

УДК 550.47:550.424 + 504

ЛАВРИНЕНКО О.М.^{1,2*}, ЯЦЕНКО В.Г.², ЯЦЕНКО І.Г.³, ШАБАЛІН Б.Г.²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

²Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»

³Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України

ПОТЕНЦІЙНИЙ ВПЛИВ ПРОДУКТІВ ДИСПЕРГУВАННЯ МАГНЕТИТОВИХ КВАРЦИТІВ НА ДОВКІЛЛЯ

Вивчення продуктів переробки магнетитових кварцитів рудозбагачувальними фабриками (РЗФ) Центрального гірничо-збагачувального комбінату (ПРАТ «ЦГЗК») методами рентгенофазового аналізу, термогравіметрії, седиментаційного і хімічного аналізу дало змогу простежити зміни фазового і хімічного складу зразків чотирьох стадій магнітної сепарації та хвостів порівняно із зразком вихідної сировини та визначити потенційний вплив процесу диспергування на навколишнє середовище. Термогравіметричні дослідження свідчать про фазові перетворення магнетиту на магеміт (250-340 °С), поліморфні перетворення оксидів заліза та деструкцію породоутворюючих мінералів (430-480 °С), переходу альфа-кварцу в бета-форму (564-568 °С), дегідроксилювання оксигідроксидів заліза і магнію (385 °С), перетворення бета-кварцу на бета-кристоболіт (970 °С). В процесі збагачення простежується збільшення втрати маси зразків, яке становить, %: 0,06 (I); 1,46 (II); 1,9 (III) та 2,6 (IV). За даними РФА головним рудним мінералом є магнетит, породоутворюючим – кварц. Серед другорядних мінералів визначено сульфід, куммінгтоніт, актиноліт та інші. Показано, що на I стадії збагачення у складі зразків наявні всі головні та другорядні мінерали, на II стадії – із складу проби зникають сульфід, на III стадії – другорядні мінерали, а на IV стадії в складі проби залишається кварц, який утворює зростки з магнетитом. Параметр кристалічної решітки магнетиту варіює в межах 8,397-8,403 нм, його область когерентного розсіювання (ОКР) складає 31,4-35,6 нм. Встановлено, що в ході подрібнення руди відбувається руйнування другорядних мінералів з виносом продуктів деструкції у хвости, головним мінералом яких є кварц переважно у дисперсному стані. За даними седиментаційного аналізу в перші 20 с із пульпи осаджувалось більше половини частинок розмірами 24-28 мкм, за 3 хв осідали частинки розмірами 8-9 мкм, за 6 хв – частинки розмірами 6-7 мкм. Впродовж 30 хв спостерігалось практично повне осадження частинок розмірами 4,5-2,7 мкм. Гідравлічна класифікація хвостів показала осадження переважно частинок кварцу в першій і другій камерах сепаратора, в третій камері відокремлювалися частинки актиноліту і мусковіту, а в четвертій камері – частинки куммінгтоніту, біотиту і хлориту. Аналіз хімічного складу продуктів диспергування вказує на те, що в хвостах накопичуються Si, Ca, Na, Zn, а в концентратах – екологічно-небезпечні Ni, As, Nb, U і Th. Вміст інших мікроелементів практично не змінюються впродовж усіх стадій переробки.

Ключові слова: магнетитові кварцити, збагачення руд, диспергування, мокра магнітна сепарація, седиментація, деструкція мінералів, екологічна безпека.

DOI: 10.20535/2617-9741.3.2022.265364

* Corresponding author: alena.lavrynenko@gmail.com

Received 10 July 2022; Accepted 2 September 2022

Постановка проблеми. На сьогоднішній день процес переробки залізних руд проводять із застосуванням технологій мокрої магнітної збагачення, електромагнітної сепарації [1], флотації [2], біофлокуляції [3], що потребує попереднього подрібнення вихідної сировини. В цілому, процес диспергування твердофазної речовини призводить до збільшення міжфазної поверхні подрібненого зразка внаслідок утворення нових поверхонь розділу та зміни кристалічної структури продуктів диспергування, що, у сукупності, впливає на перебіг гетерогенної взаємодії в тонко дисперсних системах. При цьому контакт вихідної сировини із адсорбційно-активним середовищем не тільки призводить до інтенсифікації процесу її руйнування, але й до зміни надструктури поверхневих шарів і фізико-хімічних властивостей отриманої дисперсної фази. Зокрема, результати мінералого-кристалохімічних досліджень тонкодисперсних продуктів вивітрювання залізистих кварцитів Криворізького залізорудного басейна довели, що при контакті дисперсних мінеральних форм із навколишнім середовищем проходить зміна притаманної їм кристалічної структури, кристалохімічних і магнітних характеристик [4]. При цьому виникає вірогідність забруднення навколишнього середовища продуктами диспергування внаслідок перенесення вітром мікро- та нанорозмірної фракції із відвалів хвостів,

утворення нових або розчинення існуючих мінеральних форм з вилюговуванням окремих хімічних елементів та їх надходженням в природні наземні та підземні водні системи або ґрунти [5].

Аналіз попередніх досліджень. Залізисті кварцити Кривого Рогу мають тонку шарувату текстуру з чергуванням рудних, змішаних і нерудних шарів, які характеризуються дрібно- та тонкозернистим зруденінням, що потребує тонкого подрібнення (класи крупності 74 чи 44 мкм) для забезпечення високого ступеня розкриття рудних мінералів (магнетиту). Аналіз сучасних досліджень свідчить про те, що тонке диспергування залізистих кварцитів призводить до суттєвої зміни морфології, гранулометрії та конституції вихідних мінералів і спричиняє утворення нових мінеральних форм [6]. Такі зміни ускладнюють процес мокрої магнітної сепарації внаслідок флокуляції ультрадисперсних частинок, електрокінетичних процесів і явищ, що, в цілому, призводить до потрапляння залізовмісних частинок в хвости [7]. При цьому кварц, як головний породоутворюючий мінерал залізистих кварцитів, при подрібненні поступово аморфізується, що проявляється у зниженні інтенсивності рефлексів на дифрактограмах. Подібні зміни притаманні також другорядним мінералам, наприклад, флогопіту і лепідоліту, а в структурі диспергованих шаруватих алюмосилікатів (мусковіту, біотиту, флогопіту) проходить формування прошарків «цеолітної» води [8]. Зазвичай подрібнення флогопіту та мусковіту у водному середовищі супроводжується катіонним обміном $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+}$, $Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+}$, а $K^+ \rightarrow H_3O^+$. В процесі надтонкого подрібнення карбонати дисоціюють з виділенням CO_2 та утворенням активного оксиду металу, а складні карбонати, наприклад доломіт, спочатку переходять в індивідуальні карбонати, а потім також дисоціюють із інтенсивним виділенням CO_2 . Наприклад, вихід CO_2 після 10 хв сухого подрібнення сидериту складає 15,7 %, а після 25 хв – 33,4 %. Отже, фізико-хімічні процеси, які супроводжують диспергування залізистих кварцитів, можуть призвести до негативного впливу техногенного характеру на навколишнє середовище.

Мета дослідження – комплексний аналіз продуктів диспергування, сепарації та фазового перетворення залізистих кварцитів Криворізького басейна з метою виявлення їх потенційного негативного впливу на навколишнє середовище.

Методика роботи. Об'єктами дослідження були вибрані зразки вихідної залізної руди (магнетитових кварцитів), продуктів чотирьох стадій магнітної сепарації (I-IV) і відповідних хвостів (I-IV стадії сепарації) рудних збагачувальних фабрик ПРАТ «ЦГЗК».

Дослідження проводили методами термогравіметричного (ТГ-ДТА), рентгенофазового (РФА) і хімічного (ХА) аналізів, сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ). Вивчення термально-гравіметричних і диференційно-термічних властивостей продуктів диспергування проводили в статичній атмосфері повітря на дериватографі Q-1500D (Угорщина). Наважку масою 500 мг нагрівали зі швидкістю 10 °C/хв в діапазоні температур від 20 до 1000 °C; чутливість ваг 20 мг; ТГ – 500, ДТГ – 500 і ДТА – 250. Зразки поміщали в корундовий тигель і накривали кварцовим стаканом для створення однорідного температурного поля. Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН – UM1, оснащеному кобальтовим анодом. Діапазон кутів 2 θ складав від 15 до 90 °C. Крок сканування 0,05-0,1 градусів, експозиція – 4 с, діапазон 2. Зразки відбирали при стандартній температурі. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету стандартів на порошки (JSPDS International Centre for Diffraction Data 1999). Візуалізацію зразків проводили за допомогою растрового електронного мікроскопу JSM-T20 (фірма JEOL, Японія).

Виклад основного матеріалу.

1. Термогравіметричний аналіз продуктів диспергування магнетитових кварцитів

Аналіз кривої ДТА вихідної руди (Рис 1а) свідчить про відсутність в її складі оксигідроксидів феруму – гетиту та лепідокрокіту, руйнування кристалічної структури яких внаслідок дегідроксилювання супроводжується втратою маси зразка за температур 270-350 °C. Про початок окиснення магнетиту свідчить перегін на кривій ДТА за $T = 280$ °C. Подальше поліморфне перетворення магеміту на гематит починається за температури 510 °C, що супроводжується незначним збільшенням маси зразка. При температурі 573°C тригональний α -кварц трансформується в гексагональний β -кварц. Водночас, на кривій ДТГ проявляються два ефекти втрати маси, в діапазоні температур 520-600°C, що може бути пов'язано із руйнуванням породоутворюючих мінералів з виділенням газової фази, газиво-рідинних включень та ізоморфних домішок. Слабкий екзотермічний ефект на кривій ДТА за $T = 980$ °C вказує на трансформацію β -кварцу в β -кристобаліт. Втрата маси зразка після повного охолодження печі становить 2,5 %.

За даними ТГ-ДТА, зразкам, отриманим на всіх стадіях магнітної сепарації (Рис. 1 б-д), притаманні екзотермічні ефекти окиснення магнетиту, яке проходить за температур: 250-300°C (I); 260-330°C (II); 330

(III) та 340°C (IV). Перетворення магеміту на гематит визначено за температури 600-610°C. Ендоефект, наявний на кривих ДТА в зразках всіх стадій, характеризує деструкцію другорядних мінералів, за температур, °C: 460 (I); 450 (II); 430-515 (III) та 480 (IV). Перехід кварцу в високотемпературну бета-модифікацію проходить за T, °C: 569 (I); 564 (II); 568 (III). Ендоефект за T = 385°C (II) характеризує дегідроксилювання оксигідроксидів феруму і магнію, а екзоэффект за T = 970°C – ймовірне руйнування породоутворюючих мінералів та перетворення бета-кварцу на бета-кристоболіт. Простежується збільшення втрати маси зразків в процесі збагачення, яке становить, %: 0,06 (I); 1,46 (II); 1,9 (III) та 2,6 (IV).

Аналіз термограми хвостів I стадії (Рис. 1е) показав наявність двох екзоэффектів, які супроводжують окиснення магнетиту та його перетворення на магеміт (250-270 °C) і подальше поліморфне перетворення магеміту на гематит (480 °C). Перехід альфа кварцу в бета-форму супроводжується ендоефектом за T = 565 °C. В діапазоні температур 480-850 °C спостерігається ефект втрати маси, пов'язаний з деструкцією породоутворюючих мінералів. Втрата маси зразка після повного охолодження печі дорівнює 5,7 %.

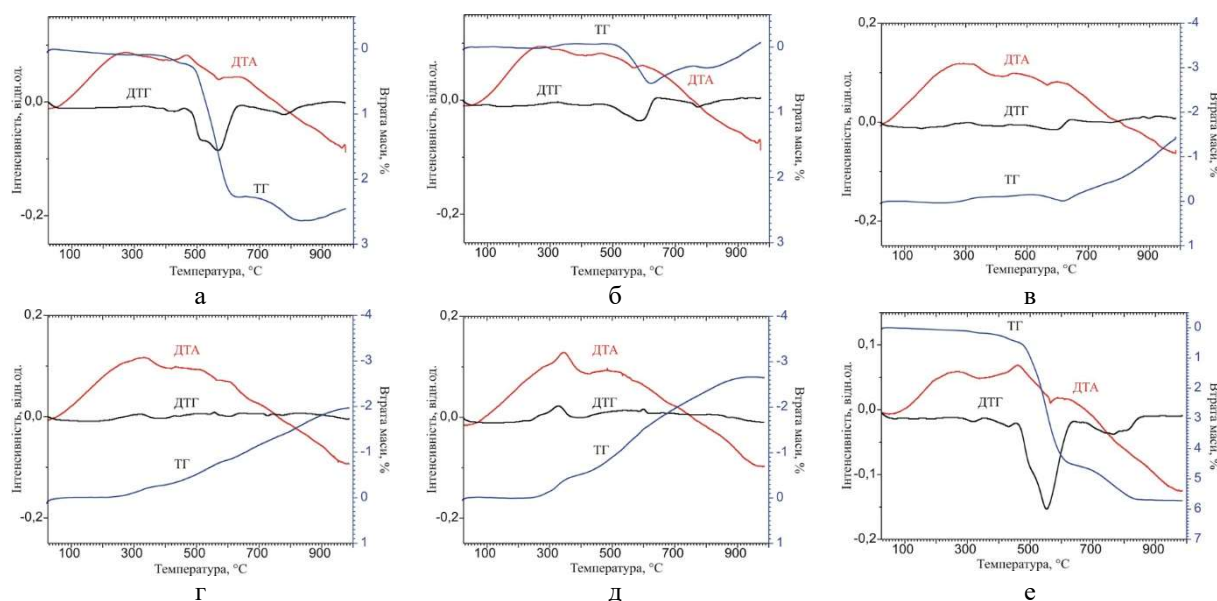


Рис. 1 – Термограми продуктів диспергування магнетитових кварцитів: а – вихідна руда; продукти магнітної сепарації, стадії: б – I; в – II; г – III; д – IV; е – хвости I стадії сепарації.

2. Рентгенофазовий аналіз продуктів диспергування магнетитових кварцитів

За даними рентгенофазового аналізу (Рис. 2а) до складу вихідної руди входять головний рудний мінерал – магнетит (♦) і нерудний мінерал – кварц (Qz). До другорядних мінералів належать куммінгтоніт (Cum), актиноліт (Act) і сульфід (S). Вміст інших мінералів (біотиту, хлориту, мусковіту, сидериту) нижче межі чутливості приладу (< 5% від маси проби), що не дає змоги в такому випадку ідентифікувати їх за допомогою РФА.

На першій стадії збагачення (Рис. 1б) у складі зразків крім головного рудного мінералу – магнетиту (JCPDS file No 19-0629), наявний головний породоутворюючий мінерал – кварц (JCPDS file No 33-1161) та другорядні мінерали – сульфід, куммінгтоніт (JCPDS file No 42-0545) і актиноліт (JCPDS file No 25-0157). На другій стадії із складу проби зникають сульфід, а інтенсивність рефлексів магнетиту і кварцу зростає (Рис. 1в). На третій стадії із складу зразка практично зникають другорядні мінерали (Рис. 1г). На четвертій стадії у складі зразку залишається кварц, що, вірогідно, свідчить про наявність дрібних зростків магнетит-кварц, але інтенсивність рефлексів кварцу знижується, порівняно із зразком третьої стадії збагачення (рис. 1е).

В складі хвостів I стадії (Рис. 2е) наявні кварц, куммінгтоніт і актиноліт, при повній відсутності рефлексів магнетиту, що може свідчити про якість проведення магнітної сепарації.

Аналіз даних фазового розподілу продуктів магнітної сепарації (Таблиця 1) свідчить про те, що вміст магнетиту збільшується в процесі збагачення від 0,34 до 1,0 відносної одиниці, а вміст другорядних мінералів зменшується та зникає із складу осаду на четвертій стадії збагачення. Натомість вміст кварцу збільшується

на другій стадії до відносного максимуму внаслідок видалення другорядних мінералів та зростає до 0,96 відн. од. на останній стадії, що пояснюється наявністю зростків магнетиту з кварцом. Параметр кристалічної решітки магнетиту, як головного рудного мінералу, варіює в межах 8,397-8,403 нм, а розмір його первинних частинок (область когерентного розсіювання, або ОКР) складає 31,4-35,6 нм.

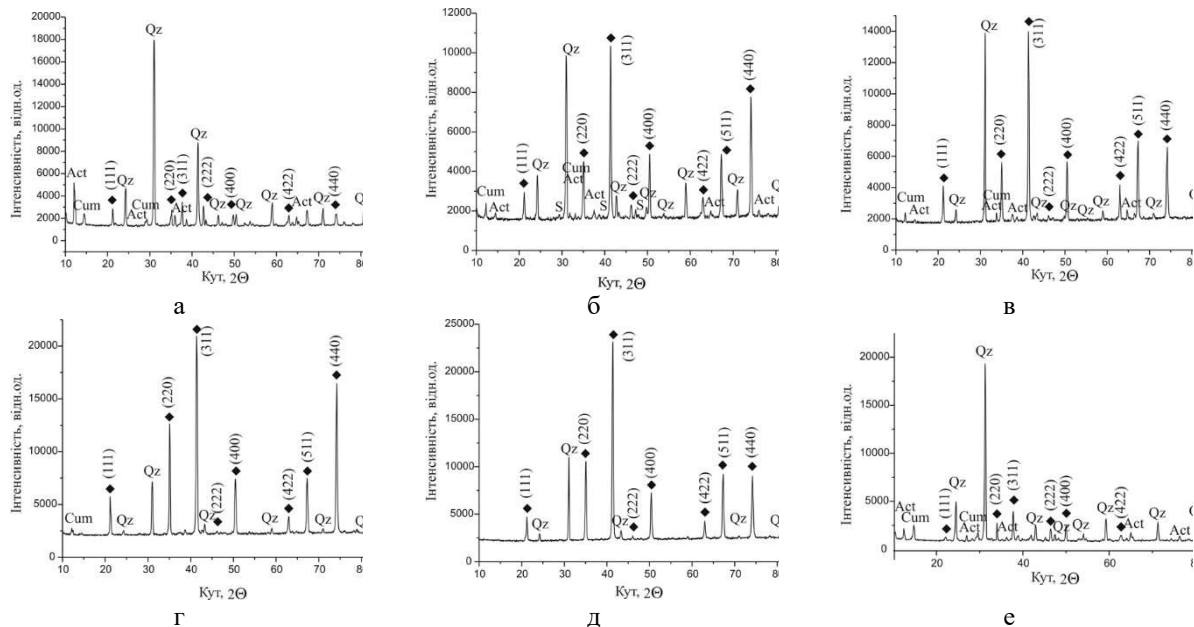


Рис. 2 – Дифрактограми продуктів диспергування магнетитових кварцитів: а – вихідна руда; продукти магнітної сепарації, стадії: б – I; в – II; г – III; д – IV; е – хвости I стадії сепарації.

Таблиця 1 – Характеристика продуктів магнітної сепарації магнетитових кварцитів за даними РФА

Стадія магнітної сепарації	Параметр <i>a</i> крист. решітки магнетиту, нм	ОКР магнетиту, нм	Фазовий розподіл мінералів, відн.од		
			магнетит	кварц	актиноліт
I	8,401	35,6	0,34	0,67	1,0
II	8,403	33,4	0,5	1,0	0,5
III	8,397	35,1	0,89	0,42	0,3
IV	8,403	31,4	1,0	0,96	0

3. Масовий і фазовий розподіл складових хвостів збагачення магнетитових кварцитів

Накопичення породотворюючих мінералів, які входять до складу хвостів, у відвалах не відкритих майданчиків може призвести до їх руйнування з вилугованням хімічних елементів, утворення агресивних сполук та їх надходження в підземні та поверхневі води і ґрунти, а також переносу ультра дисперсних мінеральних фракцій у водному та повітряному середовищі. Отже, з точки зору екобезпеки особливої уваги потребують ультра дисперсні фракції мінеральних фаз внаслідок їх підвищеної хімічної, адсорбційної та каталітичної активності у порівнянні із макро розмірними фракціями тих самих мінералів.

Для попередньої оцінки розподілу дисперсних породотворюючих мінералів були вибрані хвости двох рудозбагачувальних фабрик (РЗФ1 і РЗФ2), для яких проведено седиментаційний аналіз за стандартною методикою [9]. Маса вихідних проб становила 5 г. Результати дослідження представлені в Таблиці 2. Для порівняння наведено дані розподілу концентратів першої стадії збагачення. Аналіз даних свідчить про те, що для всіх стадій диспергування сировини осідання основної маси частинок відбувається впродовж 1 хв. При цьому маса частинок мінеральних фаз осаджених за 1 хв збільшується від I до III стадії сепарації. Водночас,

за 11 хв у складі пульпи залишається 0,01-0,02 г дисперсної фази, що відповідає 0,2-0,4 % загальної маси проби. Показово, що осідання частинок концентрату I стадії проходить впродовж 10-20 секунд і закінчується до першої хвилини, а в концентраті II і III стадій ультра дисперсна фаза практично відсутня. Розрахунок еквівалентного радіусу (EP) частинок мінералів зведено в Таблицю 3. Згідно отриманих даних, за перші 20 с проходить осадження частинок з еквівалентними радіусами від 24 до 28 мкм, вміст яких у складі пульпи варіює для зразків РЗФ 1 від 85% (I стадія) до 35% (III стадія), а для зразків РЗФ 2 від 64% (I стадія) до 18% (III стадія). За 1 хв осаджуються частинки з EP 14-16 мкм вміст яких від I до III стадії збільшується, відповідно, від 13 до 56 % (РЗФ 1) та від 34 до 48 % (РЗФ 2). Така тенденція зберігається для частинок з EP 8-9 мкм, які осідають за 3 хв, але їх масовий внесок значно нижчий, порівняно із частинками, осадженими впродовж 1-2 хв, і варіює від 1,2 до 8% (РЗФ 1) та досягає 24 % для зразка РЗФ 2. Максимальне осадження частинок з EP 5,8-6,7 мкм спостерігалось для зразка РЗФ 2 III стадії сепарації і становило 9,6%, а осідання частинок з EP 4,5-2,7 мкм для зразків обох РЗФ закінчувалось впродовж 30 хв.

Таблиця 2 – Масовий розподіл хвостів I-III стадій збагачення в процесі седиментації

Опис проби	Маса проби (г) після седиментації за визначений проміжок часу (хв)					
	< 1	1	3	6	11	30
<i>Рудозбагачувальна фабрика 1</i>						
Хвости I стадії	4,23	0,65	0,06	0,03	0,02	0,01
Хвости II стадії	3,01	1,81	0,12	0,02	0,01	<0,01
Хвости III стадії	1,76	2,80	0,40	0,02	0,01	<0,01
Концентрат I стадії	4,46	0,3	0,14	0,05	0,04	<0,01
<i>Рудозбагачувальна фабрика 2</i>						
Хвости I стадії	3,18	1,72	0,06	0,03	<0,01	-
Хвости II стадії	2,62	1,48	0,74	0,14	0,01	<0,01
Хвости III стадії	0,89	2,40	1,20	0,48	0,02	<0,01
Хвости загальні*	1,03	3,06	2,33	0,05	0,02	<0,01
Концентрат I стадії	4,59	0,25	0,13	~0,01	~0,01	<0,01

* – маса вихідної проби 6,5 г

Таблиця 3 – Розрахунок еквівалентних радіусів частинок мінеральних фаз, які входять до складу хвостів збагачення залізистих кварцитів

Час осідання частинок, с	Еквівалентні радіуси частинок мінеральних фаз, мкм			
	Кварц	Хлорит, біотит	Актиноліт, куммінгтоніт	Мусковіт
20	27,1	28,4	24,6	26,1
60	15,6	16,4	14,2	15,1
180	9,0	9,5	8,2	8,7
360	6,4	6,7	5,8	6,2
660	4,7	4,9	4,3	4,5
1800	2,8	3,0	2,6	2,7

На Рис. 3 показано морфологію мінеральних фаз хвостів III стадії збагачення, осадження яких проходило протягом 1-30 хв. В цілому, СЕМ зображення дають уяву про кінетику осадження частинок, а розміри частинок не суперечать даним розрахунку еквівалентних радіусів (Таблиця 3). Водночас, для отримання гомогенних мінеральних фаз необхідно проводити перечищення продуктів седиментації.

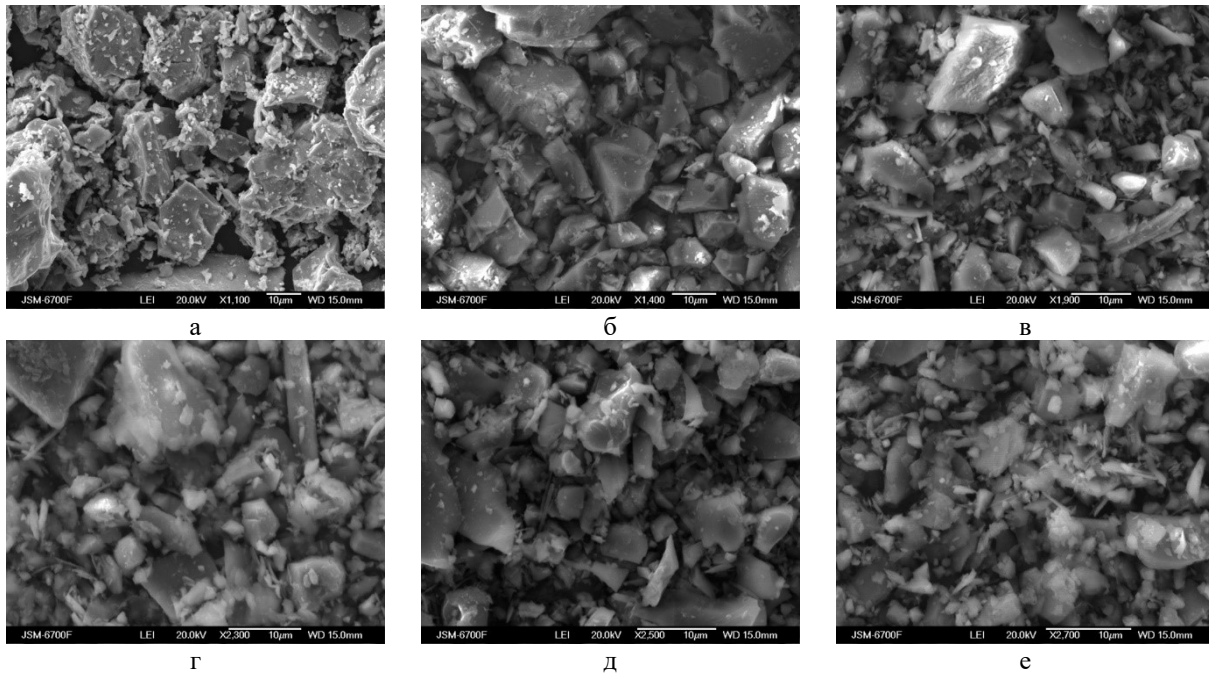


Рис. 3 – Морфологія хвостів III стадії: а – вихідна проба; продукти седиментації за проміжок часу, хв: б – 1; в – 3; г – 6; д – 11; е – 30.

Слід зазначити, що дослідження фазового складу хвостів методом рентгенофазового аналізу ускладнено домінуванням головної мінеральної фази – кварцу, інтенсивність рефлексів якого значно перебільшує інтенсивності рефлексів інших мінералів, що не дає змоги їх ідентифікувати. Тому для визначення вмісту другорядних мінералів доцільно проводити гідравлічну класифікацію, принцип якої дає змогу розділити частинки мінеральних фаз за щільністю та розміром за рахунок різниці швидкостей падіння мінеральних зерен у висхідному потоці води [10]. Апарат складається з чотирьох камер прямокутного перерізу, які з'єднуються між собою вузькими каналами. Вода, що надходить в камеру знизу, створює висхідний потік. Площі перерізів камер мають співвідношення 1:4 і 16:64. Режим сепарації ґрунтується на виборі крупності граничного зерна, яке мало бути видалено у злив згідно з розрахунком швидкості його падіння у воді за формулою Стокса [9] та необхідної витрати води в апараті (50 мл/хв). Щільність мінералів, які входять до складу хвостів становить, г/см^3 : біотит 2,5-3,0 < хлорит 2,5-3,3 < кварц 2,65 < мусковіт 2,77-2,88 < актиноліт 3,0-3,1 < куммінгтоніт 3,1-3,8 [11]. Водночас, розмір і маса частинок мінеральних фаз може різнитися, тому сепарацію доцільно проводити в два етапи: на першому – в камерах будуть осідати частинки різного розміру, але однакової маси; на другому – при повторному розділенні продуктів кожної з камер, будуть виділятися частинки та/або агрегати одного розміру.

Для прикладу наведено результати сепарації хвостів III стадії (Рис. 4). На дифрактограмі вихідного зразка (Рис. 4а) наявні рефлекси кварцу, актиноліту, куммінгтоніту і мусковіту (JCPDS file No 07-0032). Після проведення сепарації в камері I (Рис. 4б) осіли великі частинки кварцу (Qz). В камері III (Рис. 4в) наявні актиноліт (Act) і мусковіт (Mu), а в камері IV (Рис. 4г) – куммінгтоніт (Cum) і біотит (Bt) з домішкою хлориту (JCPDS file No 02-0028). Порівняння щільності мінералів свідчить про те, що розмір частинок куммінгтоніту найменший, а розподіл мусковіту, біотиту і хлориту в камерах III і IV відповідає очікуваному.

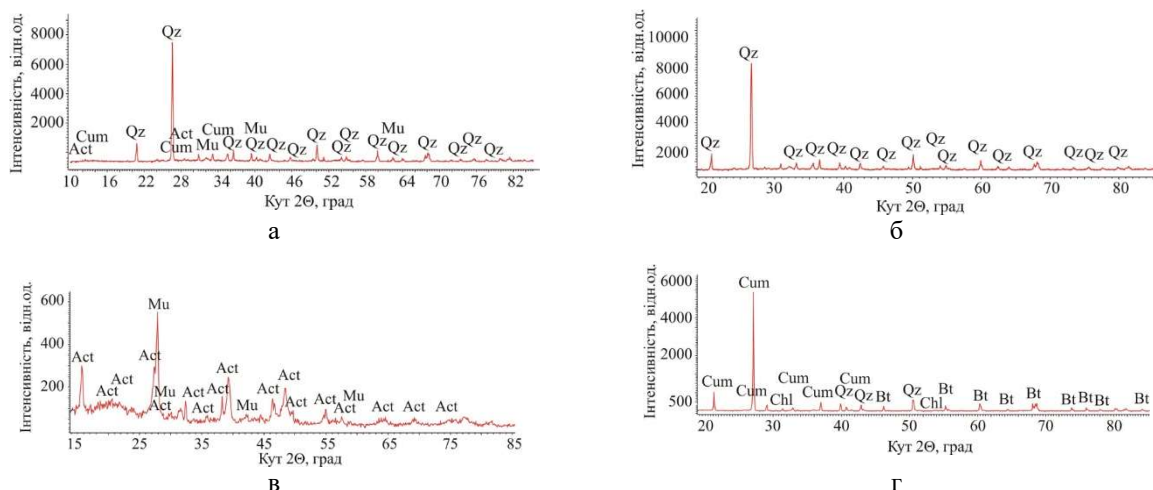


Рис. 4 – Дифрактограми продуктів гідралічної класифікації хвостів III стадії:
а – вихідний зразок; осадни камер: б – I; в – III; г – IV.

4. Хімічний аналіз продуктів диспергування магнетитових кварцитів

За даними хімічного аналізу (Таблиця 3), де 1 – вихідна проба, 2 – промпродукт IV стадії, 3 – хвости, розподіл вмісту головних компонентів свідчить про те, що у порівнянні із вихідною пробою (1) в хвостах (3) зростає вміст Si, Ca і Na. Водночас, незначний відсоток усіх головних компонентів (крім заліза) визначено в складі магнітного промпродукту IV стадії, які теж можуть втрачатися при подальшій переробці концентрату. Вірогідним джерелом сірки в промпродукті (2) може бути домішка сульфідних мінералів. Серед інших елементів (Таблиця 4) у хвостах (3) в чотири рази збільшується вміст цинку, а в концентраті (3) – вдвічі зростає концентрація нікелю і незначною мірою цинку, що може бути результатом поступового корозійного руйнування металічних (сталевих) деталей обладнання рудозбагачувальних фабрик [12]. Звертає на себе увагу збільшення в концентраті вмісту екологічно небезпечних елементів – As, Nb, Th, U, в той час, як концентрації інших елементів залишаються сталими на всіх стадіях переробки сировини.

Таблиця 3 – Вміст головних компонентів (мас.%) із значенням вище LOI

№ зразка	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ *	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	S	Cl	LOI	сум.
1	54,265	0,071	2,407	34,749	0,091	2,246	1,510	0,137	0,326	0,172	0,137	0,018	3,851	100
2	3,014	0,039	0,253	95,101	0,028	0,076	0,063	0,199	0,012	0,014	0,190	0,022	0,955	100
3	75,853	0,048	1,507	14,823	0,082	2,124	1,668	0,200	0,282	0,158	0,144	0,029	3,051	100

Fe₂O₃* – сумарний вміст феруму в перерахунку на Fe₂O₃

Таблиця 4 – Вміст інших елементів, г/т

№ зразка	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Pb	Th	U	сум (ppm)	сум (мас.%)
1	72	<15	51	<10	<5	<5	<5	14	11	10	13	<5	<5	<5	18	16	205	0,020
2	133	<15	57	10	9	<5	<5	9	<5	<5	8	7	<5	<5	52	34	318	0,032
3	44	<15	206	<10	<5	<5	<5	8	11	9	9	<5	<5	5	5	<5	296	0,030

Висновки

1. За даними РФА, в процесі переробки залізистих кварцитів у складі продуктів мокрої магнітної сепарації відбувається накопичення магнетиту та його дрібних зростків з кварцом. При цьому є вірогідним руйнування м'яких другорядних мінералів з виносом продуктів деструкції, в той час як у складі хвостів головним мінералом залишається кварц. Термогравіметричні дослідження свідчать про окиснення магнетиту в діапазоні температур 250-370 °С та подальший перебіг поліморфних фазових перетворень магеміту на гематит. Низькотемпературний альфа-кварц при нагріванні переходить в високотемпературну бета форму (564-568 °С), а далі – в бета кристобаліт (970 °С).

2. Седиментаційний аналіз хвостів дав змогу оцінити розподіл частинок мінеральних фаз за розміром і масою. Зокрема, за 20 с проходить осадження понад 50 % частинок розміром 24-28 мкм, за 3 хв осідають частинки розміром 8-9 мкм, а за 30 хв – 4,5-2,7 мкм, маса останніх не перебільшує 0,4% від маси вихідної проби. Розмір частинок, які осідали за 1-30 хв, за даними СЕМ не суперечить розрахунку еквівалентних радіусів. Гідравлічна класифікація дала змогу відокремити частинки кварцу в першій і другій камерах сепаратора, мусковіт і актиноліт – в третій камері, а біотит, куммінгтоніт і хлорит – в четвертій.

3. Аналіз хімічного складу магнетитових кварцитів та продуктів збагачення свідчить про видалення із складу вихідної руди ряду елементів – Fe, Ti, Al, Mn, Mg, K та P, які, потенційно, можуть надходити в навколишнє середовище. В хвостах зростає вміст Si, Ca, Na, що теж може складати загрозу довкіллю.

4. Аналіз хімічного складу продуктів магнітної сепарації свідчить про накопичення в складі кінцевого концентрату токсично-небезпечних елементів – Ni, As, Nb, Th, U.

Перспективи подальших досліджень. Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення хімічного та фазового складу мікро- та нанорозмірних частинок мінеральних фаз, які утворюються в процесі диспергування залістистих кварцитів Криворізького залізорудного басейна, та можуть розповсюджуватися в довкіллі при перенесенні у водному та повітряному середовищі.

Список використаної літератури

1. О.В. Булах, О.О. Булах (2016) Пошук рішень з підвищення ефективності збагачення окислених руд Кривбасу Гірничий вісник, вип. 101, с. 174-178
2. Глембоцкий В. А. Флотация железных руд / В. А. Глембоцкий, Г. А. Бехтле. – М. : Недра, 1964. – 224 с.
3. Liono A., Volobaiev I.I., Lavrynenko O.M., Volobayev I.V., Ulberg Z.R. Beneficiation of the disperse brown iron ore by bioflocculation // Proceedings of 14th International Mineral Processing Symposium – Kuşadası, Turkey, 2014. – p. 807-816.
4. Лавриненко О.М. Процеси фазоутворення в системі гальваноконтактів залізо (Ст3) – вуглець (кокс) у водному середовищі // К.: (монографія) <https://doi.org/10.15407/materials.kiev.2020>.
5. Екологічна геологія: підручник. / За ред. д.г.-м.н. М.М.Корженева – Київ: ВПЦ „Київський університет”. – 2005. – 257 с.
6. Pirogov, V.I., Porotov, G.S., Kholoshin, I.V., Tarasenko, V.N. (1988), Technological mineralogy of iron ores. L.: Nauka, 304 p.
7. Губин Г.В., Ткач В.В., Губин Г.Г. Электрокинетические явления и дислокационный механизм разрушения руд при измельчении / Губин Г.В., Ткач В.В., Губин Г.Г. // Разработка рудных месторождений : научнотехн. сб. – Кривой Рог. – 2000. – Вып. 72. – С. 57–61.
8. Кляровский и др., 1965 Klyarovskij V.M., Gusev G.M., Arhipenko D.K. et. al. (1965), Experience in modeling the weathering process of mica. Quantitative analysis of minerals and rocks by physical methods. Novosibirsk, 63-74.
9. Щукин Е. А. Коллоидная химия / Е. А. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – [3-е изд.]. – М. : Высшая школа, 2004. – 445 с.
10. Толстой М.И., Гожики А.П., Рева М.В., Степанюк В.П., Сухорада А.В. Основы геофизики. – К.: Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2006. – 446 с.
11. Павлишин В.І., Довгий С.О. Мінералогія. Підручник. Київ, КНТ, 2008. 536 с.
12. Waseda Y. Characterization of corrosion products on steel surfaces / Y. Waseda, Sh. Suzuki. – Springer, 2006. – 297 p.

Olena Lavrynenko, Victor Yatsenko, Ivan Yatsenko, Boris Shabalin

POTENTIAL IMPACT OF DISPERSION PRODUCTS OF MAGNETITE QUARTZITES ON THE ENVIRONMENT

Using XRF, TG-DTA, chemical and sedimentation analysis of the products of processing of magnetite quartzites from the N Ore Processing Plant of Krivorozhnye, changes in the phase and chemical composition of samples of four stages of magnetic separation and tailings were traced compared to a sample of the raw ore, and the potential impact of the dispersion process on the environment was revealed. Thermogravimetric studies indicate phase transformations of magnetite to maghemite (250-340 ° C), polymorphic transformations of iron oxides and destruction of rock-forming minerals (430-480 ° C), conversion of alpha quartz to beta-form (564-568 ° C), dehydroxylation of iron and magnesium oxyhydroxides (385 ° C), conversion of beta-quartz to beta-cristobalite (970 ° C). In the process of

enrichment, there is an increase in the loss of mass of the samples, which is %: 0.06 (I); 1.46 (II); 1.9 (III), and 2.6 (IV). According to X-ray diffraction, the main ore mineral is magnetite, the rock-forming mineral is quartz. Among the secondary minerals are sulfides, cummingtonite, actinolite, and others. It is shown that at the first stage of enrichment all primary and secondary minerals are present in the samples, at the 2nd stage sulfides disappear from the sample, at the 3rd stage secondary minerals disappear, and at the 4th stage quartz remains in the sample and it forms aggregates with magnetite. The parameter of the crystal lattice of magnetite varies between 8.397-8.403 nm, its coherent scattering region (CSR) is 31.4-35.6 nm. It is found that in the course of ore grinding the destruction of secondary minerals takes place with the removal of destruction products, as evidenced by the occurrence of disperse quartz in the tailings. According to sedimentation analysis data, in the first 20 seconds, more than half of the particles with a size of 24-28 μm were deposited from the pulp, after 3 minutes, particles with a size of 8-9 μm settled, after 6 minutes - particles with a size of 6-7 μm . Within 30 minutes, almost complete precipitation of particles with sizes of 4.5-2.7 μm was observed. Hydraulic classification of the tailings showed the deposition of mainly quartz particles in the first and second chambers of the separator, actinolite and muscovite particles were separated in the third chamber, and cummingtonite, biotite and chlorite in the fourth chamber. Analysis of the chemical composition of the dispersion products indicates that Si, Ca, and Na accumulate in the tailings, whereas Ti is removed, and could potentially enter the environment. It is shown that the tailings and separation products increase the content of Zn, and the tailings accumulate environmentally hazardous As, and Nb. At the same time, the concentrations of other elements remain stable at all stages of processing.

Keywords: magnetite quartzites, ore beneficiation, dispergation, wet magnetic separation, sedimentation, mineral degradation, and environmental safety

References

1. Bulach F.V., Bulach O.A. (2016), Improving the enrichment efficiency of oxidized ores of Kryvbas, Mining Journal of Kryvyi Rih National University, 101: 174-178. URL: <http://iomining.in.ua/en/homeen/journal/101en/#101>
2. Glembockij V. A., Bekhtle G. A. (1964), Iron ore flotation. M.: Nedra, 224 p.
3. Liono A., Volobaiev I.I., Lavrynenko O.M., Volobayev I.V., Ulberg Z.R. Beneficiation of the disperse brown iron ore by bioflocculation // Proceedings of 14th International Mineral Processing Symposium – Kuşadası, Turkey, 2014. – p. 807-816.
4. Lavrynenko Olena. (2019), The phase formation processes into a short-circuited galvanic couple iron (St3)-carbon (coke) system in water medium Kyiv «KIM». – 300 p. Monograph; <https://doi.org/10.15407/materials.kiev.2020>
5. Ecological geology: a textbook (2005), Korzhnev M.M. (eds.). Kyiv: Kyiv University Press: 257 p.
6. Pirogov, B.I., Porotov, G.S., Kholoshin, I.V., Tarasenko, V.N. (1988), Technological mineralogy of iron ores. L.: Nauka, 304 p.
7. Gubin G. V., Tkach V. V., Gubin G. G. (2000), Electrokinetic Phenomena and Dislocation Mechanism of Ores Destruction during Grinding, Razrabotka rudnyh mestorozhdenij: Nauchno-tekhnich.sborn., 72: Kryvyi Rih: 57-61.
8. Klyarovskij V.M., Gusev G.M., Arhipenko D.K. et. al. (1965), Experience in modeling the weathering process of mica. Quantitative analysis of minerals and rocks by physical methods. Novosibirsk, 63-74.
9. Shukin E. A. Kolloidnaya himiya / E. A. Shukin, A. V. Pertcov, E. A. Amelina. – [3-e izd.]. – M.: Vysshaya shkola, 2004. – 445 p.
10. Tolstoi M.I., Hozhyk A.P., Reva M.V., Stepaniuk V.P., Sukhorada A.V. Osnovy heofizyky. – K.: Vydavnycho-polihrafichnyi tsentr «Kyivskiy universytet», 2006. – 446 s.
11. Pavlyshyn V., Dovgyi S. Mineralogy. – K.:KNT, 2008.-536 p.
12. Waseda Y. Characterization of corrosion products on steel surfaces / Y. Waseda, Sh. Suzuki. – Springer, 2006. – 297 p.