

УДК 541.123+549.517.2+549.621.7:622.78+553.494'311(470.5)

Горбатова Е.А.¹, Пирогов Б.И.¹, Колкова М.С.²,
Сысоев В.И.², Иоспа А.В.¹ (1 — ФГБУ «ВИМС»,
2 — ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова»)

ОДНОРОДНОСТЬ МИКРОАГРЕГАТОВ ПСЕВДО- БРУКИТ-ГЕМАТИТОВОГО СОСТАВА, ПРОЯВЛЯЮ- ЩАЯСЯ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ОБЖИГЕ ТИТАНО- МАГНЕТИТОВЫХ РУД МЕДВЕДЕВСКОГО МЕСТО- РОЖДЕНИЯ

*В настоящее время ведется переработка только железо-титановых руд с низким содержанием TiO_2 . Получение кондиционных продуктов в результате обогащения высокотитанистых руд на текущем этапе развития технологий обогащения затруднительно. Установлено, что процесс обжига титаномагнетитовых руд сопровождается перераспределением химических элементов и образованием новых более устойчивых фаз с последующим укрупнением зерен. Таким образом, происходит разделение титаносодержащих и железосодержащих минералов, что положительно скажется на их механическом разделении. **Ключевые слова:** термическая обработка, железо-титановые руды, титаномагнетит, ильменит, фазовая неоднородность, структурная неоднородность.*

Gorbatova E.A.¹, Pirogov B.I.¹, Kolkova M.S.², Sysoev V.I.²,
Iospa A.V.¹ (1 — VIMS, 2 — MSTU named after G.I. Nosov)
HETEROGENEITY OF PSEUDOBRUCITE-HEMATITE
MICROAGGREGATES OCCURRING DURING
OXIDATIVE ROASTING OF TITANIUM-MAGNETITE
ORES OF THE MEDVEDEVSKY DEPOSIT

*Currently, only low titanium iron ores are being processed. Obtaining conditioned products as a result of the beneficiation of high-titanium ores at the present stage of development of beneficiation technologies is difficult. The process of roasting of titanomagnetite ores is accompanied by a redistribution of chemical elements and the formation of new, more stable phases with their subsequent enlargement. Thus, the separation of titanium-containing and iron-containing minerals occurs, which may have positively influence to their mechanical separation process. **Keywords:** heat treatment, iron-titanium ores, titanomagnetite, ilmenite, phase heterogeneity, structural heterogeneity.*

Актуальность

Российская минерально-сырьевая база титана характеризуется большим разнообразием геолого-промышленных типов месторождений с доминированием коренных (97 % запасов диоксида титана). Большая часть запасов российских магматогенных месторо-

ждений в габброидах (18 % российских) представлена ильменит-титаномагнетитовыми рудами.

Несмотря на большие запасы железо-титановых руд, на современном этапе развития технологии и техники нет достаточного опыта экономически эффективного получения магнетитового концентрата и диоксида титана из титаномагнетита, что и определяет актуальность изучения минералого-технологических особенностей высокотитанистых руд с позиции их обогащения.

Современный опыт по минералого-технологическому изучению высокотитанистых титаномагнетитовых руд показывает, что обогащение возможно по сложным комбинированным схемам, включающим магнитные, флотационные и гравитационные методы с последующим получением титаномагнетитового и ильменитовых концентратов [3, 6, 8]. Металлургический передел титаномагнетитового концентрата на действующих комбинатах технологически и экономически нецелесообразен в связи с повышенным содержанием TiO_2 .

Сложный состав и структурная неоднородность минеральных агрегатов руд требует применения более прогрессивного подхода к их изучению, а в дальнейшем и к освоению [7]. Одним из перспективных направлений в переработке титаномагнетитового концентрата является его термическая обработка (обжиг). В современной практике металлургического передела применяется восстановительный обжиг [1, 4], где конечными продуктами восстановления являются металлургическое железо и комплексный оксид титана (Ti^{4+} , Ti^{3+} , Ti^{2+}) [11, 12].

Окислительным обжигом ильменит-титаномагнетитовых и титаномагнетитовых руд занималась целая плеяда ученых мира. Экспериментально установлен механизм окисления ильменита и титаномагнетита с образованием более устойчивых минеральных фаз гематита, псевдобрукита и рутила. Рассмотрен процесс гомогенизации рудных агрегатов в различном временном диапазоне и температурных режимах [10].

Выявлено, что при окислительном обжиге железо-титановых руд на фоне твердофазных превращений титаномагнетита в псевдобрукит и гематит наблюдается укрупнение зерен [10], что позволяет целенаправленно изменить характер раскрытия минералов в процессе дезинтеграции. Поэтому изучение процессов образования новых рудных минеральных фаз железа и титана в процессе окислительного обжига титаномагнетитовых концентратов является весьма актуальным.

Объект исследования

В качестве объекта исследования рассматривалась окисленная вкрапленная титаномагнетитовая руда Медведевского месторождения габбро-диабазовой формации.

Медведевское месторождение локализуется в одноименном габбровом массиве Кусинско-Копанского

комплекса габбровых интрузий, находящегося на западном склоне Южного Урала [9].

Массив сложен первичной ритмично-расслоенной серией пород. В лежачем боку залегают пироксениты и оливиновые лабрадор-битовнитовые габбро-нориты, в центральной части массива они сменяются безоливиновыми мезократовыми лабрадоровыми габбро-норитами. В висячем боку расположены лейкократовые андезиновые габбро-нориты. Все породы претерпели существенные изменения за счет процессов амфиболитизации и сосюритизации, что обусловило характер преобразования рудных минералов [9].

На месторождении выделены вкрапленные титаномагнетитовые, ильменит-титаномагнетитовые, ильменитовые и сплошные титаномагнетитовые руды с соответствующими им особенностями геохимической и металлогенической специализации, учитывающей специфику их рудоносности.

Вкрапленная титаномагнетитовая руда представляет собой среднезернистый меланократовый амфиболитизированный и сосюритизированный габбро-норит. Текстура руды — вкрапленная, участками наблюдается пятнистое сложение. Структура — сидеронитовая, интерстиционная, коррозионная, распад твердых растворов магнетит-ильменит и гематит-ильменит (рис. 1).

Изучаемые вкрапленные руды сложены в основном вторичными минералами — амфиболом, хлоритом, эпидотом, кварцем и гематитом. Среди первичных минералов присутствуют плагиоклаз, ильменит, магнетит и пирит.

Рудные минералы — магнетит и ильменит встречаются большей частью в виде минерального агрегата — титаномагнетита, являющегося продуктом распада твердого раствора «магнетит-ильменит» [5]. Титаномагнетит подвержен преобразованиям, что обуславливает его неоднородность как в структурном, так и в фазовом отношении (рис. 2), осложненную процессами гипогенной мартитизации — замещениями магнетита гематитом (рис. 1).

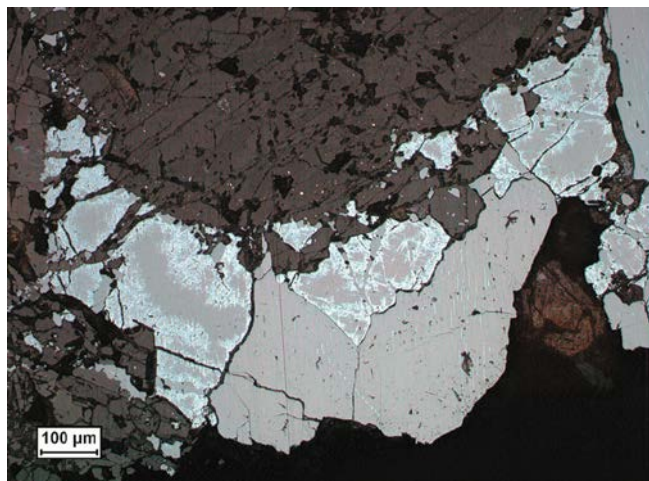


Рис. 1. Развитие гипогенной мартитизации с периферии микроагрегатов к центру и по направлениям отдельности с учетом микротектоники. Отраженный свет, николи параллельны

В рудах прослеживается эволюция структур титаномагнетита от первичной структуры распада твердого раствора магнетит-ильменит до продуктов собирательной перекристаллизации. Первичные структуры распада твердого раствора характеризуются наличием двух систем проявления ильменита-I в виде: 1) тонких пластин, иногда прерывистого характера, расположенных параллельно отдельности в октаэдре (111) магнетита-I; 2) каплевидных образований по направлению (100) гексаэдра (рис. 2а). Размер выделений ильменита до 3 мкм.

В результате собирательной перекристаллизации ильменита в минеральных агрегатах титаномагнетита происходит преобразование первичных структур, сопровождающееся очищением магнетита от примесных элементов — Ti, Mn с образованием более крупных выделений ильменита-II в виде укрупненных пластин и ксеноморфных блоков различного размера (рис. 2б).

Химический состав магнетита и ильменита из минеральных агрегатов титаномагнетита решетчатых (I) и укрупненных блоковых структур (II) приведен в табл. 1.

Деструкция (наличие трещиноватости и дефектности на разных уровнях организации минерального вещества) и химическая реакция (процессы диффузии, замещения, окисления) во вкрапленных титаномагнетитовых рудах создали благоприятные условия и резко инициировали природные процессы окисления микроагрегатов титаномагнетита, что привело к

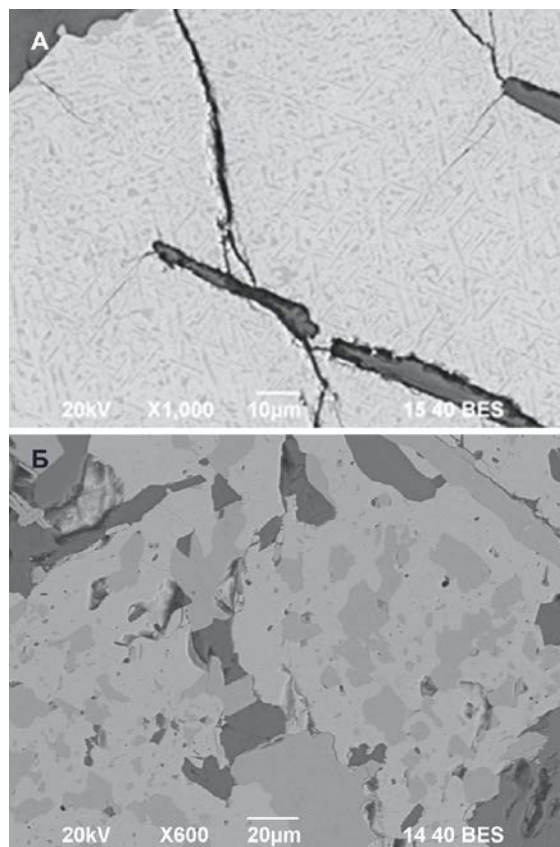


Рис. 2. Эволюция продуктов распада твердого раствора «магнетит-ильменит» решетчатых (а) и блоковых (б) структур. Изображение в обратно-рассеянных электронах

Таблица 1
Химический состав рудных минералов по данным РСМА, %

Минерал	Fe	Ti	V	Mn	Co
Магнетит-I	66,31	0,44	0,59	0,03	0,43
Магнетит-II	68,21	0,62	0,63	0,16	0,48
Ильменит-I	36,94	27,85	0,48	0,91	0,33
Ильменит-II	34,68	30,96	0,55	0,72	0,47

Таблица 2
Параметры эксперимента

Классы крупности, мм	Время нагрева, ч		
	24	48	72
–1+0,5 мм	1	6	11
–0,5+0,25 мм	2	7	12
–0,25+0,125 мм	3	8	13
–0,125+0,071 мм	4	9	14
1,0x0,1x0,5 мм	5	10	15

перераспределению изоморфных элементов-примесей и образованию более устойчивых минеральных фаз.

Ход эксперимента

Эксперимент по окислительному обжигу вкрапленной титаномагнетитовой руды проводился в три этапа, включающий термическую обработку проб в течение 24, 48 и 72 час. (табл. 2).

Предварительно были отобраны образцы титаномагнетитовой руды размером 1,0x0,1x0,5 мм (рис. 3А) и выделены классы крупности –1+0,5 мм, –0,5+0,25 мм, –0,25+0,125 мм и –0,125+0,071 мм из дробленого материала руды.

Специально подготовленные образцы помещались в тигли печи (ПЛ/12,5) в металлургической лаборатории ФГБОУ ВО «МГТУ им. Г.И. Носова». Тигли загружались в рабочую зону печи и нагревались до необходимой температуры (1100 °С). По истечении заданного времени, с целью исключения перепадов температур, образцы охлаждались до комнатной температуры в камере печи.

После извлечения тиглей из печи образцы (рис. 3Б, В) исследовались в полированных шлифах в отраженном свете, а отдельно выделенные рудные фазы — рентгеноспектральным микроанализом.

Результаты эксперимента

В период нагрева образцов вкрапленной титаномагнетитовой руды по данным минералого-аналитических исследований протекали процессы окисления, сопровождающиеся твердофазными превращениями минералов и перераспределением химических элементов между отдельными минеральными фазами с образованием более устойчивых соединений, что отчетливо фиксируется на дифрактограмме (рис. 4).

Установлено, что мартитизированный титаномагнетит полностью переходит в микроагрегаты псевдобрукит-гематитового состава, характеризующиеся

сложной структурной и фазовой неоднородностью. Ильменит, как самостоятельная фаза, преобразован в сложные мелкозернистые агрегаты рутил-псевдобрукитового состава с увеличением объема, что предопределило геохимическую неоднородность по соотношению Fe и Ti.

Прослежена эволюция строения псевдобрукит-гематитовых микроагрегатов (рис. 5), выраженная в постепенной гомогенизации основного минерала — гематита. В процессе диффузии протекало перераспределение минерального вещества в пространстве

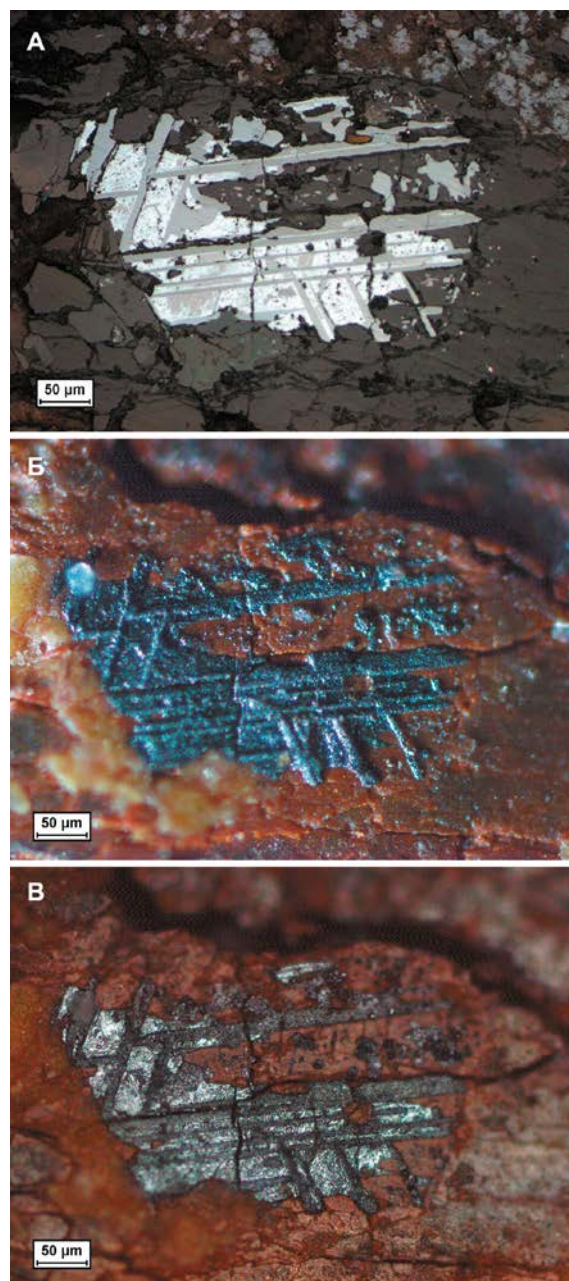


Рис. 3. А — титаномагнетит до нагрева, состоящий из мартитизированного магнетита и ильменита в амфиболизованном и сосюритизированном габбро-норите; свет отраженный, николи параллельны. Б и В — продукты твердофазных изменений (при 1100 °С) с образованием гематита и псевдобрукита при косом освещении (Б) и после сглаживания поверхности образца (В)

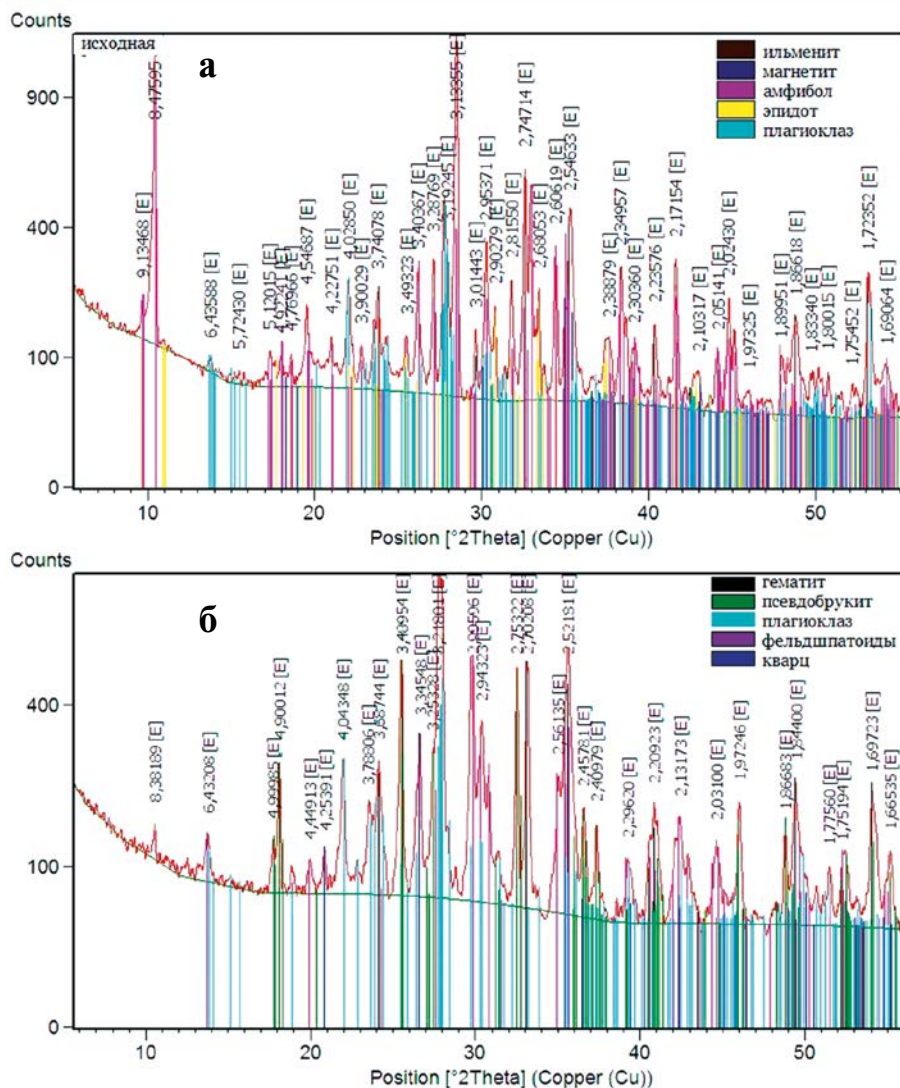


Рис. 4. Дифрактограммы образцов исходной вкрапленной титаномagnetитовой руды до нагрева (а) и после термической обработки (б). Цветными линиями показаны дифракционные линии основных минеральных фаз

с последующим очищением гематита от псевдобрукита и укрупнением его выделений.

Химический состав вновь образованных минеральных фаз подтверждает, что процесс твердофазного превращения рудных минералов не достиг завершения.

Гематит как продукт преобразования мартитизированного титаномagnetита содержит до 13 % TiO_2 , что подтверждает наличие в нем минала псевдобрукита (табл. 3).

Сопоставление теоретического (Fe_2O_3 – 66,35 % и TiO_2 – 33,35 % соответственно) и реального компонентного состава псевдобрукита (табл. 4), полученного по данным рентгеноспектрального ми-

кроскопического анализа, показало расхождение в содержаниях основных компонентов, обусловленное разной рудной минеральной ассоциацией микроагрегатов — псевдобрукит-гематитовой и рутил-псевдобрукитовой.

Псевдобрукит, образующий микроворстки в гематите, характеризуется повышенным количеством Fe_2O_3 , а псевдобрукит, встречающийся в виде мелкозернистого агрегата с рутилом, обладает повышенным содержанием TiO_2 . Следовательно, псевдобрукит в образце присутствует как продукт распада твердых растворов «псевдобрукит-рутил» и «псевдобрукит-гематит» промежуточного состава.

В микроагрегатах рутил-псевдобрукитового состава проявляется гетерогенность строения и состава, связанная с образованием центров нуклеации рутила (рис. 6).

Анализ компонентного состава рутила демонстрирует присутствие Fe_2O_3 (табл. 5). Наблюдается положительная динамика уменьшения содержания оксида железа (III) с течением времени обжига.

Исследования показали, что длительность эксперимента по обжигу образцов приводит к увеличению их однородности. Так, в течение 72 часов процесс достигает своего максимального развития, но не приводит к полному преобразованию. Гранулярный состав материала ускоряет процесс твердофазных превращений.

Обсуждение результатов

В исходных образцах руды микроагрегаты титаномagnetита по фазовому составу и строению делятся

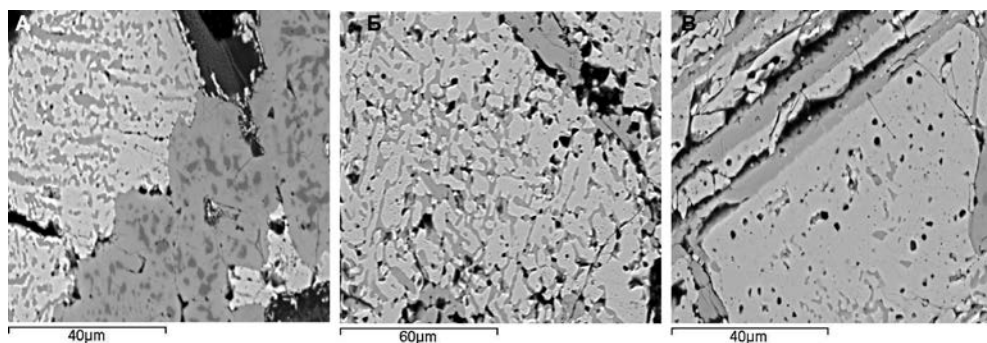


Рис. 5. Эволюция строения псевдобрукит-гематитового микроагрегата: а) 24 часа; б) 48 часов; в) 72 часа. Изображение в обратно-отраженных электронах

Таблица 3
Химический состав гематита по данным РСМА, %

Компоненты	24 часа		48 часов		72 часа	
MgO	0,05	0,00	2,07	2,57	0,98	0,71
CaO	0,00	0,04	0,07	0,06	0,00	0,00
CoO	0,88	0,63	0,37	0,67	0,87	0,86
NiO	0,11	0,22	0,08	0,00	0,29	0,00
MnO	0,36	0,22	0,17	0,21	0,22	0,54
Al ₂ O ₃	0,19	0,06	0,89	0,79	0,85	0,64
Fe ₂ O ₃	90,35	91,01	76,58	78,12	89,09	87,80
TiO ₂	3,75	3,59	12,39	13,09	3,59	4,90
Cr ₂ O ₃	0,00	0,12	0,00	0,09	0,15	0,00
V ₂ O ₅	0,43	0,43	0,13	0,18	0,32	0,38

Таблица 4
Химический состав псевдобрукита по данным РСМА, %

Компоненты	24 часа		48 часов		72 часа	
	Gem	Rut	Gem	Rut	Gem	Rut
MgO	0,00	1,76	1,21	0,43	0,32	0,32
CaO	0,17	0,04	0,00	0,04	0,07	0,00
CoO	0,42	0,46	0,37	0,28	0,47	0,54
NiO	0,10	0,00	0,00	0,10	0,00	0,17
MnO	0,14	0,93	0,35	1,01	0,18	1,25
Al ₂ O ₃	0,06	0,47	0,59	0,11	0,79	0,17
Fe ₂ O ₃	71,48	54,20	76,04	51,70	62,97	56,42
TiO ₂	21,05	39,98	16,06	43,10	31,56	38,97
Cr ₂ O ₃	0,04	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00
V ₂ O ₅	1,46	0,39	0,59	0,64	0,98	0,64

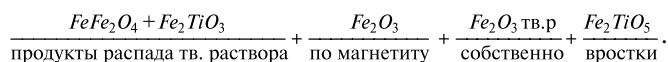
Таблица 5
Химический состав рутила по данным РСМА, %

Компоненты	24 часа	48 часов	72 часа
MgO	0,10	0,28	0,18
CoO	0,17	0,13	0,04
NiO	0,27	0,06	0,00
MnO	0,35	0,22	0,04
Al ₂ O ₃	0,04	0,19	0,00
Fe ₂ O ₃	21,02	14,54	6,31
TiO ₂	73,28	78,15	90,26
Cr ₂ O ₃	0,13	0,00	0,04
V ₂ O ₅	0,61	0,96	1,41

на блоки мартитизированного собственно титаномagnetита и ильменита. Окислительный обжиг вызывает процессы диффузии, обуславливающие последующие твердофазные превращения.

Согласно диаграмме состояния системы Fe₂O₃–TiO₂ (рис. 7) [2], в поле Fe₂O₃мв.р. + Fe₂TiO₅ при тем-

пературе 1100 °С происходит преобразование мартитизированного титаномagnetита с тонкими вростками ильменита в собственно гематит (твердый раствор гематита и псевдобрукита) и мелкие зерна псевдобрукита по реакции:



Изменение ильменита при твердофазных превращениях реализуется в поле Fe₂TiO₅ + TiO₂ диаграммы состояния с образованием псевдобрукита и рутила (как крайних членов твердого раствора) и промежуточных фаз твердого раствора псевдобрукита-рутила по реакции:

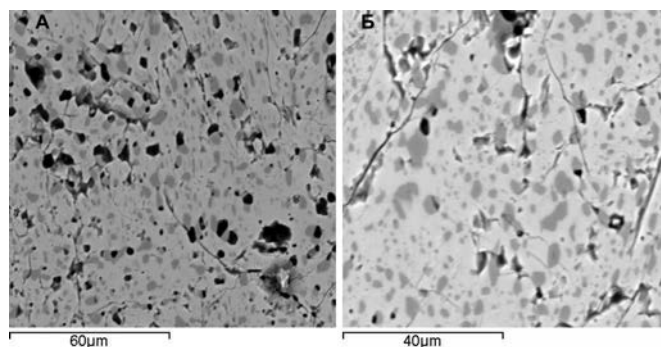
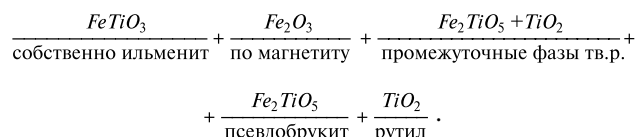


Рис. 6. Гетерогенность строения микроагрегата с центрами нуклеации рутила (серое) в псевдобруките. Изображение в обратно-отраженных электронах

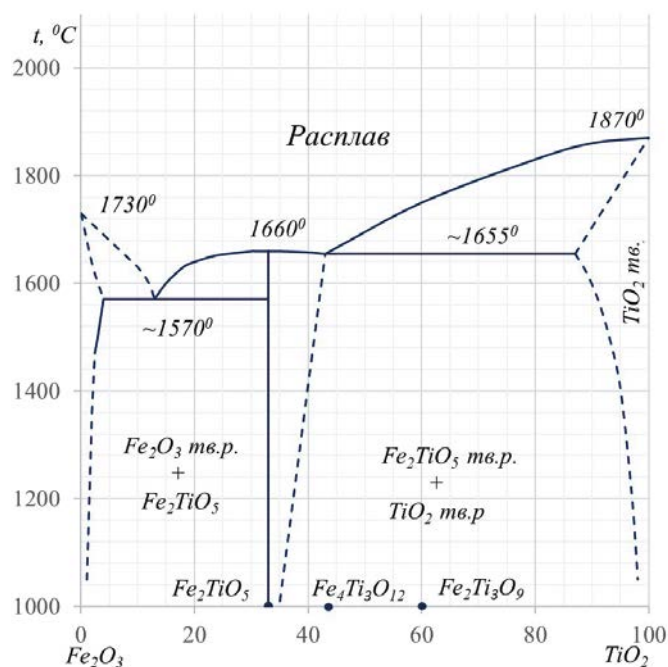


Рис. 7. Диаграмма состояния системы Fe₂O₃–TiO₂ [2]

В результате исследования исходной титаномагнетитовой руды и продуктов ее термической обработки прослежена эволюция морфоструктурных и кристаллохимических особенностей рудных минералов.

Твердофазное превращение минералов вкрапленных титаномагнетитовых руд сопровождалось перераспределением химических элементов, кристаллизацией новых более устойчивых фаз — гематита, псевдобрукита и рутила с последующим укрупнением зерен, что вероятно позволит механически раскрыть железо и титансодержащие минералы. Следует отметить, что вновь образованные минералы большей частью являются продуктами распада твердых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асанов, А.А. Твердофазная металлизация и жидкофазное разделение продуктов восстановления титаномагнетитовых руд и концентратов: Автореф. дис. канд. техн. наук. / А.А. Асанов. — Челябинск, 2010. — 21 с.
2. Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. — Киев: Изд-во «Наукова Думка», 1970. — 545 с.
3. Газалеева, Г.И. Современные тенденции переработки титансодержащих руд / Г.И. Газалеева, Н.В. Шихтов, Н.А. Сопина, А.А. Мушкетов. — Бюллетень «Черная металлургия». — Вып. 12. — 2015. — С. 30–36.
4. Гончаров, К.В. Одностадийный процесс прямого получения железа и титанованадиевого шлака из титаномагнетитовых концентратов и гидрометаллургическое извлечение ванадия из шлака: Автореф. дис. канд. техн. наук / К.В. Гончаров. — Москва, 2015. — 22 с.
5. Горбатова, Е.А. Анализ раскрываемости минералов ильменитовых руд Медведевского месторождения в процессе их дезинтеграции / Е.А. Горбатова, О.П. Шавакулева, М.С. Колкова, Д.В. Чернов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). — 2014. — № S2–4. — С. 43–51.
6. Остапенко, П.Е. Теория и практика обогащения железных руд / П.Е. Остапенко. — М.: Недра, 1985. — 270 с.
7. Пирогов, Б.И. Особенности вещественного состава титаномагнетитовых руд магматического генезиса, определяющие их обогащаемость / Б.И. Пирогов, Е.С. Броницкая, Ю.М. Астахова, Е.С. Волков // Разведка и охрана недр. — 2013. — № 2. — С. 47–51.
8. Резниченко, В.А. Титаномагнетиты, месторождения, металлургия, химическая технология / В.А. Резниченко, Л.И. Шабалин. — М., 1986. — 293 с.
9. Холоднов, В.В. Состав, возраст и генезис магнетит-ильменитовых руд среднерифейского стратифицированного Медведевского массива (Кусинско-Копанский комплекс Южного Урала) / В.В. Холоднов, Т.Д. Бочарникова, Е.С. Шагалов // Литосфера. — 2012. — № 5. — С. 145–165.
10. Цветков, А.Н. О природе пластинчатых образований в титаномагнетите / А.Н. Цветков, В.С. Мясников, Н.И. Щепочкина, Н.А. Матвеева. — Изв. академии наук СССР. Изд-во: Наука, 1965. — № 2. — С. 16–32.
11. Dourxreux, L. Experimental evidence for the exsolution of ilmenite from titaniferous spinel / L. Dourxreux // [American Mineralogist]. — Vol. 80. — 1995. — P. 968–981.
12. Mohamed, H.H. Mahmoud M. Hessien, Abdulrahman Alhadhrami, and Adel A. [Gobouri. Physicochem. Probl. Miner. Process.]. — 55(1). — 2019. — P. 290–300.

© Коллектив авторов, 2020

Горбатова Елена Александровна // lena_gorbatova@mail.ru

Пирогов Борис Иванович // pirogov_bi@inbox.ru

Колкова Мария Сергеевна // sibra115@bk.ru

Сысоев Виктор Иванович // viktor.sysoev.86@yandex.ru

Анастасия Владимировна Иоспа // ada_heals@mail.ru

Иванов А.Г.¹, Михайлов А.Н.², Алексеев Н.А.²,
Иванов Д.А.³, Арсентьев Ю.А.⁴, Соловьёв Н.В.⁴,
Назаров А.П.⁴ (1 — АО «Атомредметзолото»,
2 — АО «Хиагда», 3 — Компания «Weaterford» 4,
4 — МГРИ-РГГРУ)

РЕМОНТНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РАБОТЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СКВАЖИН

*Ремонтно-восстановительные работы (РВР) выполняются для поддержания параметров технологических скважин в пределах проектных значений. Это позволяет эффективно отрабатывать месторождения урана методом скважинного подземного выщелачивания (СПВ). По своей значимости и сложности РВР можно приравнять к работам по сооружению технологических скважин СПВ. РВР подразделяются на 4 основных направления: поддержание и повышение производительности скважин; ремонт эксплуатационных колонн; извлечение посторонних предметов из скважин; специальные работы в скважинах. В настоящей работе предпринята попытка систематизировать виды РВР и определить необходимое оборудование для выполнения каждого вида. **Ключевые слова:** скважинная добыча урана, технологические скважины, ремонтно-восстановительные работы, оборудование и инструмент для ремонтно-восстановительных работ.*

Ivanov A.G.¹, Michaylov A.N.², Alekseev N.A.², Ivanov D.A.³,
Arsentev Yu.A.⁴, Solovov N.V.⁴, Nazarov A.P.⁴ (1 — Atomredmet-
zoloto, 2 — Hiagda, 3 — Weatherford Company 4, 4 — MGRI-
RGGRU)

TECHNICAL MEDIA FOR THE REPAIR-RESTORATION WORK ON TECHNOLOGICAL WELLS

*Repair and restoration work (RRW) is carried out to maintain the parameters of technological wells within the design values. This allows the uranium deposits to be effectively developed by the well-in-depth leaching (SPR). In terms of importance and complexity, RRW can be equated with work on the construction of SPR technology wells. RRW is divided into four main areas: maintaining and improving well productivity; repairing operating columns; extraction of foreign objects from wells; special work in wells. This work attempts to organize the types of RRW and identify the equipment required for each type of work. **Keywords:** well uranium mining; technological wells repairs and restoration work; equipment and a tool for repair and restoration work.*

Добыча урана методом скважинного подземного выщелачивания (СПВ) в течение всего времени отработки месторождений требует поддержания эксплуатационных параметров технологических скважин в пределах проектных значений. Отклонения от этого требования ведут к увеличению сроков отработки месторождений и удорожанию работ. В связи с этим од-