

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ЧЕРНОВОГО КВАРЦ-ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

К. Л. ЗАНАВЕСКИН¹, А. Н. МАСЛЕННИКОВ², М. Н. МАХИН², Л. Н. ЗАНАВЕСКИН¹
(1 — ФГБУ «ИНХС им. А. В. Топчиева» РАН, РФ; 2 — АО «НИФХИ им. Л. Я. Карпова», РФ)*

Приведены результаты исследований представительной пробы черного флотационного кварц-лейкоксового концентрата крупнейшего в России месторождения титана — Ярегского. Исследования проводились методами АЭС-ИСП, РСА, РЭМ и РСМА. Основными минералами концентрата являются рутил, анатаз, кварц, в меньшей степени измененные алюмосиликаты. Более 90 % TiO_2 в концентрате входит в состав самостоятельных зерен лейкоксена, представляющего собой полиминеральный агрегат, в основе которого лежит сетчатый каркас кристаллов рутила игольчатой формы, образующих сагенитовую решетку. Другими компонентами зерен лейкоксена являются мелкие зерна кварца и зерна алюмосиликатов, равномерно распределенные по объему зерен лейкоксена в пустотах сагенитовой решетки. С зернами лейкоксена связано более половины количества SiO_2 , содержащегося в концентрате. Показано, что в силу особенностей минерального строения лейкоксена дообогащение черного концентрата механическими методами невозможно. Наиболее рациональным путем использования концентрата является создание новой гидрометаллургической технологии его глубокой переработки.

Ключевые слова: Ярегское месторождение, минералогический анализ, лейкоксен, кварц, титановый концентрат.

DOI: <http://dx.doi.org/10.17580/or.2015.05.05>

Введение

Около половины российских запасов диоксида титана заключено в Ярегском нефтетитановом месторождении (Республика Коми). Месторождение залегает на глубине 150–280 м и представляет собой многоэтажную древнюю россыпь. Его руды — нефтеносные кварцевые песчаники с лейкоксеном — по содержанию диоксида титана (10,4 %) являются одними из самых богатых в России [1]. Технологическая схема переработки руды включает в себя операции дробления, основную и перечистные флотации с получением нефтетитанового концентрата. Концентрат отмывают от нефти растворителями, затем прокачивают для практически полного удаления органических веществ. Прокаленный флотационный концентрат (далее концентрат) состоит преимущественно из диоксидов титана и кремния. Такой продукт не может быть переработан на действующих предприятиях ни по сернокислотной технологии из-за низкой скорости растворения рутила, ни по технологии хлорирования в расплаве солей из-за высокого содержания кремнезема, т. е. является черновым концентратом, нуждающимся в доводке.

* Занавескин Константин Леонидович — старший научный сотрудник, канд. хим. наук, zakon82@mail.ru; Масленников Александр Николаевич — младший научный сотрудник, anmaslennikoff@gmail.com; Махин Максим Николаевич — старший научный сотрудник, канд. хим. наук, makhin.maxim@gmail.com; Занавескин Леонид Николаевич — заведующий сектором, канд. хим. наук, zana veskin@ips.ac.ru.

© Занавескин К. Л., Масленников А. Н., Махин М. Н., Занавескин Л. Н., 2015

В литературе предлагаются различные способы переработки ярегских концентратов в синтетический рутил. Для этого рекомендуется использование пирометаллургических (магнетизирующий обжиг) [2–5], физических (магнитная и гравитационная сепарация) [6, 7] и гидрометаллургических (автоклавное выщелачивание NaOH и $Ca(OH)_2$) [8–11] методов. Основными недостатками предложенных способов являются многостадийность, материалоемкость, энергоемкость, образование больших объемов твердых отходов и сточных вод. Высокие производственные затраты и, как следствие, высокая себестоимость получаемого синтетического рутила делают концентрат неконкурентоспособным на рынке титанового сырья.

Новым направлением использования титаносодержащего минерального сырья в мире является получение дешевых пористых порошков на основе диоксида титана. В работе [12] предложен метод получения порошков с массовой долей TiO_2 до 97 % и удельной поверхностью до $5,5 \text{ м}^2/\text{г}$ методом гидротермальной обработки.

Состав сырья во многом определяет технологию его переработки, поэтому целями настоящей работы являются проведение комплексного исследования черного концентрата и предварительная оценка возможных направлений его переработки.

Материалы и методика исследования

Объектом исследования являлась представительная проба концентрата, полученная в результате обогащения 2 тыс. т нефтетитановой руды.

Для определения химического состава использовалась следующая методика: пробы истирались в агатовой ступке, навеска пробы массой 100 мг помещалась во фторопластовый автоклав SEM XP-1500 (США), к ней добавлялись 7 мл соляной кислоты (ОСЧ) и 4 мл плавиковой кислоты (ОСЧ). Растворение образцов осуществлялось в микроволновой системе подготовки проб SEM MARS-5 (США) с постепенным подъемом температуры до 210 °С. Анализ растворов проводился на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ThermoScientific iCAP 6300 duo (США).

Подготовка к минералогическому анализу предусматривала рассеивание концентрата на лабораторных ситах и деление минералов по плотностям в бромформе (плотность – 2,89 г/см³).

Методика определения минерального состава концентрата включала применение следующих современных взаимодополняющих методов исследования: 1) рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku Ultima-IV (рабочий режим – 40 кВ – 40 мА, медное излучение, никелевый фильтр) (Япония); 2) растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе FEI Quanta 3D (США), оборудованном приставкой для проведения энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX); 3) рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на рентгеновском микроанализаторе JEOL «Superprobe» JСХА-733 (Япония), оборудованном системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy SEM 300 (Oxford Instrument, Англия).

Образцы для микроанализа и электронной микроскопии представляли собой зерна концентрата, приклеенные на двухсторонний углеродный скотч, а также полированные аншлифы зерен (эпоксидные «шашки»).

Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлен химический состав ярегского концентрата в пересчете на высшие оксиды. Мас-

Таблица 1

Химический состав ярегского концентрата в пересчете на высшие оксиды

Компонент	Массовая доля, %
TiO ₂	53,19
SiO ₂	41,31
Al ₂ O ₃	2,90
Fe ₂ O ₃	1,57
K ₂ O	0,53
MgO	0,15
Nb ₂ O ₅	0,0699
P ₂ O ₅	0,1237
Na ₂ O	0,0692
V ₂ O ₅	0,0380
ZrO ₂	0,0146
CaO	0,0354
Ta ₂ O ₅	0,0048

Таблица 2
Химический состав фракций концентрата в пересчете на высшие оксиды

Класс крупности, мм	Выход фракции, %	Массовая доля, %						
		TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Прочие
-0,05	3,8	53,76	40,32	2,42	2,11	0,48	0,12	0,79
-0,1+0,05	6,1	53,92	40,62	2,41	1,99	0,44	0,13	0,48
-0,16+0,1	12,5	50,08	44,97	2,57	1,41	0,50	0,14	0,33
-0,25+0,16	30,9	50,96	43,69	2,96	1,36	0,55	0,15	0,33
-0,315+0,25	18,0	52,55	41,90	3,09	1,42	0,56	0,16	0,32
-0,4+0,315	14,5	55,00	39,31	3,04	1,64	0,52	0,16	0,32
-0,5+0,4	5,5	58,74	35,26	3,18	1,76	0,54	0,17	0,35
-0,63+0,5	6,2	59,79	34,28	2,83	2,16	0,46	0,15	0,33
+0,63	2,5	59,27	34,77	3,01	1,96	0,50	0,16	0,34

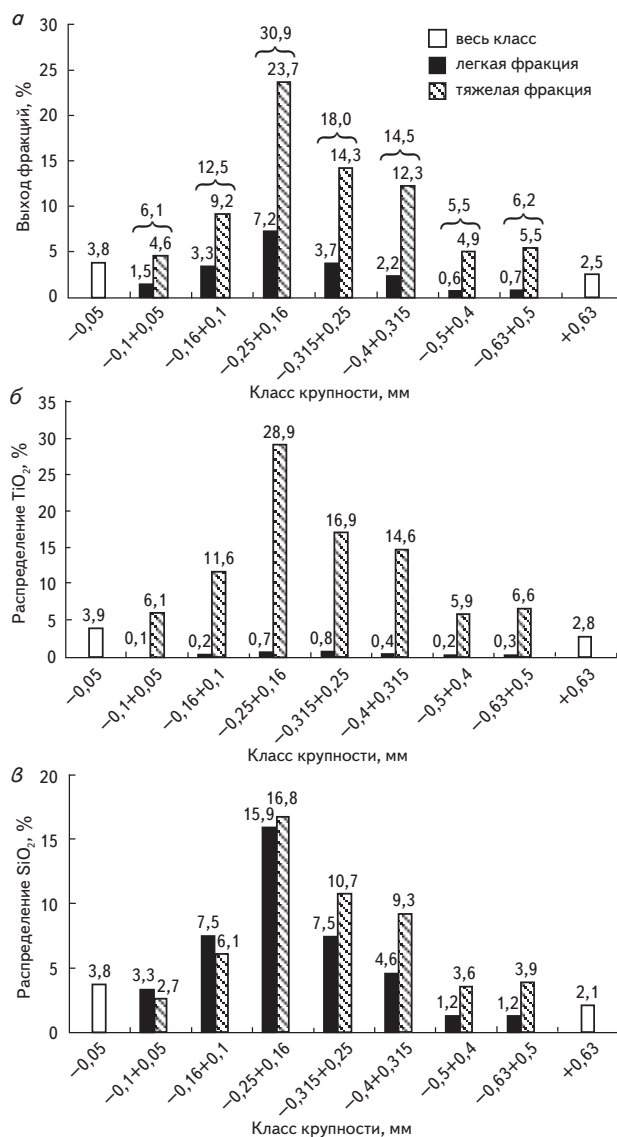


Рис. 1. Распределение компонентов концентрата по классам крупности:

а – распределение и выход легких и тяжелых фракций; б – распределение TiO₂; в – распределение SiO₂

совая доля диоксида титана в концентрате составляет 53,2 %, а диоксида кремния — 41,3 %. Кроме соединений титана и кремния, концентрат содержит еще не менее 11 элементов, основными из которых являются алюминий и железо.

Следующим этапом исследования было определение влияния размера зерен концентрата на их химический состав. С этой целью исходный концентрат был рассеян на девять фракций. Размер зерен концентрата различных фракций и их состав приведены в табл. 2.

Значительная разница в плотностях компонентов позволила произвести отделение нерудных минералов (легкая фракция) от рудной составляющей (тяжелая фракция) путем деления концентрата в тяжелой жидкости — бромформе. Разделение фракций $-0,05$ и $+0,63$ мм не проводилось. На рис. 1, а представлена зависимость выходов легких и тяжелых фракций от класса крупности.

В классе $-0,4+0,1$ мм сосредоточено 75,9 % массы концентрата. Выход шламовой фракции $-0,05$ мм составляет 3,8 %. Без учета шлама и фракции $+0,63$ мм суммарный выход тяжелых фракций концентрата равен 75,4 %, выход легких — 20,7 %.

В табл. 2 приведен химический состав узких фракций концентрата. Содержание титана и кремния зависит от соотношения выходов легкой и тяжелой фракций; чем оно выше, тем больше содержание кремния. Фракции с размерами зерен $+0,4$ мм имеют близкий химический состав, при этом содержание титана в них максимально, поскольку доля легких зерен в них постоянна и составляет 11,5 %. Наименьшее содержание титана отмечается в классе $-0,16+0,1$ мм, при этом доля легкой фракции максимальна — 28,7 %.

По данным РФА (рис. 2), минералами-носителями диоксида титана являются рутил, на его долю приходится около 94 %, и анатаз — около 6 %. Титансодержащие минералы концентрируются преимущественно в тяжелой фракции концентрата. Нерудные минералы представлены в основном кварцем. При разделе-

нии концентрата по плотности минералов часть кварца отделяется в легкую фракцию. Его массовая доля в легкой фракции составляет примерно 95 %, оставшиеся 5 % — рутил. Таким образом, в концентрате в значимых количествах содержатся только три минерала: рутил, анатаз и кварц.

Изучение проб методами РЭМ и РСМА позволило выявить основные генерации зерен минералов, составляющих легкую фракцию. Главным компонентом является кварц, который представлен как в виде отдельных зерен, так и мономинеральных агрегатов мелких ксеноморфных зерен (рис. 3, а). Кроме того, кварц входит в состав зерен кварц-лейкоксовых агрегатов. Лейкоксен является главным носителем титана в концентрате, он представляет собой полиминеральный агрегат, состоящий в основном из микрокристаллов оксидов титана (главным образом полиморфных модификаций рутила и анатаза) и разного количества тонкозернистого кварца. Лейкоксенизацией в данном случае (исходя из генезиса месторождения) следует считать процесс, связанный с природным обогащением титановых минералов (здесь — ильменита $FeTiO_3$) диоксидом титана за счет выноса двухвалентного железа [13]. Кварц-лейкоксовые агрегаты являются полиминеральными сростками зерен кварца и зерен рутила и анатаза, при этом роль интерстиций (связки) между зернами минералов часто выполняют алюмосиликаты. Следует отметить, что алюмосиликаты в исследуемых пробах имеют заметное развитие. Они наблюдаются не только в тесном сростании с зернами кварца и оксидов титана, но и в виде самостоятельных чешуйчато-пластинчатых агрегатов (рис. 3, в). Исследование алюмосиликатов методом РСМА показало, что концентрация их основных компонентов изменяется в широком диапазоне: 0–4,1 % Na_2O ; 0–3,3 % MgO ; 14,9–44,9 % Al_2O_3 ; 49,2–74,0 % SiO_2 ; 0–10,7 % K_2O ; 0–6,3 % FeO . По набору элементов и их соотношению можно предположить, что алюмосиликаты в концентрате представляют собой измененную под действием термической обработки в процессе окислительного обжига изоморфную смесь минералов групп хлоритов (предположительно пеннина и рипидолита) и слюд (предположительно мусковита и биотита).

Таким образом, в легкой фракции содержатся четыре формы образования минеральных зерен: кварц, сростки кварца с алюмосиликатами, кварц-лейкоксовые агрегаты и чешуйчато-пластинчатые агрегаты алюмосиликатов (рис. 3, з).

В табл. 3 представлен химический состав легких фракций. Из этих данных следует, что состав фракций зависит от класса крупности. По мере снижения размеров зерен происходит раскрытие кварц-лейкоксовых агрегатов, при этом освободившиеся зерна лейкоксена, обладающие

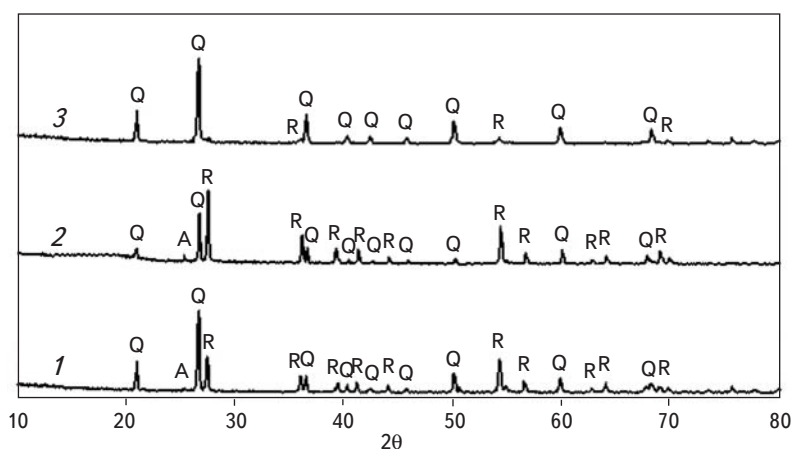


Рис. 2. Дифрактограммы исходного концентрата (1), тяжелой (2) и легкой (3) фракций:
Q — кварц, R — рутил, A — анатаз

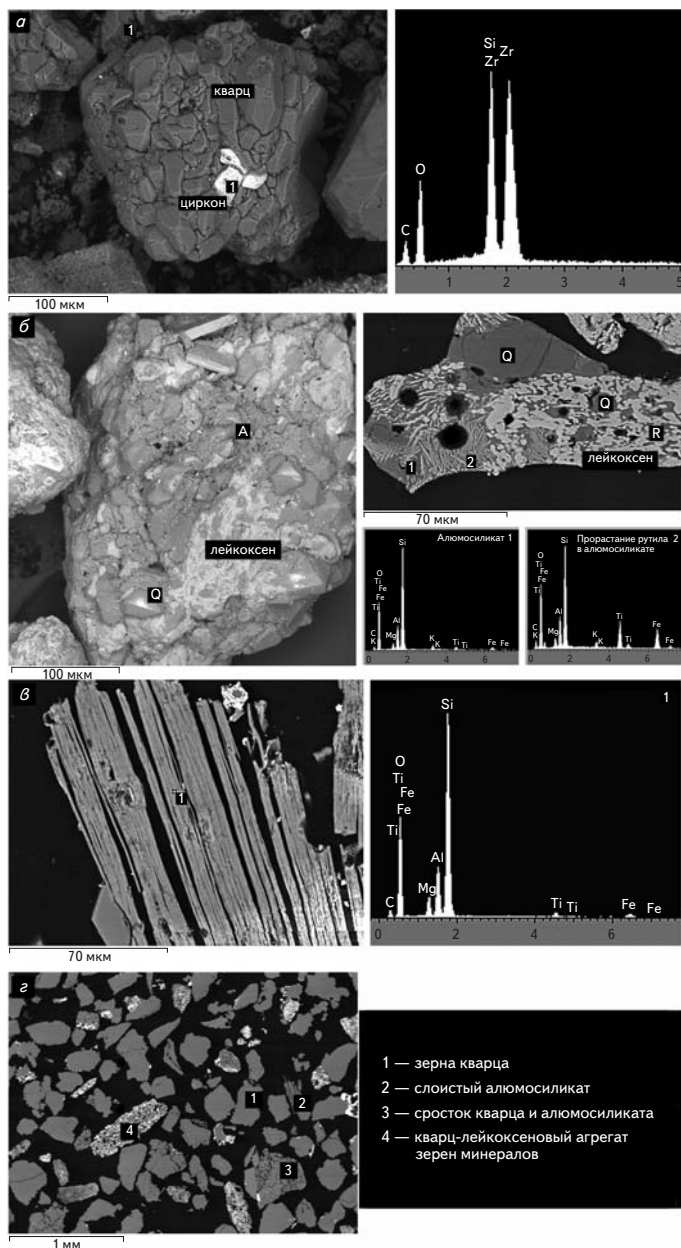


Рис. 3. Микрофотографии и спектры легкой фракции концентрата:

a — микрофотография кварцевого агрегата зерен с включением циркония и его спектр; *б* — микрофотография поверхности зерна и сечения кварц-лейкоксеновых агрегатов и спектры алюмосиликатов с прорастанием рутила и анатаза; *в* — микрофотография и спектр чешуйчато-пластинчатого агрегата алюмосиликата; *г* — микрофотография аншлифа легкой фракции. А — алюмосиликат; Q — кварц; R — рутил и анатаз

большой плотностью, отделяются в тяжелую фракцию. Фракции крупностью $-0,16$ мм имеют близкие химические составы и минимальное содержание диоксида титана. На основании этого можно заключить, что максимальное раскрытие кварц-лейкоксеновых агрегатов происходит в классе $-0,16$ мм.

Наблюдаемая прямая взаимосвязь между концентрациями алюминия, железа, калия и магния в

легкой фракции является следствием того, что все эти элементы входят в состав алюмосиликатов, которые являются одним из сопутствующих компонентов зерен лейкоксена. По этой причине снижение содержания лейкоксена приводит к снижению содержания алюмосиликатов.

В табл. 4 представлен химический состав тяжелых фракций. Химический состав класса крупности $-0,63+0,16$ мм постоянен. В этом классе сосредоточено 81,5 % всех зерен тяжелой фракции. В тяжелых фракциях содержание железа в среднем выше, чем в легких. Часть железа входит в состав кристаллов рутила и анатаза в виде изоморфной примеси, другая часть, наряду с калием, магнием и алюминием, концентрации которых находятся в подчиненном количестве, входит в состав алюмосиликатов.

На рис. 4 представлены карты распределения химических элементов в сечении зерна лейкоксена. Распределения алюминия, калия, магния и частично кремния (менее яркие области на карте распределения) совпадают, поскольку перечисленные выше элементы являются компонентами алюмосиликатов.

Исследование пробы тяжелой фракции методом РЭМ и РСМА показало, что ее компонентами являются преимущественно зерна лейкоксена (рис. 5, *a*). По этой причине можно считать, что химический состав тяжелых фракций тождественен усредненному составу зерен лейкоксена. Совокупность данных о химическом составе, в т. ч. среднем, минералов, формирующих зерна позволила рассчитать усредненный минеральный состав зерен лейкоксена: алюмосиликаты — 8,8 %, кварц — 25,4 %, рутил — 65,8 %.

Таким образом, лейкоксен представляет собой полиминеральный агрегат, в основе которого лежит сетчатый каркас кристаллов рутила игольчатой формы, сростающихся под углом 60 или 120° и образующих сагенитовую решетку (рис. 5, *б*), и неправильной формы агрегаты зерен анатаза (рис. 5, *в*). Другими компонентами зерен лейкоксена являются мелкие зерна кварца размерами до 50 мкм и образования алюмосиликатов, равномерно распределенные по объему зерен лейкоксена, в частности в пустотах сагенитовой решетки (рис. 5, *в*).

Таблица 3

Химический состав легких фракций концентрата в пересчете на высшие оксиды

Класс крупности, мм	Массовая доля, %						
	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Прочие
-0,1+0,05	3,24	93,62	1,93	0,62	0,31	0,12	0,15
-0,16+0,1	3,42	93,77	1,52	0,61	0,36	0,14	0,18
-0,25+0,16	4,93	91,06	2,26	1,00	0,45	0,15	0,15
-0,315+0,25	11,04	84,30	2,57	1,11	0,53	0,17	0,27
-0,4+0,315	10,04	84,13	3,14	1,55	0,62	0,20	0,32
-0,5+0,4	14,48	76,59	4,87	2,42	0,99	0,28	0,37
-0,63+0,5	22,40	68,96	4,70	2,44	0,85	0,23	0,42

Снижение размеров зерна лейкоксона до значений менее 160 мкм приводит к заметному уменьшению содержания кварца. По мере снижения крупности фракций возрастает удельная поверхность зерен минералов, что приводит к росту числа зерен кварца на поверхности зерен лейкоксона. В результате механических воздействий в процессе обогащения нефтетитановой руды часть зерен кварца оттирается с поверхности лейкоксона, что и является причиной снижения концентрации диоксида кремния в классах малой крупности зерен тяжелых фракций.

Обработка полученных данных позволила рассчитать распределение компонентов концентрата по фракциям. На рис. 1, б представлены данные распределения диоксида титана. Около 90,6 % TiO_2 в концентрате входит в состав отдельных зерен лейкоксона, которые отделяются в тяжелые фракции, при этом 2,7 % TiO_2 связано с «легкими» зернами кварц-лейкоксоновых агрегатов; оставшиеся 6,7 % TiO_2 распределяются между шламовой фракцией и зернами крупнее 0,63 мм.

Данные распределения диоксида кремния представлены на рис. 1, в. С зернами лейкоксона связано более половины (53 %) количества SiO_2 , содержащегося в концентрате. При этом около 41 % SiO_2 входит в состав легких фракций, на долю фракций +0,63 и -0,05 мм приходится оставшиеся 6 % SiO_2 .

В табл. 5 приведены распределения остальных элементов концентрата. Ниобий, ванадий и тантал, содержащиеся в концентрате, входят в состав рутила и анатаза в виде изоморфных примесей. По этой причине распределение этих элементов практически полностью совпадает с распределением диоксида титана.

Поскольку железо, натрий, алюминий, калий и магний являются компонентами алюмосиликатов, то,

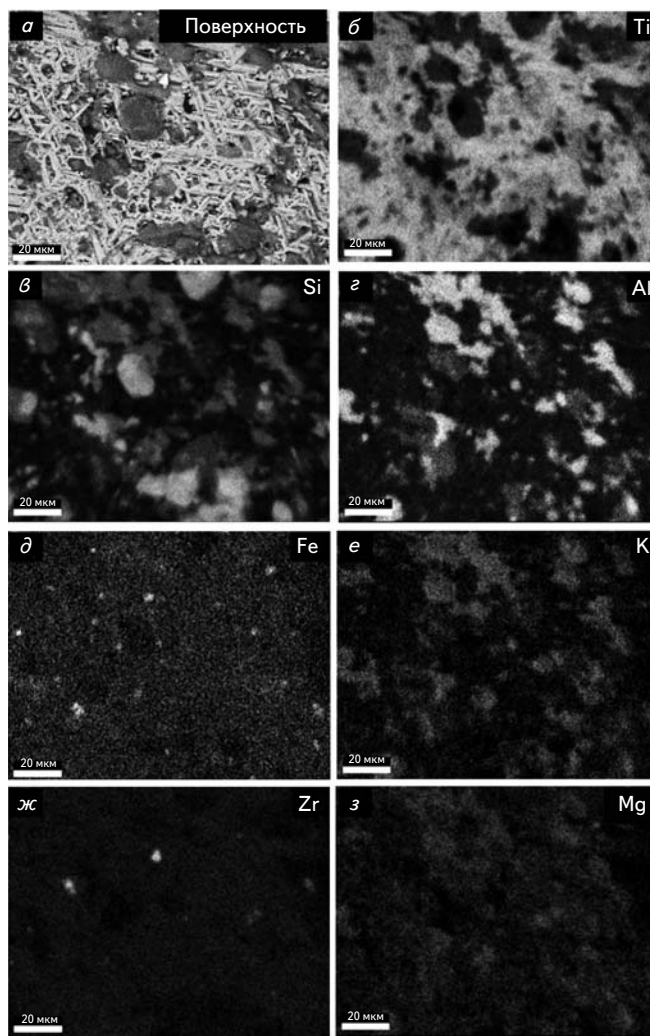


Рис. 4. Карты распределения элементов в сечении зерна лейкоксона (англиф):

а — микрофотография поверхности аншлифа зерна лейкоксона, на которой наблюдаются сетчатые двойниковые срастания (сагенитовая решетка) рутила с зернами кварца и алюмосиликатов; б — распределение титана; в — распределение кремния; г — распределение алюминия; д — распределение железа; е — распределение калия; ж — распределение циркония; з — распределение магния

Таблица 4

Химический состав тяжелых фракций концентрата в пересчете на высшие оксиды

Класс крупности, мм	Массовая доля, %						
	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Прочие
-0,1+0,05	69,88	23,94	2,56	2,43	0,48	0,14	0,58
-0,16+0,1	66,90	27,38	2,95	1,70	0,55	0,14	0,38
-0,25+0,16	64,94	29,30	3,17	1,47	0,59	0,15	0,39
-0,315+0,25	63,19	31,04	3,22	1,50	0,57	0,15	0,33
-0,4+0,315	63,19	31,16	3,03	1,66	0,50	0,15	0,32
-0,5+0,4	64,43	29,95	2,96	1,67	0,48	0,15	0,35
-0,63+0,5	64,59	29,81	2,59	2,12	0,41	0,14	0,34

анализируя распределение данных элементов, можно заключить, что около 73–78 % алюмосиликатов, содержащихся в концентрате, входит в состав зерен лейкоксона.

Основное количество фосфора в концентрате связано с остаточными содержаниями битумных и других органических соединений, присутствующих в нефти. Нефть в нефтетитановой руде смачивает пре-

имущественно титансодержащие зерна минералов и практически не смачивает зерна кварца. Именно это свойство нефти лежит в основе получения нефтетитанового коллективного концентрата. По этой причине основное количество битумов, остающееся после проведения окислительного обжига, содержится в зернах лейкоксона. В зернах фракций -0,16 мм содержится около трети от общего количества фосфора в концентрате. По всей видимости, в процессе обогащения нефтетитановой руды остатки битумов оттираются с поверхности зерен лейкоксона, что приводит к их концентрированию в мелких классах крупности концентрата.

Таблица 5

Распределение компонентов концентрата по фракциям

Компонент	Распределение по фракциям, %			
	-0,05 мм	-0,63+0,05 мм		+0,63 мм
		тяжелая фракция	легкая фракция	
Nb ₂ O ₅	3,8	91,9	1,9	2,8
V ₂ O ₅	2,9	90,2	3,9	2,5
Ta ₂ O ₅	5,0	91,2	1,4	3,0
P ₂ O ₅	18,0	73,3	6,8	2,5
ZrO ₂	5,4	84,6	7,7	1,9
Fe ₂ O ₃	5,2	78,4	13,3	2,3
Na ₂ O	3,2	79,5	14,6	3,1
Al ₂ O ₃	3,2	78,0	16,2	2,6
K ₂ O	3,5	76,1	18,0	2,6
MgO	3,0	73,6	20,8	2,4
CaO	3,2	40,5	53,3	2,1

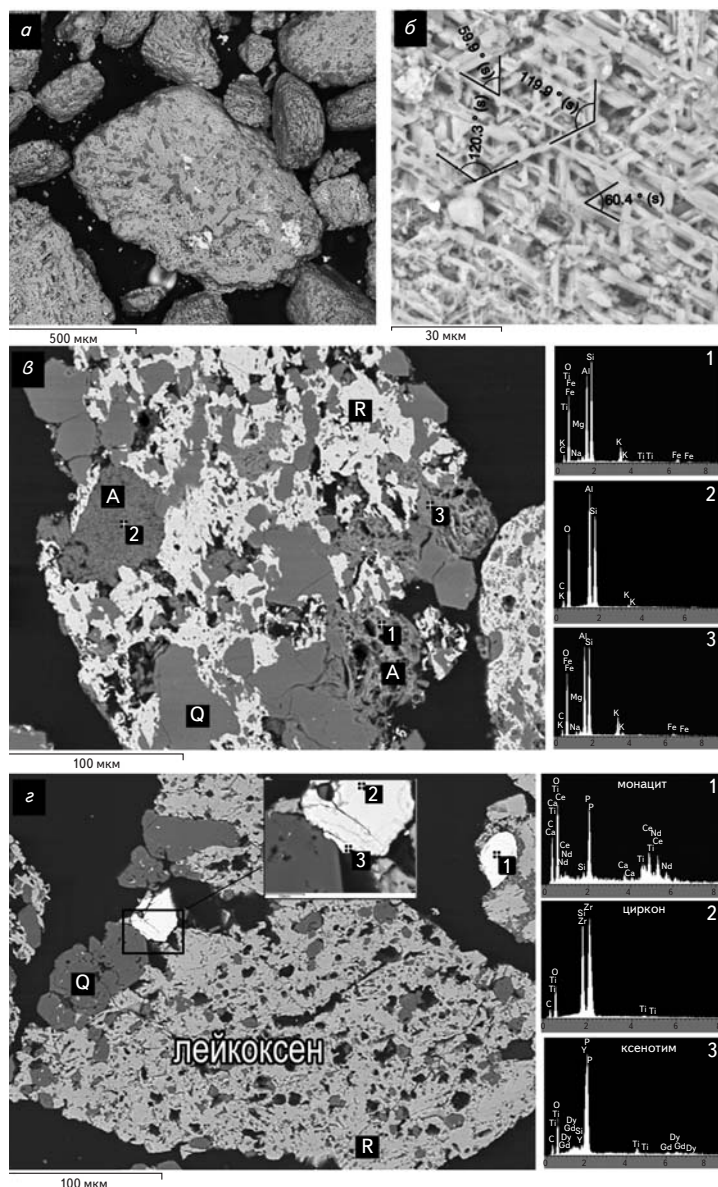


Рис. 5. Микрофотографии и спектры тяжелой фракции концентрата:

a – микрофотография зерен лейкокспена; *б* – микрофотография рутиловой сагенитовой решетки в зерне лейкокспена; *в* – микрофотография шлифа зерна лейкокспена и спектры алюмосиликата; *г* – микрофотография и спектры включений зерен монацита (1), циркона (2) и ксенотима (3) в зернах лейкокспена. А – алюмосиликат; Q – кварц; R – рутил и анатаз

Известно, что в битумных остатках нефти могут концентрироваться редкоземельные элементы [14]. При проведении микрозондовых исследований в зернах лейкокспена был обнаружен фосфат Ce, La, Nd – монацит и фосфат Y, Dy, Gd – ксенотим. На рис. 5, *г* приведены микрофотографии и рентгеновские спектры обнаруженных минералов.

Анализ данных распределения циркония показал, что около 75,3 % циркония, содержащегося в концентрате, связано с лейкокспеном. На рис. 4 представлена карта распределения циркония по поверхности сече-

ния зерна лейкокспена, из которой следует, что наличие циркония обусловлено присутствием зерен циркона, которые находятся в срастании с алюмосиликатами. Кроме того, около 9,4 % циркония присутствует в тяжелой фракции в виде свободных зерен циркона. Эти зерна имеют изометрическую форму и размеры 50–120 мкм, вследствие чего они концентрируются в тяжелых фракциях класса крупности –0,16 мм. Еще 7,7 % циркония содержится в легкой фракции, в которой циркон в качестве включений наблюдается в кварц-лейкокспеновых агрегатах и агрегатах изометрических зерен кварца (рис. 3, *a*).

Для переработки титансодержащего сырья хлорным способом в мире применяют только две технологии: хлорирование в реакторах кипящего слоя и хлорирование в расплаве солей. Первый метод переработки имеет ряд существенных преимуществ перед вторым, а именно: высокую производительность реактора, высокое извлечение титана, низкую энергоёмкость и малоотходность технологии [15–18].

Для использования чернового флотационного кварц-лейкокспенового концентрата в качестве сырья на действующих производствах требуется его доводка до состава, удовлетворяющего требованиям титановой промышленности.

Выше было показано, что в концентрате содержится около 21 % легких фракций, которые практически не несут в себе ценных компонентов. Поэтому нерудные зерна могут быть отделены гравитационными методами сепарации, что позволит повысить массовую долю диоксида титана в концентрате до 60–62 %. Состав дообогащенного концентрата будет близок к усредненному составу зерен лейкокспена. Дальнейшее обогащение чернового концентрата механическими методами невозможно ввиду особенностей минерального строения зерен лейкокспена. преимуще-

ством этого концентрата является низкое содержание щелочных и щелочноземельных металлов. Промышленное внедрение технологий химической доводки концентрата за счет растворения кварца щелочными реагентами не имеет перспективы из-за высоких производственных затрат.

Ввиду масштабности Ярегского месторождения наиболее рациональным путем использования его запасов является создание новой технологии глубокой переработки кварц-лейкоксового концентрата в тетрагидрохлорид титана.

Выводы

Основными минералами ярегского концентрата являются полиморфные модификации TiO_2 — рутил и анатаз, а также кварц и в меньшей степени измененные алюмосиликаты. Эти минералы определяют полиминеральный состав зерен лейкоксена в концентрате. Рудные минералы рутил, анатаз, циркон и монацит являются главными носителями всех ценных компонентов концентрата, а именно редких и редкоземельных элементов, таких как титан, ниобий, тантал, ванадий, цирконий и сумма РЗМ цериевой и иттриевой групп. Около 40 % зерен кварца в черновом концентрате не связано с лейкоксом и может быть отделено методом гравитационного обогащения. Однако в силу особенностей полиминерального состава и сложной структуры зерен лейкоксена получение кондиционного продукта из черного концентрата без применения гидрометаллургических процессов невозможно.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-13-00171).

Список литературы

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2013 году». М., Министерство природных ресурсов и экологии РФ, 2014. С. 219–226.
2. Пат. 2216517 РФ. Способ получения искусственного рутила из лейкоксенового концентрата / Г. Б. Садыков, И. М. Зеленова, В. К. Баканов, М. П. Федун. Оpubл. 20.11.2003.
3. Пат. 2090509 РФ. Способ комплексной переработки лейкоксенового концентрата / Г. Н. Кожевников, А. Г. Водопьянов, Н. А. Ватолин, Л. И. Леонтьев. Оpubл. 20.09.1995.
4. Пат. 2334799 РФ. Способ переработки нефтетитановых лейкоксеновых концентратов / А. В. Аладьин, В. В. Пастихин, Г. В. Ардасов, С. В. Агеев, Ю. П. Москвичев, И. А. Молодов. Оpubл. 21.06.2007.

5. Исследование процесса магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата / К. Г. Анисонян, Г. Б. Садыков, Т. В. Олюнина, Т. В. Гончаренко, Л. И. Леонтьев // *Металлы*. 2011. № 4. С. 62–67.

6. Пат. 2032756 РФ. Способ переработки лейкоксеновых концентратов / Б. А. Остащенко, И. Н. Бурцев, Н. Н. Усков. Оpubл. 10.04.1995.

7. Пат. 2250926 РФ. Способ переработки титан-кремнийсодержащих концентратов / М. П. Федун, В. К. Баканов, В. Е. Охрименко, Е. К. Георгиади, Л. Б. Чистов, В. В. Пастихин. Оpubл. 27.04.2005.

8. Обогащение лейкоксено-сидеритовых песчаников // *Титан и его сплавы: сб. статей*. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Вып. 5. С. 17–19.

9. Федорова М. Н. Химическая доводка титанового концентрата путем автоклавного выщелачивания кремневой кислоты // *Титан и его сплавы: сб. статей*. М.: Изд-во АН СССР, 1963. Вып. 9. С. 36–41.

10. Пат. 2336348 РФ. Способ переработки титан-кремнийсодержащих концентратов с получением искусственного рутила / М. П. Федун, В. К. Баканов, Ю. Н. Назаров, В. А. Крохин, В. В. Туляков. Приоритет 07.03.2007; Оpubл. 20.10.2008.

11. Особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с участием $Ca(OH)_2$ / Ю. В. Заблочкина, Г. Б. Садыков, Т. В. Гончаренко, Т. В. Олюнина, К. Г. Анисонян, Р. К. Тагиров // *Металлы*. 2011. № 6. С. 9–14.

12. Hydrothermal preparation of porous materials from a rutile-quartz concentrate / K. L. Zhanaveskin, R. V. Lukashev, M. N. Mahin, L. N. Zhanaveskin // *Ceramics International*. 2014. Vol. 40, Iss. 10, Pt. B, December. P. 16577–16580. Doi: 10.1016/j.ceramint.2014.08.013.


13. Исследование обогатимости нефтетитановой руды Ярегского месторождения с низким содержанием диоксида титана / К. М. Асончик, Г. Я. Аксенова, А. Е. Белов, В. П. Белова // *Обогащение руд*. 2015. № 1. С. 18–21.

14. Хаджиев С. Н., Шпирт М. Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012. 222 с.

15. Minkler W. W., Baroch E. F. The production of titanium, zirconium and hafnium // *Metallurgical Treatises* / J. K. Tien, J. F. Elliotts (Eds). Metallurgical Society of the AIME. P. 171–182.

16. Burger H., Bessinger D., Moodley S. Technical considerations and viability of higher titania slag feedstock for the chloride process // 7th Heavy Mineral conf. 2009. P. 187–194.

17. Den Hoed P., Nell J. The behaviour of individual species in the carbochlorination of titaniferous oxides. South African Institute of Mining and Metallurgy, 2003. P. 43–55.

18. Nell J., den Hoed P. Carbochlorination of rutile, titania slag and ilmenite in a bubbling fluidized bed reactor // XXII International Mineral Processing Congress. 2003. P. 1426–1433. 

Obogashchenie Rud, 2015, No. 5, pp. 25–32.

DOI: <http://dx.doi.org/10.17580/or.2015.05.05>

SPECIAL FEATURES OF THE YAREGSKOYE DEPOSIT QUARTZ-LEUCOXENE ROUGHER CONCENTRATE CHEMICAL AND MINERAL COMPOSITION

1) ZANAVESKIN Konstantin Leonidovich; 2) A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (Russia); 3) Ph. D. in Chemistry; 4) Senior Researcher; 5) zakon82@mail.ru;

1) MASLENNIKOV Aleksandr Nikolayevich; 2) Karpov Institute of Physical Chemistry (Russia); 4) Junior Researcher; 5) anmaslennikoff@gmail.com;

- 1) МАХИН Maksim Nikolayevich; 2) Karpov Institute of Physical Chemistry (Russia); 3) Ph. D. in Chemistry; 4) Senior Researcher; 5) makhin.maxim@gmail.com;
 1) ZANAVESKIN Leonid Nikolaevich; 2) A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (Russia); 3) Ph. D. in Chemistry; 4) Chief of Sector; 5) zanaveskin@ips.ac.ru.

1) Surname, name, patronymic; 2) Job; 3) Academic degree and knowledge; 4) Position; 5) Contacts.

The results of the studies on the Yaregskoye deposit quartz-leucoxene rougher concentrate representative sample are presented, this titanium deposit being the largest in Russia. The concentrates samples preparation for mineralogical analysis included the concentrate classification into size fractions and separation of ore minerals through division of the concentrate narrow size-fractions in bromoform. The obtained samples were studied by the AES, ICP-OES, XRS, SEM and EDX methods. The main minerals in concentrate are rutile, anatase, quartz, to a lesser degree altered aluminosilicates. Over 90 % of TiO₂ in concentrate is contained in individual grains of leucoxene, which is a polymineral aggregate based on rutile crystals lattice with acicular shape, forming sagenitic lattice. Other components of leucoxene grains are fine grains of quartz and grains of aluminosilicate, uniformly distributed in leucoxene particles volume in voids of sagenitic lattice. Leucoxene grains bind more than half of SiO₂ quantity, contained in concentrate. In view of the special features of leucoxene mineral structure, rougher concentrate reparation by mechanical methods is impossible. The ore minerals in concentrate: rutile, anatase, zircon, monazite and xenotime are main carrier minerals of all valuable components in concentrate, expressly, rare elements and rare-earth elements: titanium, niobium, tantalum, vanadium, zirconium and total rare-earth metals of cerium and yttrium groups. The most rational way of the concentrate utilization is development of a new hydrometallurgical technology for its advanced processing.

Key words: the Yaregskoye deposit, mineralogical analysis, leucoxene, quartz, titanium concentrate.

References

1. *O sostoyanii i ispolzovanii mineralno-syryevykh resursov Rossiyskoy Federatsii v 2013 godu* (On the status and use of mineral resources of the Russian Federation in 2013). State report. Moscow, Ministry of Natural Resources and Environment, 2014, pp. 219–226.
2. Pat. 2216517 RU.
3. Pat. 2090509 RU.
4. Pat. 2334799 RU.
5. Anisonyan K. G., Sadykhov G. B., Olyunina T. V., Goncharenko T. V., Leontyev L. I. Study of leucoxene concentrate magnetizing roasting. *Metally = Metals*, 2011, No. 4, pp. 62–67.
6. Pat. 2032756 RU.
7. Pat. 2250926 RU.
8. Leukoxen-siderite sandstone beneficiation. *Titan i yego splavy. Sbornik statey* (Titanium and its alloys: a collection of articles). Moscow, Academy of Sciences of the USSR, 1961, Iss. 5, pp. 17–19.
9. Fedorova N. M. Chemical finishing of titanium concentrate by pressure leaching of silicic acid. *Titan i yego splavy. Sbornik statey* (Titanium and its alloys: a collection of articles). Moscow, Academy of Sciences of the USSR, 1963, Iss. 9, pp. 36–41.
10. Pat. 2336348 RU.
11. Zablotskaya Yu. V., Sadykhov G. B., Goncharenko T. V., Olyunina T. V., Anisonyan K. G., Tagirov R. K. Features of leucoxene concentrate pressure leaching processes with Ca(OH)₂. *Metally = Metals*, 2011, No. 6, pp. 9–14.
12. Zanaveskin K. L., Lukashev R. V., Mahin M. N., Zanaveskin L. N. Hydrothermal preparation of porous materials from a rutile-quartz concentrate. *Ceramics International*, 2014, Vol. 40, Iss. 10, Part B, December, pp. 16577–16580. Doi: 10.1016/j.ceramint.2014.08.013.
13. Asonchik K. M., Aksenova G. Ya., Belov A. Ye., Belova V. P. The Yaregskoye deposit petroliferous titanium ore, characterized by low titanium dioxide-content, dressability study. *Obogashchenie Rud*, 2015, No. 1, pp. 18–21.
14. Khadzhiev S. N., Shpirt M. Ya. *Mikroelementy v neftyakh i produktakh ikh pererabotki* (Trace elements in oils and their products). Moscow, Nauka, 2012, 222 p.
15. Minkler W. W., Baroch E. F. The production of titanium, zirconium and hafnium. *Metallurgical Treatises*, J. K. Tien, J. F. Elliotts (Eds), Metallurgical Society of the AIME, pp. 171–182.
16. Burger H., Bessinger D., Moodley S. Technical considerations and viability of higher titania slag feedstock for the chloride process. 7th Heavy Mineral conf., 2009, pp. 187–194.
17. Den Hoed P., Nell J. The behaviour of individual species in the carbochlorination of titaniferous oxides. South African Institute of Mining and Metallurgy, 2003, pp. 43–55.
18. Nell J., den Hoed P. Carbochlorination of rutile, titania slag and ilmenite in a bubbling fluidized bed reactor. XXII International Mineral Processing Congress, 2003, pp. 1426–1433.

Acknowledgements

The studies were performed with the aid of the Russian Science Foundation Grant (Project No. 15-13-00171).