

Применение рентгеноабсорбционного метода оценки разделения первичной бедной вольфрамовой руды с молибденом

ВВЕДЕНИЕ

Вольфрам – серебристо-белый металл плотностью 19,3 г/см³ и обладает самой высокой тугоплавкостью. Вольфрам по распространенности в земной коре занимает 28-е место (кларк (1–1,3)·10–4 % (по массе)). Вольфрам входит в состав 22 минералов, однако промышленное значение имеют только минералы группы вольфрамита и шеелита. Подавляющее большинство месторождений вольфрама представлено комплексными рудами. В рудах отдельных месторождений в качестве попутных компонентов являются: молибден, висмут, сера пиритная, золото, серебро, скандий, тантал, ниобий и бериллий, представленные как самостоятельными минералами, так и в виде изоморфных примесей в вольфрамовых минералах. Основными вредными примесями являются пирит, пирротин, арсенопирит, апатит, барит.

Мировые запасы вольфрама, заключенные в недрах девяти стран, оцениваются в 3,3 млн т WO₃; ресурсы, оцененные в недрах 29 стран, составляют 23,4 млн т WO₃ (рис. 1). Производство вольфрама в концентратах осуществляется в 20 странах.

Страна	Запасы, категория	Запасы, тыс. т WO ₃	Доля в мировых запасах, % (место в мире)	Производство в 2021 г., тыс. т WO ₃	Доля в мировом производстве, % (место в мире)
Китай	<i>Reserves</i>	2249 ^{1*}	68 (1)	85 ⁴	78 (1)
Вьетнам	<i>Proved+Probable Reserves</i>	83,3 ²	2,5 (4)	13,6 ²	12,5 (2)
Россия	Запасы категорий A+B+C ₁ +C ₂ **	504,4 ³	15 (2)	2,7 ³	2,5 (3)
...	...	...	...	...	...
Казахстан	Запасы категорий A+B+C ₁	1939,6 ^{2***}	—	—	—
Прочие	<i>Reserves</i>	483 ²	14,5	7,7 ⁴	7
Мир	Запасы	3319,7	100	109	100

Рисунок 1 – Запасы вольфрама и объемы его производства в концентратах в мире¹

Безусловным лидером мировой вольфрамовой промышленности является Китай, обеспечивающий не менее 75–80% мирового производства. Во Вьетнаме, занимающем второе место в мировом рейтинге, производство сосредоточено на крупнейшем в мире вольфрамовом руднике, эксплуатирующем скарновое вольфрам-полиметаллическое

¹ Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2021 году»

месторождение Нуйфао (Nui Phao) бедных (среднее содержание WO_3 0,21%) шеелитовых руд. Вольфрамовые концентраты также производятся в Боливии, Руанде, Австрии, Испании, Португалии, Северной Корее, Бразилии и ряде других стран. В перспективе в число крупных производителей могут войти Канада и Казахстан, располагающие крупными сырьевыми базами, включающими гигантские по запасам объекты вольфрам-порфирирового типа.

Россия располагает одной из крупнейших в мире сырьевых баз вольфрама и занимает третье место в мире по объемам его добычи. При этом по объемам производства вольфрамовой товарно-сырьевой продукции она отстает от мирового лидера примерно в 31 раз.

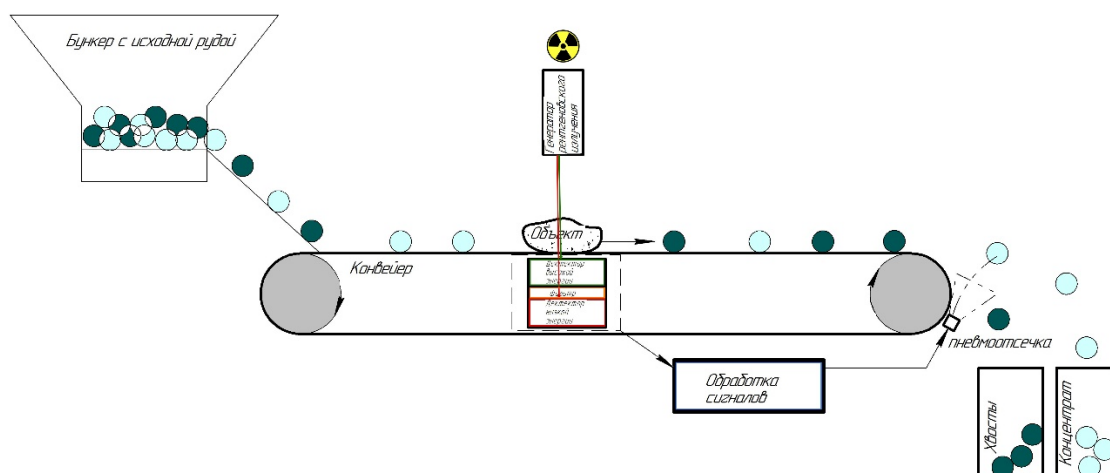
Особенностью вещественного состава вольфрамовых руд является разнообразие минералов вольфрама (шеелит, вольфрамит, гюбнерит, тунгстит, молибдошеелит и др.), а также жильных и породообразующих минералов, обладающих близкими по плотности или по флотационной активности свойствами с минералами вольфрама. Совместное присутствие в рудах вольфрама в нескольких минеральных формах приводит к усложнению схем обогащения и влияет на его извлечение.

Таким образом, предварительное обогащение вольфрамовых руд методом рентгеноабсорбционной сепарации позволяет получить выход хвостов свыше 50% от исходной руды с содержанием до 0,034% WO_3 в зависимости от класса крупности и акцессорных минералов.

МЕТОДЫ И ПРИНЦИПЫ

Поиск эффективных методов рентабельного обогащения минерального сырья на разных этапах является важной стратегической задачей развития горно-обогатительных предприятий. Особое место среди методов, используемых для предварительного разделения руды на хвосты и концентраты, получили рентгеноабсорбционные, которые с высокой долей эффективности используют рентгеноабсорбционную сепарацию или метод рентгеновской трансмиссии X-Ray Transmission (XRT).

Рентгеноабсорбионный метод не требует особой подготовки исходного сырья в виде операций промывки и очистки поверхности кусков, является проникающим и позволяет распознавать в куске руды скрытую минерализацию.



Общий принцип работы рентгеноабсорбционного сепаратора

В общем виде, принцип работы рентгеноабсорбционного метода можно представить следующим образом: чем выше атомный номер химических элементов и коэффициент линейного поглощения минерального компонента, входящих в состав минералов и горных пород, тем меньшее количество рентгеновских лучей пройдет сквозь данный материал, что позволяет идентифицировать по средством ПМО АСУ сепаратора искомый компонент и рассчитать его площадь. Величина ослабления интенсивности рентгеновского излучения материалом зависит также от толщины куска и энергии квантов рентгеновского излучения.

Принцип рентгеноабсорбционного анализа состоит в том, что регистрируется прошедшее через куски минералов и горных пород рентгеновское излучение сцинтилляционным двух энергетическим детектором. Детектор преобразует полученную энергию в импульсы тока, которые усиливаются и записываются регистрационной системой. Полученные результаты обрабатываются программным обеспечением автоматизированной системы управления по специальному алгоритму, разработанному в ИЦ «Буревестник» и сопоставляются со значениями заданного порога разделения, после чего проводится анализ и расчет отношения площади полезного компонента к общей площади куска руды. В исследовании искомыми компонентами приняты: шеелит и вольфрамит.

ИССЛЕДОВАНИЕ

ИЦ «Буревестник» провел работы по оценке обогатимости технологических проб первичных вольфрамовых руд с молибденом от класса крупности -50+25 мм штокверкового месторождения, с расчетным содержанием WO_3 – 0,18%, рентгеноабсорбционным методом сепарации.



а

б

Рисунок 2 – технологические пробы вольфрамовой руды штокверкового месторождения:

а – образец первичных вольфрамовых руд с молибденом; б – проба

Материал пробы: граниты, альбитизированные и грейзенизированные граниты, контактово измененные вмещающие породы с кварцево-полевошпатовыми метасоматитами апикальных частей гранитных массивов, сопровождаемые минералами грейзенового парагенезиса (кварц, слюда, топаз, флюорит, турмалин), с примесями пирита, пирротина, арсенопирита, апатита, барита.

Для оценки обогатимости вольфрамовых руд методами радиометрической сепарации проведено изучение: геолого-минералогических особенностей (визуальный анализ в видимом и УФ – диапазонах оптического излучения), элементного и вещественного и состава (рентгенофлуоресцентный и рентгенодифракционный анализ), неравномерности кусков по содержанию основных и попутных компонентов (рентгеноабсорбционный анализ) и их корреляционных связей (статический анализ). Полученные данные позволили установить принципиальную возможность применения метода рентгеноабсорбционной сепарации для предварительного обогащения вольфрамовых руд, оценить эффективность выбранного признака разделения и рассчитать предельные технологические показатели разделения по содержанию WO_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На первом этапе исследования были сформированы представительные выборки по 100 образцов из 10 проб для изучения контрастности и обогатимости методом рентгеноабсорбционной сепарации. Отбор кусков каждой пробы производился случайным способом, который определяет представительность выборки. Для каждого куска проведена нумерация и взвешивание, выполнен визуальный анализ в видимом и ультрафиолетовом диапазоне оптического излучения для оценки характера, интенсивности и вкрапленностей минералов (рис. 3). Для оценки возможности предварительного обогащения исследуемой

выборки с разделением кусков вольфрамовой руды методом рентгеноабсорбционной сепарации проведен сравнительный анализ шеелита, вольфрамита, акцессорных минералов, пустой породы (скрытокристаллический агрегат зеленовато-серого цвета).

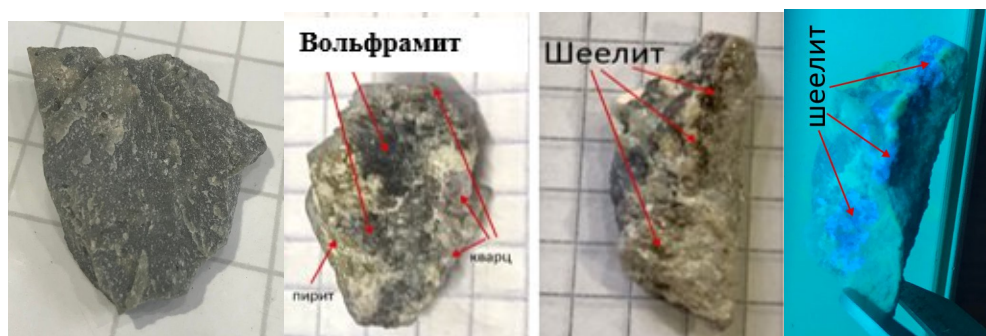


Рисунок 3 – Образцы вольфрамовой руды (слева направо: вмещающая порода; вольфрамит; шеелит; люминесценция шеелита)

На втором этапе проведен теоретический и экспериментальный анализ методом рентгеноабсорбции (рис. 4) для оценки характера, степени интенсивности поглощения рентгеновского излучения минеральными компонентами в каждом куске руды: шеелита, вольфрамита, пирита, арсенопирита и пустой породы.

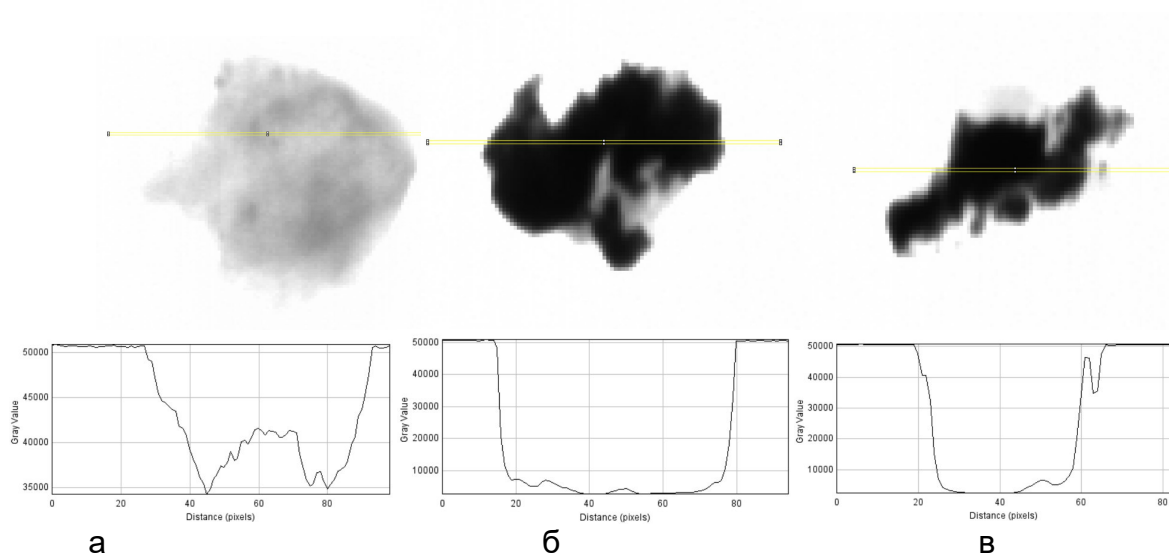
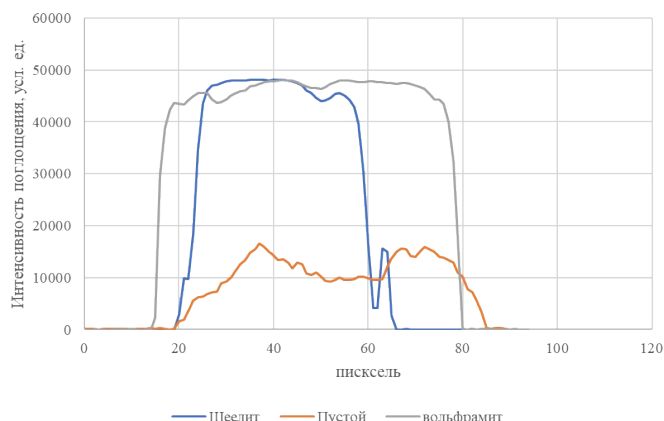


Рисунок 4 – Результаты рентгеноабсорбционного анализа вольфрамовой руды (а – вмещающая порода; б – вольфрамит; в – шеелит)

Проведен расчет показателя контрастности образцов вольфрамовой руды как отношение интенсивности поглощения полезного продукта ($I_{пн}$) к интенсивности поглощения вмещающей породы ($I_{п}$) и пустой ленте (I_0), результаты представлены на рисунке 5, которые подтвердили положение, что интенсивность рентгеноабсорбции шеелита и вольфрамита являются высококонтрастными по отношению к акцессорным минеральным включениям и вмещающей породе.



Образцы	Контрастность			
	$K_{л/л}$	$K'_{л/л}$	$K_{nn/n}$	$K'_{nn/n}$
Вмещающая порода	1,49	0,33	-	-
Шеелит	1,05	0,05	2,90	0,07
Вольфрамит	1,06	0,06	2,89	0,08

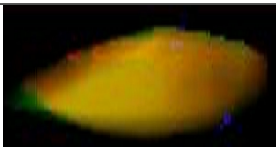
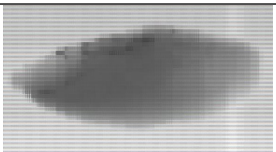
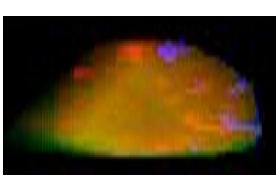
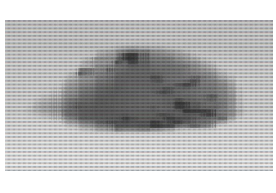
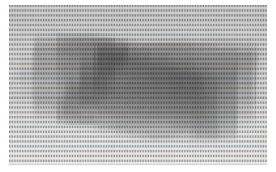
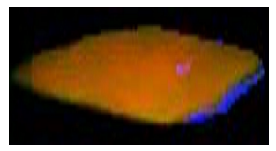
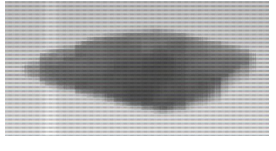
а

б

Рисунок 3 – Рентгеноабсорбционная контрастность вольфрамовой руды:

а – сравнительные графики интенсивности (I); б – значения контрастности

Таблица 1 – Фото и рентгенографическое изображение, полученных рентгеноабсорбционным методом, образцов вольфрамовой руды штокверкового месторождения и значения параметра признаков разделения

№ обр	Фото образцов	Рентгенографические изображения включений	Рентгенографические изображения образцов	MD ₁
1-21				0,6
1-82				6,7
1-46				15,9
1-49				38,8

На следующем этапе исследований был проведен рентгенодифракционный анализ образцов проб вольфрамовой руды, на дифрактометрах ДРОН-8 и Колибри, производства ИЦ “Буревестник”, по результатам которого выявлено как высокое содержание шеелита в составе образцов, которые прежде были условно обозначены концентратом, так и низкое в образцах, предварительно отнесенных к хвостам.

При рентгенодифракционном анализе образцов руды вольфрамит выделен не был. Для того, чтобы проверить, входит ли он в состав аморфной массы руды, составляющей по данным рентгенодифракционного анализа от 13% до 21%, дополнительно был проведен рентгенофлуоресцентный анализ с пробоподготовкой, выполненных на энергодисперсионном спектрометранализаторе БРА-135 зав.№1, производства АО «ИЦ «Буревестник», вольфрам (W) выявлен во всех образцах вольфрамовой руды, что косвенно подтверждает предположение о нахождении вольфрамсодержащих минералов в аморфной массе куска руды.

Выполнение рентгенофлуоресцентного анализа образцов проб позволило выявить в руде химические элементы и минералы с высокой рентгеноплотностью, которые оказывают значительное влияние при рентгеноабсорбционном анализе: молибден (Mo), сульфиды и окислы ассоциаций – пирит (FeS_2), марказит (FeS_2), галенит (PbS), асенопирит (FeAsS), борнит (Cu_5FeS_4), халькозин (Cu_2S), сульфосоли ассоциации Pb-Bi, которые преобладают на месторождении и пространственно тяготеют к участкам руд с халькопиритом (CuFeS_2) и пирротинном (Fe_7S_8), с примесью Co, Ni, Cu, Pt, цинк (Zn), хром (Cr), олово (Sn), тантал (Ta_2O_5), родий (Rh), марганец (Mn), осмий (Os), входящие в состав полиметаллических руд других металлов, и рассеянные элементы – ванадий (V).

На следующем этапе исследований был проведен анализ в аттестованной лаборатории по методике определения редкоземельных и следовых элементов сплавлением с боратами перед кислотным растворением и последующим ИСП-МС определением. По результатам химического анализа было установлено низкое содержание WO_3 (менее 0,1%) в 86% от общей выборки исследуемой вольфрамовой руды, характеризующие ее как убогую, с 5% богатых образцов (1–2,5% WO_3), 6% – рядовых (0,3–1% WO_3), 3% – бедных (0,15–0,3% WO_3).

Далее проведен анализ обогатимости, фракционный анализ по содержанию основного компонента – WO_3 , и по установленному признаку разделения – MD.

Фракционирование выборки по содержанию WO_3 показало потенциальную возможность получения 85,5 % отвальных хвостов, содержащих 145,3 г/т триоксида вольфрама при потерях с ними 9,7 % WO_3 . При этом концентрат содержит 7960,7 г/т триоксида вольфрама, он обогащен в 6,2 раза по сравнению с исходной выборкой. Выборка особоконтрастна по содержанию WO_3 , значение показателя контрастности составило 1,52.

Выбор оптимальной границы разделения методами рентгеноабсорбционной сепарации производился на практике показывающей, что экономически эффективно выделение хвостов с потерями с ними не более 10 % ценного компонента. Этот критерий в дальнейшем использовался для выбора оптимального порогового значения параметра признака разделения MD.

Принимая во внимание то, что по результатам химического анализа вольфрамовая руда является убогой, а предельные технологические показатели разделения по хвостам достаточны для их выделения, проведен расчет предельных технологических показателей разделения вольфрамовой руды рентгеноабсорбционным методом сепарации. Сводные технологические показатели разделения выборки с применением выбранного признака разделения представлены в таблице.

Таблица – Сводные технологические показатели разделения для изучаемых выборок.

Тип руды	Продукт	Выход, %	Сод. WO ₃ , г/т	Извл. WO ₃ %	Признак
Общая выборка	Концентрат	9,05	3791,5	90,27	WO₃
	Хвосты	90,95	40,69	9,73	
Проба (мешок) № 1 (ящ. 1)	Концентрат	34,78	3795,82	95,11	MD ₁
	Хвосты	65,22	104,02	4,89	
Проба (мешок) № 2 (ящ. 1)	Концентрат	90,75	137,68	90,9	MD ₁
	Хвосты	9,25	135,16	9,1	
Проба (мешок) № 3 (ящ. 2)	Концентрат	93,48	3,67	99,81	MD ₁
	Хвосты	6,52	0,1	0,19	
Проба (мешок) № 4 (ящ. 2)	Концентрат	94,60	108,10	96,94	MD ₁
	Хвосты	5,40	59,75	3,06	
Проба (мешок) № 5 (ящ. 3)	Концентрат	97,13	139,00	99,61	MD ₁
	Хвосты	2,87	18,20	0,39	
Проба (мешок) № 6 (ящ. 4)	Концентрат	90,29	15,97	98,91	MD ₁
	Хвосты	9,71	1,64	1,09	
Проба (мешок) № 7 (ящ. 5)	Концентрат	96,62	84,14	99,35	MD ₁
	Хвосты	3,38	15,63	0,65	
Проба (мешок) № 8 (ящ. 5)	Концентрат	92,61	13,73	99,67	MD ₁
	Хвосты	7,39	0,57	0,33	
Проба (мешок) № 9 (ящ. 6)	Концентрат	95,86	486,03	99,68	MD ₁
	Хвосты	4,14	35,68	0,32	
Проба (мешок) № 10 (ящ. 6)	Концентрат	91,15	186,37	99,13	MD ₁
	Хвосты	8,85	16,92	0,87	
	Исходная руда	100	1276,7	100	

ВЫВОДЫ

Объектом исследования являлась выборка в количестве 100 образцов, отобранных от технологической пробы вольфрамовых руд штокверкового месторождения. Технологическая проба представлена 1000 кусков класса крупности -50+25 мм.

Материал пробы: граниты, альбитизированные и грейзенизированные граниты, контактово-измененные вмещающие породы с кварцево-полевошпатовыми метасоматитами апикальных частей гранитных массивов, сопровождаемые минералами грейзенового

парагенезиса (кварц, слюда, топаз, флюорит, турмалин), с примесями пирита, пирротина, арсенопирита, апатита, барита.

Установлено что выборка вольфрамовой руды штокверкового особоконтрастна по содержанию WO_3 , значение показателя контрастности составило 1,52.

Результаты химического анализа установили низкое содержание WO_3 (менее 0,1%) в 86% от общей выборки исследуемой вольфрамовой руды, характеризующие ее как убогую, с 5% богатых образцов (1– 2,5% WO_3), 6%– рядовых (0,3–1% WO_3), 3% – бедных (0,15–0,3% WO_3).

Фракционирование выборки по содержанию WO_3 показало потенциальную возможность получения 85,5 % отвальных хвостов, содержащих 145,3 г/т триоксида вольфрама при потерях с ними 9,7 % WO_3 . При этом концентрат содержит 7960,7 г/т триоксида вольфрама.

Проанализирована возможность обогащения вольфрамовой руды рентгеноабсорбционным методом с применением разработанного признака разделения – MD_1 .

Установлено, что технологические показатели сепарации вольфрамовой руды достаточны для их обогащения и показали потенциальную возможность получения 35,9% отвальных хвостов, содержащих 124,6 г/т WO_3 при потерях с ними 3,5% триоксида вольфрама. При этом концентрат содержит 1921 г/т WO_3 .

Выявлено, что в пробе №1 находился керн с наибольшим содержанием WO_3 , характерным минеральным составом для рудной жилы вольфрамовых месторождений с потенциальной возможностью получения концентрата с содержанием 3795,82 г/т WO_3 , извлечением 95,11%, выходом 34,78 %. Остальные пробы показали низкое содержание WO_3 , с характерным минеральным составом для вмещающих пород.

Установлено, что обогащение вольфрамовой руды рентгеноабсорбционным методом сепарации эффективен.

Таким образом, с учетом полученных результатов исследования вольфрамовых руд с молибденом от класса крупности -50+25 мм штокверкового месторождения, позволяет существенно увеличить показатели извлечения полезного компонента WO_3 на этапе предварительного обогащения рентгеноабсорбционным методом сепарации исходной руды за счет включения его в цепочку технологического процесса.