

А.М. Губайдуллина, Т.З. Лыгина, Л.В. Халепт

Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудного сырья (ЦНИИГеолнеруд), Казань
root@geolnerud.mi.ru, alfsub@mail.ru

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ С ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ НА ПРИМЕРЕ БОЛОТНЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

Методами термического (ДТА, ДТГ, ДТМА), рентгенографического анализов и ЯГР-спектроскопии было изучено поведение при поэтапном обжиге болотных железных руд. Руды различных технологических типов характеризуются специфическим ходом процессов структурных твердофазных преобразований. В тех рудах, где железосодержащая фаза представлена хорошо окристаллизованным гетитом, в начальной стадии развивается разупорядоченный гематит, который при 900°C трансформируется в хорошо окристаллизованный гематит. В случае, когда гидроокисид железа руд представлен предпочтительно полуморфным ферригидритом, при 750°C образуется гематит, переходящий при 900°C в хорошо окристаллизованный. Изучение процессов фазовых и структурных превращений необходимо для создания пигментов с заданными характеристиками.

Болотные железные руды (БЖР) являются исходным сырьем для производства железосодержащих пигментов, используемых в качестве красителей без традиционной предварительной химической переработки.

Возникновение той или иной минеральной формы железа при образовании болотных железных руд зависит от множества факторов. Во-первых, это чередование окислительно-восстановительных условий в ходе развития торфяно-болотной системы. Во-вторых, в природе огромную роль играет бактериальное воздействие на процесс образования минералов железа, особенно железобактерий *Gallionella ferruginea*, *Leptothrix ochracea*, *Toxothrix trichogenes*, которые используют энергию окисления Fe^{2+} для жизненных процессов (Чухров и др., 1973). Бактериальное воздействие проявляется на всех стадиях образования минералов: растворения, адсорбции, комплексобразования, преобразования, кристаллизации. В третьих, кислотность или основность среды также существенно влияют на формирование той или иной минеральной формы.

Для производства железосодержащих пигментов различных типов (сурик, охра) необходимо сырье, характеризующееся определенным вещественным составом и технологическими параметрами. Общеизвестно, что технологические свойства являются функцией химического и минерального состава руд, их морфологических и текстурно-структурных особенностей, гранулометрического состава, физико-механических свойств и других характеристик. Традиционно оценка качества железных руд, разработка схем их переработки является достаточно трудоемким и дорогостоящим исследованием.

Несмотря на проведенные ранее работы (Дьячков, Арютина, 1999) по изучению и обогащению природных пигментов, до сих пор остаются недостаточно изученными как вещественный состав болотных железных руд, так и степень влияния минерального и химического состава и структуры на качество получаемых пигментов.

Поэтому при проведении исследований нами были поставлены следующие задачи:

1. Выявить фазовое минеральное многообразие БЖР;
2. Изучить процессы фазовых переходов, происходящих в результате температурного воздействия на БЖР;
3. Разработать оптимальные режимы их переработки для получения кондиционных продуктов.

Для получения полной и достоверной информации о химическом и минеральном составе большую роль играет использование комплекса современных минералогических методов, Рис. 1.

Объектами исследования послужили болотные железные руды месторождений и проявлений Республики Татарстан. Руды данного типа имеют крайне непостоянный состав как по содержанию гидрата окиси железа, так и примесей. Так, например, для различных месторождений по основному компоненту Fe_2O_3 по результатам химического анализа наблюдаются вариации от 65,14% до 22,06% масс. Изменение от 2,05% масс до 27,08% масс содержания CaO указывает на значительный разброс в содержании карбонатов в виде примеси (Табл.).

На основе экспериментальных данных были выделены два типа болотных железных руд, различающихся общим

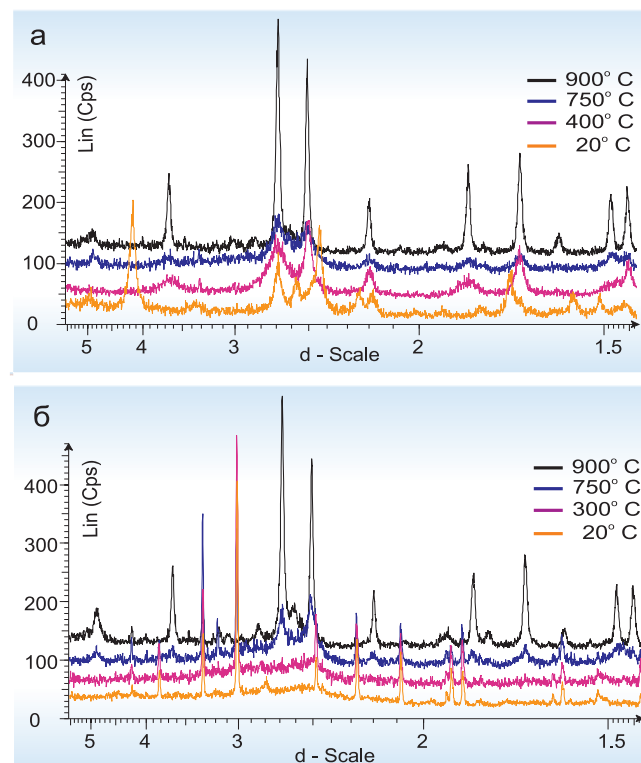


Рис. 1. Рентгенограммы железосодержащих руд различных типов: а – Калининское месторождение (I тип); б – Такерманское месторождение (II тип).

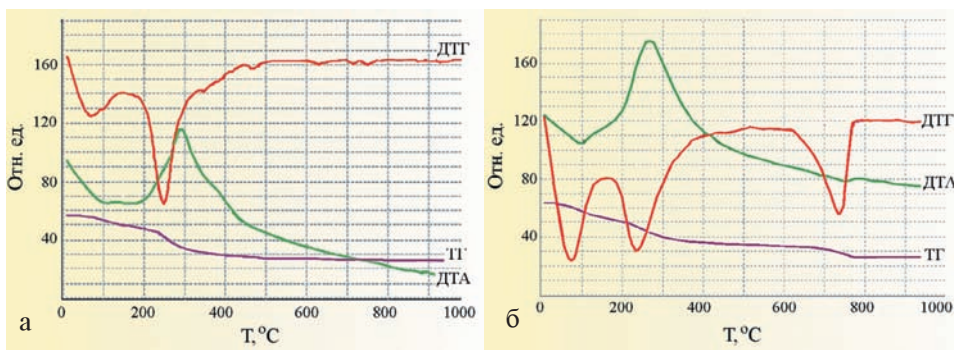


Рис. 2. Термоаналитические кривые (ДТА-ДТГ) болотных железных руд: а – Калининское месторождение (I тип); б – Такерманское месторождение (II тип).

химическим и фазовым составами, минералогией собственно железоксидных фаз и физико-химическими характеристиками.

По данным рентгенографических исследований первый тип (конечный продукт – пигмент типа «сурик») представлен хорошо окристаллизованным гетитом (не менее 50% масс.) и органическим веществом. Силикатные и карбонатные минералы в данном типе не обнаружены. Второй тип (пигмент – «охра») отличается различными вариациями содержания оксид-гидрооксид железистых минералов и их структурным состоянием, присутствием органического вещества, карбонатов (кальцит, сидерит), кварца. Железистая составляющая сложена полуморфным веществом, дифракционная картина которого характеризуется присутствием слабых размытых гало с максимумами ~ 0,42; 0,25; 0,22; 0,20; 0,17 и 0,15 нм, относящимся к слабокристаллизованному тонкодисперсному гетиту и ферригидриту (Чухров, Звягин и др., 1973).

Прежде чем стать собственно пигментом, сырье подвергается сушке, измельчению и обжигу. Термическая обработка позволяет получить продукт, характеризующийся окраской, отличной от окраски исходного материала, и удовлетворительными технологическими параметрами, такими как маслосъемкость и укрывистость. Это является результатом ряда поэтапных (с ростом высокотемпературной обработки) фазовых и структурных превращений, происходящих с минералами исходных БЖР. Эти превращения были изучены с применением методов дифференциального термического (ДТА), дифференциального термогравиметрического (ДТГ), дифференциального термомагнитного (ДТМА), рентгенографического анализов и ядерной гамма резонансной – спектроскопии (ЯГР).

Каждый из выделенных типов руд характеризуется специфическим ходом процессов структурных твердофазных преобразований. В результате постадийного (до 900°C) обжига, зафиксировано следующее:

1. Каждый из выделенных типов руд характеризуется специфическим ходом процессов структурных твердофазных преобразований.

2. Термоаналитические кривые регистрируют выделение адсорбированной (молекулярной) и слабосвязанной воды в интервале температур 40 – 160°C, в интервале порядка 160 – 550°C наблюдается выгорание органического вещества, дегидратация и разрушение структуры гетита с образованием $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Далее в интервале 600 – 860, 900°C (680°C) наблюдается диссоциация кальцита.

Месторождение(N)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общ	CO ₂ общ	ппп
Калининское (41)	2,96	0,01	65,17	0,97	2,05	0,21	0,04	0,01	2,81	0,10	0,59	25,5
Такерманское (43)	10,2	0,30	61,05	1,27	4,06	0,18	0,02	0,02	1,27	0,07	1,92	20,70
Биклянское (133)	5,35	0,56	63,74	0,76	4,92	0,38	0,02	0,05	5,09	0,10	2,21	18,16
Шабизбашское(118)	11,7	0,1	40,14	1,65	0,25	0,02	0,02	3,56	0,33	5,95	9,43	32,5
Яковлевское (138)	6,32	0,56	45,09	0,86	7,58	0,30	0,08	0,10	5,28	0,21	4,69	32,51
Шушарское (89)	13,30	1,92	50,26	1,02	8,58	0,65	0,08	0,28	6,48	0,45	3,22	15,71
Байларское (116)	8,42	0,84	32,54	1,24	11,9	0,24	0,03	0,11	3,75	0,2	9,12	39,7
Бурцевское(38)	11,48	0,39	22,06	0,82	27,08	0,40	0,03	0,08	3,24	0,11	19,30	33,75

Табл. Результаты химического анализа болотных руд (%).

Термоаналитические кривые различных технологических типов руд отличаются количеством, конфигурацией, величиной термических и термогравиметрических эффектов. Основные отличия связаны с особенностями вещественного состава руд, характеризующими каждую группу, и проявляются как в вариациях хода кривых в области до 600°C, так и в разной интенсивности процессов декарбонатизации и соответствующих значений потери массы (Рис. 2а,б).

По данным рентгенографического анализа в рудах первого типа гетит при 300 °С трансформируется в разупорядоченный плохо окристаллизованный гематит, сохраняющийся до температуры 750 °С, после прокаливании при 900 °С образуется хорошо окристаллизованный гематит (Рис. 1а), что подтверждается лит. данными (Brindley, Brown, 1980).

На рентгенограммах руд второго типа, прокаленных при 300 °С, исчезает рефлекс ~ 0,42 нм, относящийся к гетиту, рефлексы ферригидрита остаются неизменными до 600 °С, а при

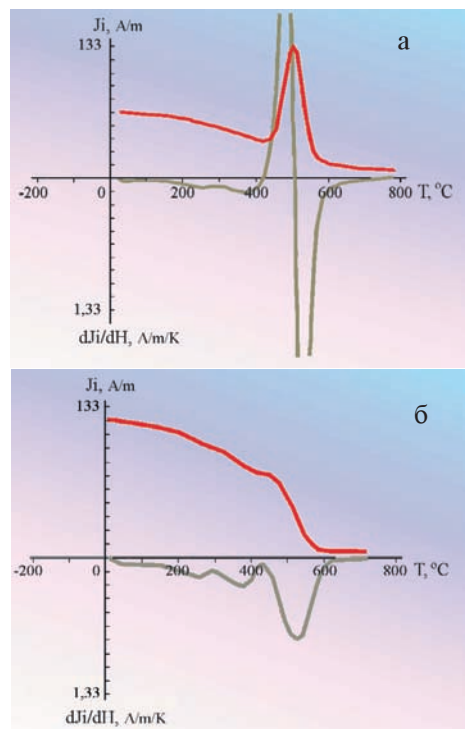
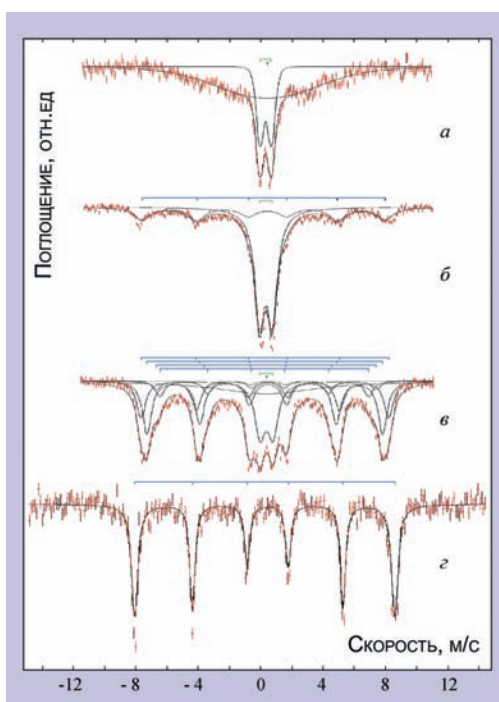


Рис. 3. Кривые ДТМА болотных железных руд: а – Калининское месторождение (I тип); б – Такерманское месторождение (II тип).

750°C образуется разупорядоченный гематит, переходящий при 900 °С в хорошо окристаллизованный гематит (Gualtery, Venturelly, 1999) (Рис. 1б).

Применение высокочувствительного метода дифференциального термомагнитного анализа (ДТМА) позволило существенно детализировать как минеральный состав исходных руд, так и процессы фазовых переходов железосодержащих минералов. Особенно это касается микросодержаний железосодержащих фаз, поскольку чувствительность

Рис. 4. Мессбауэровские спектры боковой железной руды Калининского месторождения: а – исходная руда при 20 °С; б, в и г – после термической обработки при 400, 750, 900 °С, соответственно.



рентгенографического анализа, как правило, не позволяет обнаруживать содержание вещества при концентрации его менее 1 %.

Исследования проводились по индуцированной намагниченности на авторегистрирующих крутильных весах, основанных на методе Фарадея. Чувствительность весов по магнитному моменту составляет 10^{-3} а/м, что позволяет исследовать даже слабомагнитные образцы пород в естественном состоянии без предварительного обогащения пробы путем электромагнитной сепарации, искажающей реальное соотношение железосодержащих минералов. Диагностика состава железосодержащих минеральных фаз на кривых ДТМА производится по характеристичным температурным точкам Кюри ферримагнитных минералов, по точкам фазового перехода 2 рода (температурам перестройки кристаллической решетки ферримагнетиков) и по температурам диссоциации железосодержащих немагнитных минералов с последующим окислением продуктов распада и новообразованием ферримагнетиков.

Исследованные руды по данным ДТМА, кроме гетита и ферригидрита, содержат такие минеральные фазы как лепидокрокит, сидерит, которые в процессе диссоциации через промежуточный маггемит окисляются до гематита. Для I-го технологического типа характерны субпарамагнитные гетит и сидерит, последний окислен частично до лепидокрокита (Рис. 3а) Термомагнитные кривые руд второго и третьего технологических типов выглядят как спектр блокирующих температур от 200 до 600 °С, обусловленных присутствием разноразмерных и структурно неоднородных разновидностей ферригидрита. На фоне спектра блокирующих температур, обусловленного

падением индуктивной намагниченности гематита от субмикроструктурной размерности до многодоменной, фиксируются эффекты, связанные с переходом лепидокрокит-маггемит-гематит (300 °С) (Рис. 3б).

Структурная неоднородность ферригидритов, отмеченная ранее (Чухров и др., 1973), подтверждается мессбауэровской спектроскопией. Исходная руда I типа представляет собой преимущественно гетит, находящийся в суперпарамагнитном состоянии. Одновременное наблюдение в мессбауэровском спектре дублета и линий магнитного сверхтонкого расщепления связано со значительным разбросом частиц по размеру. Нагревание при 400 °С приводит к увеличению квадрупольного расщепления центрального парамагнитного дублета от 0,72 до 0,82 мм/с. Это свидетельствует о том, что образование частиц гематита происходит через промежуточную фазу маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Зарождающиеся частицы маггемита и гематита также имеют нанокристаллические размеры. При 750 °С количество гематита возрастает до 90 %, при 900 °С все гидроксидные формы железа переходят в гематит (Рис. 4). Руды II типа по данным мессбауэровского метода представляют собой смесь оксидов и гидроксид нестехиометрического состава. В отличие от руд I типа, образование крупных агрегатов гематита происходит лишь на стадии нагрева выше 750 °С. Процесс перехода аморфных гидроксидов железа в гематит также происходит через промежуточную фазу маггемита.

Таким образом, создание пигментов с заданными физико-механическими характеристиками связано с изучением процессов фазовых и структурных превращений исходных и получаемых продуктов.

Авторы выражают благодарность за предоставленный геологический материал сотрудникам ЦНИИГеолнеруд И.В. Дьячкову, В.П. Арютиной.

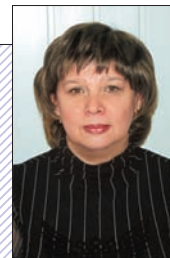
Литература

- Дьячков И.В., Арютина В.П. Железооксидный промышленный тип. Геология твердых полезных ископаемых Республики Татарстан. Казань: Дас. 1999. 180-202.
- Чухров Ф.В., Звягин Б.Б., Горшков А.И., Ермилова Л.П., Балашова В.В. О ферригидрите. Изв. АН СССР. Сер. геол. № 4. 1973. 23-33.
- Brindley G.W., Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Min. Soc. London*. 1980. 362-376.
- Gualterly A.F., Venturelly P. In situ study of the goethite-gematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction. *Amer. Miner.* 84. №5-6. 1999. 895-904.

Альфия Максумовна Губайдуллина
к.т.н., зав. лабораторией фазового минералогического анализа ЦНИИГеолнеруд, член Российского минералогического общества. Область научных интересов - реализация существующих и выявление новых возможностей термоаналитических методов в изучении минерального сырья и техногенных образований.



Талия Зинуровна Лыгина
д.г.-м.н., зам. директора, руководитель аналитико-технологического сертификационного испытат. Центра, действит. член Росс. минералог. общества и академии горных наук, сфера научных интересов - минералогия, кристаллография, кристаллохимия, технология, процессы обогащения и переработки неметаллических полезных ископаемых, хемометрия.



Лариса Васильевна Халетт
к.г.-м.н., ст. научный сотрудник ЦНИИГеолнеруд, область научных интересов - петромагнетизм, поведение ферримагнитных и железосодержащих минералов в геологических средах и в технологических процессах.

