнитной сепарации обработанных ускоренными электронами цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья показана возможность снижения содержания железосодержащих примесей в цеолитовых продуктах: с 3.14 до 0.36 % — для цеолитсодержащих пород Шивыртуйского месторождения и с 11.2 до 0.12 % — для шабазитсодержащих андезитобазальтов Талан-Гозагорского месторождения. Это связано с усилением магнитных свойств компонентов цеолитсодержащих пород за счет температурного воздействия при обработке ускоренными электронами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Иванова Т. А. и др.** Интенсификация процессов обогащения цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья / Материалы 7-го Конгресса обогатителей стран СНГ. — М., 2009.
2. **Bochkarev G. R., et. al.** Prospects of electron accelerators used for realizing effective low-cost technologies of mineral processing, Proceedinds of the XX International Mineral Processing Congress: 21-26 September 1997, Aachen, Germany, Clausthal-Zellerfeld, GDMB, 1997, Vol. 1.
3. **Кондратьев С. А., Котова О. Б., Ростовцев В. И.** Межзерновые границы в процессах подготовки и обогащения труднообогатимого минерального и техногенного сырья: квантово-механические представления // Изв. Коми НЦ УрО РАН. — 2010. — № 4.
4. **Ростовцев В. И.** Теоретические и практические основы использования энергетических воздействий в процессах горно-обогатительного производства / Прогрессивные технологии и оборудование для обогащения рудных и нерудных материалов: материалы 7-й Междунар. науч.-практ. конф. — Новосибирск, 2010.
5. **Ростовцев В. И.** Разработка высокоэффективных технологий радиационных и радиационно-термических воздействий в процессе рудоподготовки и обогащения упорного минерального сырья / Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья: материалы Междунар. совещ. “Плаксинские чтения-2011”. Верхняя Пышма. — М.: УРАН ИПКОН РАН, 2011.
6. **Ростовцев В. И.** Теоретические основы и практика использования электрохимических и радиационных (ускоренные электроны) воздействий в процессах рудоподготовки и обогащения минерального сырья // Вестн. ЧитГУ. — 2010. — № 8 (65).
7. **Хатькова А. Н.** Минералого-технологическая оценка цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья. — Чита: ЧитГУ, 2006.
8. **Баюла В. Д.** Анализ и оценка раскрытия минералов цветных металлов при обогащении руды (на примере полиметаллических руд Лениногорского, Тишинского, Кызыл-Таштыгского месторождения): автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Иркутск, 1973.

Поступила в редакцию 22/VII 2013