

ОСОБЕННОСТИ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕТИТАНОВЫХ РУД

А.Ф. Сметанников, О.В. Коротченкова, Д.В. Оносов
Горный институт УрО РАН, г. Пермь

Аннотация: Рассматриваются особенности состава новообразованных диоксидов титана после высокотемпературного обжига конечных продуктов переработки нефтетитановых руд в присутствии хлоридных агентов. В условиях обжига продукт преобразуется в кристаллические диоксиды титана с идеальной кристаллографической формой и характеризуется составом примесей, не характерным для исходных руд.

Ключевые слова: нефтетитановые руды, диоксиды титана, ильменит, рутил, гейкелит, перекристаллизация, переотложение, флотоконцентрат, кварц, высокотемпературный обжиг.

Введение

Исследования исходных нефтетитановых руд и продуктов их обогащения осуществлялись в 2016-21 гг. [1, 3]. Первая стадия исследований включала хлороформенную экстракцию нефтяной составляющей и получение собственно кварц-лейкоксенового продукта. Кроме того, изучались обособления (стяжения) сульфидно-кварц-лейкоксенового состава. Было выделено несколько типов агрегатов титановых минералов. Это агрегаты кварц-лейкоксенового состава, агрегаты того же состава, но с присутствием регенерированных диоксидов титана без вростков кварца. Кроме того, отмечены переотложенные диоксиды титана без кварца и примесей Si и Al.

Анализ результатов исследований исходных кварц-лейкоксеновых агрегатов позволил сделать вывод о возможности их преобразования методом термохимического воздействия, способствующим преобразованию, регенерации и переотложению (перекристаллизации) исходных титановых минералов, и формированию диоксидов титана с новыми свойствами.

Необходимо отметить, что в промышленной технологии переработки нефтетитановых руд применяется несколько стадий (переделов) исходных нефтетитановых руд [4]: 1) обогащение с получением коллективных нефтетитановых концентратов 2-х сортов; 2) экстракция нефти из коллективных нефтетитановых концентратов органическим растворителем с получением проэкстрагированных лейкоксенового и кремнисто-титанового концентратов и экстракта (раствора нефти) в растворителе; 3) сушка; 4) прокалка проэкстрагированных концентратов; 5) автоклавное выщелачивание прокаленного кремнисто-титанового концентрата с получением автоклавного концентрата и метасиликата натрия.

В представленной цепочке продуктов основными объектами для передела являются лейкоксеновый и кремнисто-титановый концентраты с содержанием TiO_2 , соответственно, 60 и 40%. Кроме того, объектом передела может являться автоклавный титановый концентрат с содержанием титана 80%.

В настоящее время разрабатывается два способа передела кварц-лейкоксеновых концентратов – фторидная технология и хлоридная технология.

Фторидная технология [2] включает обескремнивание лейкоксенового концентрата с применением фторидных комплексов при относительно невысоких температурах (300 °С) с получением титановых концентратов с содержанием TiO_2 свыше 80%.

Хлоридная технология [1, 3] разрабатывалась в двух вариантах: 1) высокотемпературный обжиг шихты карбонатно-силикатно-сульфатно-хлоридного состава с автоклавным титановым концентратом с содержанием титана 80%; 2) высокотемпературный обжиг шихты карбонатно-силикатно-сульфатно-хлоридного состава с кварц-лейкоксеновым концентратом (60 и 40%). Причины очередности исследований автоклавного и кварц-лейкоксенового концентрата – в очередности поступления объектов исследований. Первым на исследования поступил автоклавный концентрат.

Методика исследований

Процессы регенерации, проявленные в природных образованиях, и их анализ позволили обосновать возможность разработки способа «декремнизации» продуктов обогащения нефтетитановых руд методом высокотемпературного обжига с использованием катализирующих добавок. В качестве исходного сырья использовались продукты обогащения нефтетитановой руды. В процессе обжига идет процесс твердофазного преобразования шихтованного, гранулированного материала, в результате которого формируются новообразованные диоксиды титана.

Способ заключается в смешивании (шихтовании) продуктов обогащения с минеральной смесью сульфатно-карбонатно-силикатного материала и катализаторов (хлоридных агентов), сушки и грануляции. Продукт обогащения – гранулят. Далее следует обжиг в интервале температур от 700 до 900 °С. Конечный продукт обжига – огарок. Исходный материал для исследования автоклавный 80% концентрат.

Микронзондовый анализ огарков с температурой обжига до 800 °С проводился оператором О. Коротченковой. Анализ огарков с температурой обжига свыше 800 °С проводился в московском представительстве фирмы «Tescan» оператором П. Сомовым.

Ниже приведен материал, иллюстрирующий проведенный опыт.

Результаты исследований

Состав минеральных фаз гранулированного концентрата

На рис. 1 показано микрофото препаратов, приготовленных из продукта обогащения – автоклавного концентрата. Обособления представлены аморфным материалом, основу которого составляет алюминий и в меньшей степени натрий, (точки 2, 3), в краевых частях обособлений титановые минералы – светлая фаза, (точки 1, 4.) Как видно из таблицы 1, титановая минеральная фаза не окристаллизована и содержит много примесей Al, Si, Cl, Ca. На рис. 1б более крупное выделение оксида титана, разделенное на ряд фаз, также содержащих большое количество примесей.

На рис. 2 показан состав минеральных фаз обожженного продукта обогащения – огарка. Диоксиды титана (светлая фаза) формируют правильной формы призматические кристаллы размером от 5 до 10 мкм (точки 3, 4).

Диоксиды титана образуют самостоятельную фазу, но содержат значительное количество примесей (табл. 2).

На рис. 3 приведены микрофото и анализы диоксидов титана в огарке, обожженном при температуре выше 800 °С.

Как видно из табличных данных, во всех испытываемых образцах, обожженных при температуре выше 800 °С, примерно одинаковый набор элементов, основными из которых являются Ti, Fe, Mg, по стехиометрическим соотношениям и морфологии относящиеся к ильменитам, но постоянное присутствие Mg в количестве до 5-6% позволяет считать эти минералы переходной разновидностью между гейкелитом (MgTiO₃) и ильменитом (FeTiO₃).

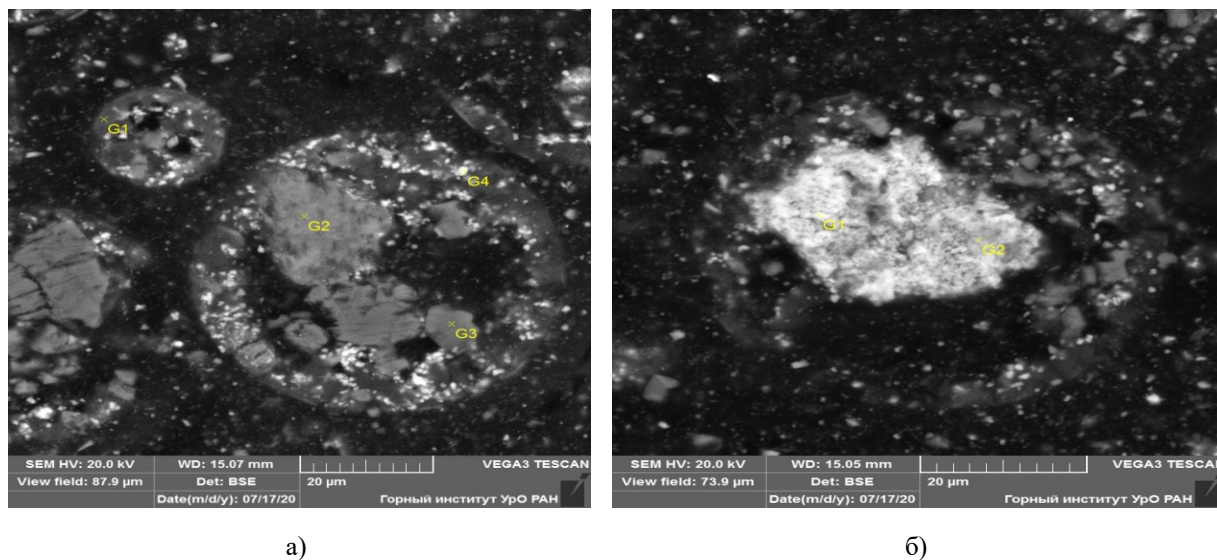


Рис. 1. Обособления матричных минералов и оксидов титана; а) обзор; б – деталь

Таблица 1

Состав новообразований

Содержания элементов	Карта 03 (к рис. а)				Карта 04 (к рис. б)	
	1	2	3	4	1	2
O	35,96	52,42	57,45	48,38	45,33	45,27
Na	0,17	0,23	-	0,21	0,16	-
Al	32,33	40,55	41,85	12,99	7,1	15,36
Si	1,34	-	-	0,97	0,38	1,88
S	0,33	-	-	0,14	0,15	-
Cl	10,01	6,41	0,41	4,18	1,85	3,07
Ca	0,53	-	-	0,12	-	-
Ti	19,34	0,38	0,3	33,00	45,03	34,42
Сумма	100	100		100	100	100

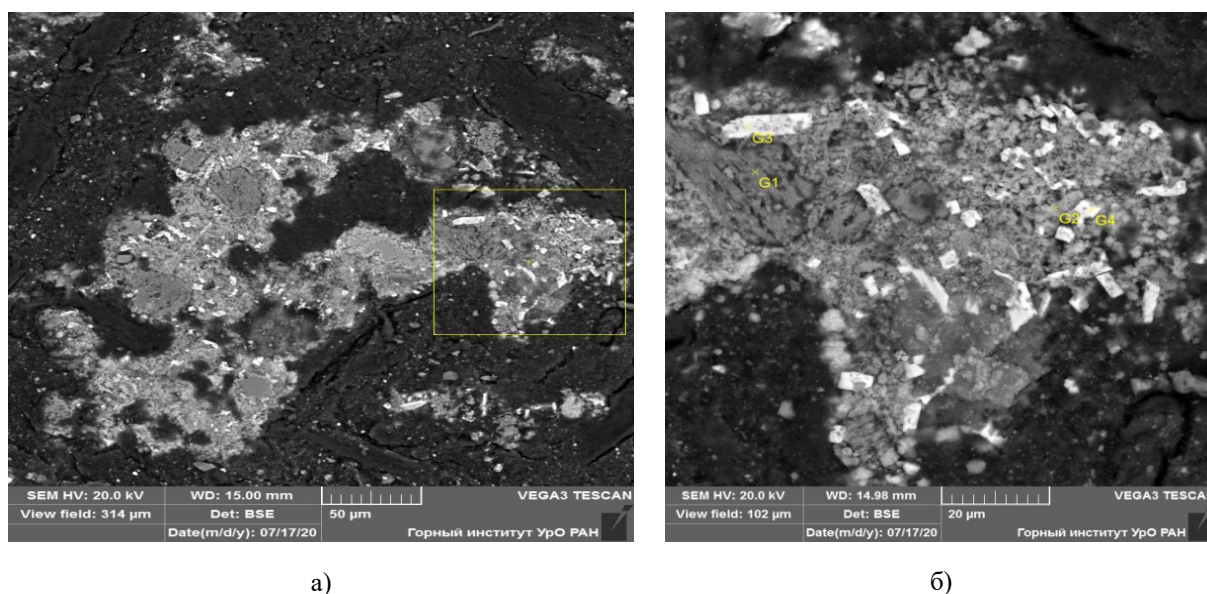


Рис. 2. Кристаллы диоксида титана; а) обзор; б – деталь

Таблица 2

Состав минеральных фаз огарка

Содержания элементов	Карта 02 (к рис. 2б)			
	1	2	3	4
O	40,82	42,38	40,56	37,97
Na	0,32	8,21	0,64	0,87
Mg	14,95	0,27	4,77	6,5
Al	35,88	12,69	5,01	3,85
Si	0,52	14,07	2,25	1,27
S	0,16	0,34	0,32	-
Cl	1,06	11,8	6,6	1,28
K	0,44	0,62	6,17	0,14
Ca	0,73	8,35	1,16	1,04
Ti	1,5	0,82	21,35	32,69
Сумма	100	100	100	100

Обсуждение результатов

Результаты исследований свидетельствуют о проявлении интенсивного термохимического воздействия обжига на автоклавный концентрат, сшихтованный с карбонатно-силикатно-сульфатно-хлоридной смесью. Обжиг при температуре до 800 °С способствует образованию субкристаллических фаз диоксидов титана, содержащих Si, Al, Mg. И строго говоря, эти продукты не могут использоваться в качестве сырья для металлургии титана. Обжиг шихтованного концентрата при температуре более 800 °С оказывает более глубокое воздействие на автоклавный концентрат, приводящее к процессу полного растворения обособлений титана в концентрате и формировании новообразованного оксида титана, состав которого – ильменит с переходом в гейкелит.

Это показывает в первую очередь невысокую устойчивость автоклавного концентрата к термохимическим воздействиям и формированию при температуре обжига свыше 800 °С (при этой температуре хлориды K, Na плавятся, образуя хлоридный расплав) наиболее устойчивых образований – титанатов железомagneзиального состава. Причем железо и магний заимствуются из состава шихты (карбонатно-силикатно-сульфатно-хлоридного состава).

Это явление наблюдается впервые.

Следует вывод о невозможности получения пригодного для металлургии титана сырья из автоклавных концентратов.

Наиболее перспективным материалом для получения металлургического сырья является промежуточный продукт обогащения нефтетитановых руд – кварц-лейкоксенновый концентрат. В нем титановая составляющая представлена в основном рутилом с большим количеством примесей и в тесном сростании с кварцем.

Термохимическое воздействие обжига на кварц-лейкоксенновый концентрат способствует проявлению таких процессов, как регенерация, перекристаллизация, рафинирование. Результатом может быть получение рутилового концентрата. Поэтому дальнейшие исследования будут направлены на опыты с кварц-лейкоксенновым концентратом.

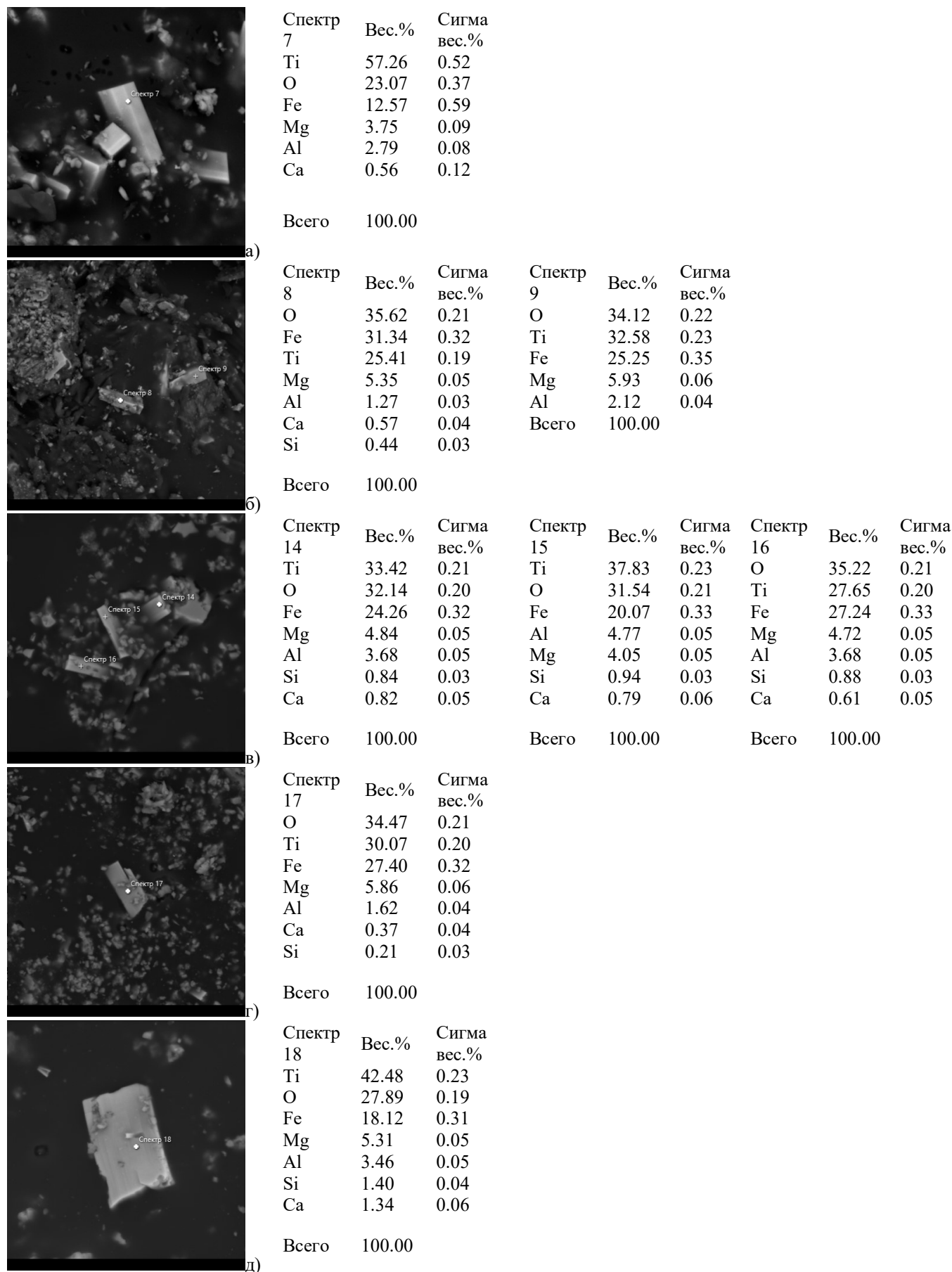


Рис. 3. Кристаллы ильменита в огарке

Выводы

1. Показано, что высокотемпературный обжиг автоклавного концентрата – конечного продукта переработки (обогащения нефтетитановых руд) – инициирует образование диоксидов титана, близких по стехиометрии к рутилу, но с большим количеством примесей.

2. Показано, что повышение температуры обжига выше 800 °С приводит к формированию идеальных по морфологии кристаллов ильменита с высоким содержанием магния, что позволяет отнести эти образования к переходной разновидности титаната ильменит-гейкелит.

3. Показано, что получение пригодного для металлургии титана сырья посредством термохимического воздействия на автоклавный концентрат невозможно.

4. Наиболее перспективным направлением является обжиг кварц-лейкоксового концентрата, промежуточного продукта переработки нефтетитановых руд.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сметанников А.Ф., Коротченкова О.В., Оносов Д.В. Некоторые особенности минералогии нефтетитановых руд // Материалы юбилейного съезда Российского минералогического общества «200 лет РМО»: сб. тез. – СПб., 2017. – Т. 2. – С. 167-168.
2. Перовский И.А. Титаносиликаты из лейкоксеновых руд Ярегского месторождения: получение, свойства, применение: автореф. дис. ... канд. г.-м. н.: 25.00.05 / Перовский Игорь Андреевич. – Сыктывкар, 2020. – 22 с.
3. Сметанников А.Ф., Коротченкова О.В., Оносов Д.В. Некоторые минералого-технологические особенности нефтетитановых руд месторождения Ярега // Горное эхо. – 2021. – № 1 (82). – С. 33-39. – DOI: 10.7242/echo.2021.1.6.
4. Проект горно-обогатительного комплекса в составе Ярегского ГХК 2007 г. – Текст электронный. – URL: <http://www.yaregaruda.ru/ru/node/12>.

УДК 549.01

DOI:10.7242/echo.2021.4.3

ЭВОЛЮЦИЯ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА СОЛЕЙ ВЕРХНЕКАМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

И.И. Чайковский¹, Т.А. Уткина¹, Г.А. Исаева²

¹ Горный институт УрО РАН, г. Пермь

² Пермский государственный национальный исследовательский университет

Аннотация: Исследование на порошковом дифрактометре D2 Phaser 79 проб нерастворимого остатка, полученного из соляных пластов (сильвинитовых КрШб, КрШа, КрП, А и карналлитовых Б и В) Верхнекамского месторождения (Белопашнинский участок, скв. № 2201-2207) позволило проследить основные закономерности изменения минерального состава. Главными составляющими нерастворимого остатка солей (0-7 масс.%), являются аутигенные (ангидрит, доломит, магнезит, гематит, гетит) и аллотигенно-аутигенные (калиевый полевой шпат, кварц, иллит, хлорит) минералы. Последние образуются, замещают и являются продуктами преобразования обломочных частиц слоистых силикатов. Смена сильвиновой садки карналлитовой совпала с уменьшением связи солеродного бассейна Соликамской впадины с морем, что отразилось на существенном снижении количества осаждаемого ангидрита и возрастании доли терригенного материала (хлорит и иллит), приносимого с суши. Возросшая магнезиальность рассола во время карналлитовой седиментации обусловила осаждение магнезита совместно со сквозным доломитом. Радиогенное разложение, идущее с окислением двухвалентного железа и образованием соляной кислоты, особенно активно проявленное в карналлитовой зоне, обусловило, с одной стороны, образование гематита и гетита, а с другой – более интенсивную трансформацию глинистых минералов (до кварца и гид-