

STUDY OF CORS GEODYNAMIC MOVEMENTS TO SUBSTANTIATE CONTROL METHODS OF THE DISPLACEMENT PROCESS IN DEPOSITS OF THE URAL REGION

Panzhin Andrey Alexeevich – PhD (Eng.), Scientific Secretary, Institute of Mining, UB, RAS, Ekaterinburg, Russia. Phone: +7(343)350 44 76. E-mail: panzhin@igduran.ru.

Abstract. This paper gives a solution to the problem of choosing survey marks to control the displacement process, which can be considered relatively free from the influence of natural and man-made deformation processes accompanying the development of deep deposits of the Urals. For the purposes of a practical use survey marks of monitoring stations may be bound to the IGS network using CORS (Continuously Operating Reference Stations), which continuously accumulate data.

Keywords: process of displacement, modern geodynamics, deformation processes, ore deposits, survey mark, GPS, CORS.

References

1. Panzhin A.A., Panzhina N.A. Satellite geodesy-aided geodynamic monitoring in mineral mining in the Urals. *Journal of Mining Science*, 2012, no. 48(6), pp. 982-989.
2. Panzhin A.A. The role of tectonic disturbances in the process of shifting the mines of the Vysokogorsky Ore Mining and Processing Plant. *Mining Informational and Analytical Bulletin*, 2005, no. 4, pp. 131-136.
3. Panzhin A.A. Study of the Earth's surface displacement when developing ore deposits using areal instrumental procedure. *News of higher educational institutions. Mining Journal*, 2009, no. 2, pp. 69-74.
4. Panzhin A.A. Study of harmonics of quasiperiodic modern rock mass deformations in large spatial-temporal bases. *Mining Informational and Analytical Bulletin*, 2010, no. 9, pp. 313-321.
5. Panzhin A.A. Study of deformation of rock masses in large spatial-temporal bases using continuously operating stations. *News of higher educational institutions. Mining Journal*, 2008, no. 8, pp. 59-66.
6. Panzhin A.A. Solving the problem of the choice of survey marks in the study of the displacement process at the facilities of subsoil use. *Mine surveying and subsoil use*, 2012, no. 2, pp. 51-54.

УДК 622.341; 669.162

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ КОМПЛЕКСНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОМАГНЕЗИАЛЬНЫХ СИДЕРИТОВ

Клочковский С.П., Смирнов А.Н., Савченко И.А.

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Россия

Аннотация. В статье приведены результаты исследований, которые могут быть положены в основу модернизации ныне применяемой технологии, или использованы для разработки основ технологии комплексной переработки высокомагнезиальных сидеритов, удовлетворяющей современным экологическим требованиям. Установлено, что применение разработанных принципов для переработки сидеритовых руд Бакальского месторождения позволяет получать два продукта: железорудный концентрат с содержанием железа на уровне 60% (против 50–52% по применяемой технологии) и магнезию, с содержанием оксида магния не ниже 98%.

Ключевые слова: сидеритовая руда, оксид магния, обжиг, выщелачивание, угольная кислота, магнезиоферрит, магнезиовостит, рентгеноструктурный анализ.

Введение

Проблема повышения качества, конкурентоспособности и роста объемов потребления железорудного сырья вызывает необходимость вовлекать в производство руды, которые по тем или иным причинам не могли быть использованы в металлургии или использовались в ограниченных объемах. К таковым относятся сидериты с высоким содержанием оксида магния, например руды Бакальского месторождения (Россия,

Челябинская область), запасы которых составляют свыше 1 млрд т. Бакальские сидериты обладают высокой стабильностью химического состава, низким содержанием вредных примесей: фосфора менее 0,05%, серы 0,1–0,3%. В то же время содержание оксида марганца в них доходит до 2%. Всё это делает бакальские сидериты перспективным сырьем как для получения высококачественных сталей, так и реализации процессов прямого восстановления железа. Основным препятствием, ограничивающим широкое использование бакальских сидеритов, является относительно низкое содержание же-

леза ($Fe_{общее}$ 27–30%) и высокое содержания оксида магния (MgO от 10% и выше). Создание экологически безопасных и ресурсосберегающих схем переработки руд подобных месторождений является насущной проблемой. Экономика этих схем будет определяться степенью извлечения железа и сопутствующих элементов. Комплексное использование руд Бакальского месторождения предполагает, в отличие от ранее реализованных схем, не только повышение содержания железа в железорудном концентрате, но и получения второго продукта – магнезии, с содержанием оксида магния не менее 98% или различных солей магния [1]. Результаты исследований, которые рассмотрены в данной работе, могут быть использованы для разработки основ технологии комплексной переработки высокомагнезиальных сидеритов, удовлетворяющей современным экологическим требованиям.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характеристика сидеритовых руд

Бакальского месторождения и существующей технологии их переработки

Основным рудообразующим минералом бакальских карбонатных железных руд является сидероплазит, на который приходится, в среднем, 75–80%. Нерудные материалы: доломит, кварцит, алюмосиликаты сланцы составляют 20–25% (табл. 1). Химический состав бакальских сидеритов приведен в табл. 2.

Таблица 1

Минералогический состав бакальских сидеритов

Минеральные оставляющие	Содержание, %
Сидероплазит	75–80
Гидроксиды железа	< 1
Кварц-серицитовые сланцы, диабаз	8–12
Кварц, кварцит	11–12
Пирит	< 0,1

Таблица 2

Усредненный химический состав бакальских сидеритов

2007 год								
Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	п.п.*
30,1	34,6	4,6	9,4	3,7	9,4	1,3	3,4	33
2012 год								
Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	П.п.
29,3	37,1	0,7	12,0	5,3	2,5	1,1	1,0	35,8

* п.п. – потери при прокаливании.

Оптические и электронно-микроскопические исследования показали, что в бакальских сидеритах имеются как макроскопические, так и микроскопические включения нерудных материалов (рис. 1), которые, в принципе, могут быть удалены с использованием традиционных способов обогащения

(например, сухая или мокрая магнитная сепарация, флотационные, электростатические методы и др.). Разделение же железа и магния как в исходной руде, так и продуктах ее обжига с применением традиционных способов обогащения невозможно, т.к. и в том, и в другом случае они входят в общую кристаллическую решетку. Поэтому продукт, концентрат обожженного сидерита (КОС), получаемый по ныне применяемой технологии переработки бакальских сидеритов, которая сводится к обжигу сырой руды в шахтных печах при температуре 1000–1100°C в окислительной атмосфере и сухой магнитной сепарации, состоит, в основном, из химически устойчивой шпинели – магнезиоферрита ($MgFe_2O_4$) и содержит до 18% оксида магния:

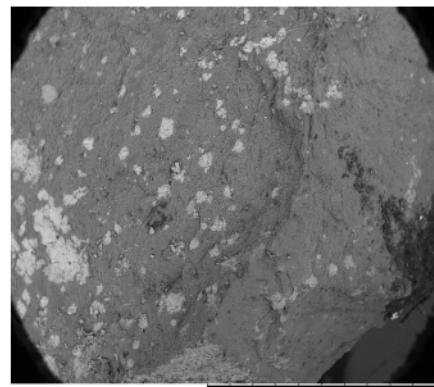
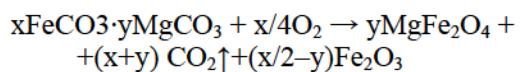


Рис. 1. Макро- и микровключения нерудных материалов в бакальской руде

Для получения качественного железорудного сырья необходима модернизация ныне применяемой технологии или создание технологии комплексной переработки высокомагнезиальных сидеритов.

Практически приемлемым направлением в получении продукта с малым содержанием оксида магния является структурное разрушение кристаллической решетки методами пиро- и гидрометаллургии. Первое направление – это

высокотемпературный восстановительный обжиг, приводящий к выделению железа в самостоятельную фазу [2]. Однако это направление, в настоящее время, не является рентабельным и не предполагает получение второго продукта, т.е. оксида магния, который переходит в шлак.

Второе направление – химическое обогащение руды или продукта ее термического разложения (выщелачивание) должно основываться на применении способа (реагента), обеспечивающего селективное извлечение одного из компонентов. Предлагаемые способы выщелачивания оксида магния с использованием сильных минеральных кислот (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) не пригодны как с экономической, так и экологической точки зрения.

Проведенные исследования показали, что для получения железорудного концентраты с малым содержанием оксида магния можно селективно выщелачивать последний, используя слабую угольную кислоту (раствор диоксида углерода в воде). Для этого необходимо проводить обжиг высокомагнезиальных сидеритов в условиях, которые препятствовали бы образованию магнезиоферрита, т. н. «мягкий обжиг», проводимый при пониженных температурах, в отсутствии свободного кислорода. Диоксид углерода, образующийся при диссоциации сидероплазита, можно использовать для выщелачивания оксида магния. В этом случае, в отличие от ранее реализованных схем, возможно не только повышение содержания железа в железорудном концентрате, но и получение второго продукта – магнезии, с содержанием оксида магния не менее 98%, или различных солей магния. Получение двух продуктов повышает рентабельность технологии переработки высокомагнезиальных сидеритов.

Результаты термогравиметрии, электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа

Термограмма (рис. 2) демонстрирует, что диссоциация сырой руды начинается при температурах ниже $400^\circ C$, а заканчивается при температуре выше $750^\circ C$. Полное разложение сидероплазита происходит при температурах менее $650^\circ C$, тогда как разложение минералов типа магнезит, доломит, кальцит происходит при более высоких температурах (второй пик, см. рис. 2). Таким образом «мягкий обжиг» сырой руды соответствует обжигу при температурах 550 – $650^\circ C$, при которых разлагается только сидероплазит, без доступа атмосферного воздуха (время обжига определяется по прекращению выделения диоксида углерода). Продукт разложения сидероплазита ферромагнитен, что позволяет отделять его от основной частинерудных материалов.

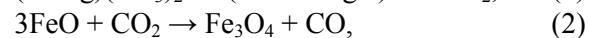
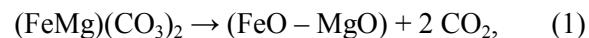
Электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования показали, что КОС, полученный в условиях «мягкого обжига», в ос-

новном состоит из магнетита (Fe_3O_4), магнезиовюстита (твёрдый раствор FeO - MgO), небольшого количества периклаза и, возможно, магнезиоферрита (рис. 3). В КОСе, кроме того, присутствуют вкрапления примесных пород – кальцит, доломит, кварцит и др.

Необходимо отметить, что магнетит (Fe_3O_4 ($Fe^{2+}2Fe^{3+}O_4$) и магнезиоферрит ($MgFe_2O_4$ ($Mg^{2+}2Fe^{3+}O_4$) имеют идентичную кристаллическую структуру. Поэтому пики на дифрактограмме будут практически идентичными. Разница между этими двумя минералами в том, что одна и та же кристаллографическая позиция в структуре занята либо Fe^{2+} , либо Mg^{2+} . Количество того или иного может меняться от 0 до 1. Например, магнезиоферрит может иметь различное содержание Fe: ($Mg_{0,9}Fe_{0,1}FeO_4$ или ($Mg_{0,5}Fe_{0,5}FeO_4$ и т.д. В зависимости от того, сколько Mg и сколько Fe содержится в данном минерале, интенсивность пиков будет немного варьировать, а позиция пиков может слегка меняться.*

В случае магнезиовюстита, как показали рентгеноструктурные исследования, в составе КОС имеются твердые растворы переменного состава – от (FeO)_{0,407}(MgO)_{0,593} до (FeO)_{0,09}(MgO)_{0,91}.

Образование основных фаз при «мягком обжиге» сидероплазита можно объяснить за счет протекания реакций:



Наличие свободного углерода подтверждается химическими и электронно-микроскопическими методами. Из КОСа, полученного в условиях «мягкого обжига», можно извлечь до 50% содержащегося в нем оксида магния угольной кислотой в течение 5 ч, при температуре 20–25°C и давлении CO_2 , равном одной атмосфере [3].

С целью повышения степени извлечения оксида магния и увеличения скорости процесса его выщелачивания были изучены различные способы активации КОСа. Активацию проводили после «мягкого обжига» и магнитной сепарации. Было установлено, что активация может быть достигнута за счет дезинтеграции, в первую очередь магнезиовюстита, фазы, в которой в основном и содержится оксид магния (рис. 4).

* Мессбауэровский спектр магнетита представляет собой суперпозицию двух секстетов, один из которых относится к ионам Fe^{3+} в тетраэдрической позиции (A), а другой к ионам $Fe^{3+} + Fe^{2+}$ в октаэдрической позиции (B). Анализ мессбауэровского спектра КОС показал, что происходит вхождение Mg^{2+} в октаэдрическую подрешетку (B). Исследования были выполнены на спектрометре СМ2201 с источником излучения ^{57}Co в матрице Rh, а анализ результатов проведен с помощью программы Univem-2 (Институт минералогии РАН, г. Миасс, Миронов А.Б., Никандрова Н.К.).

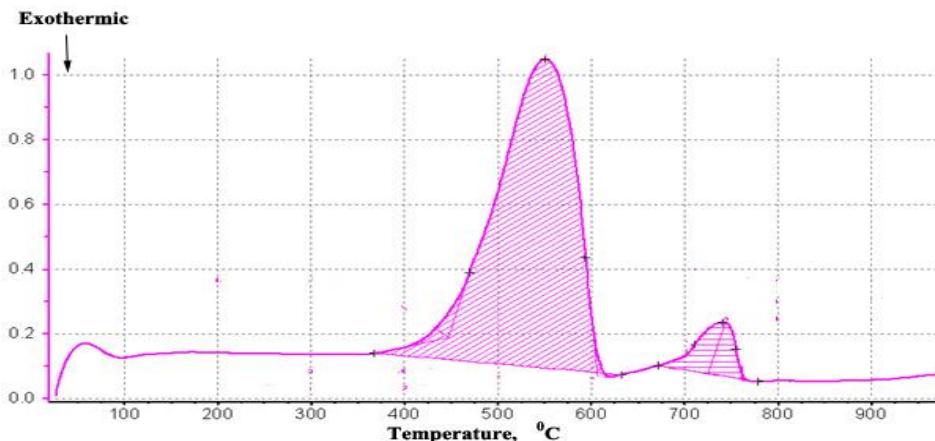


Рис. 2. Термограмма сырой руды бакальского месторождения

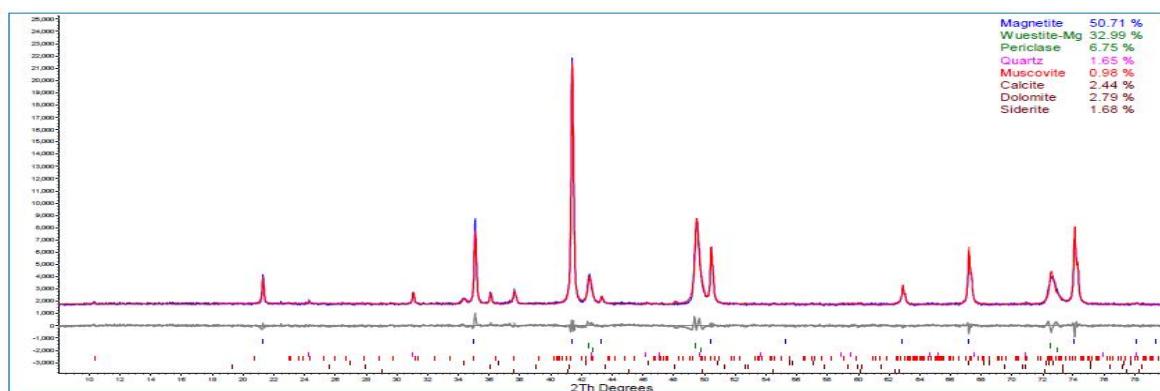


Рис. 3. Дифрактограмма КОС, полученного в условиях мягкого обжига (количественный анализ проведен с помощью программного пакета DIFFRAC.TOPAS (версия 4.2), дифрактометр D8 ADVANCE, лаборатория Bruker AXS, Karlsruhe, Германия, Гавриленко Полина)

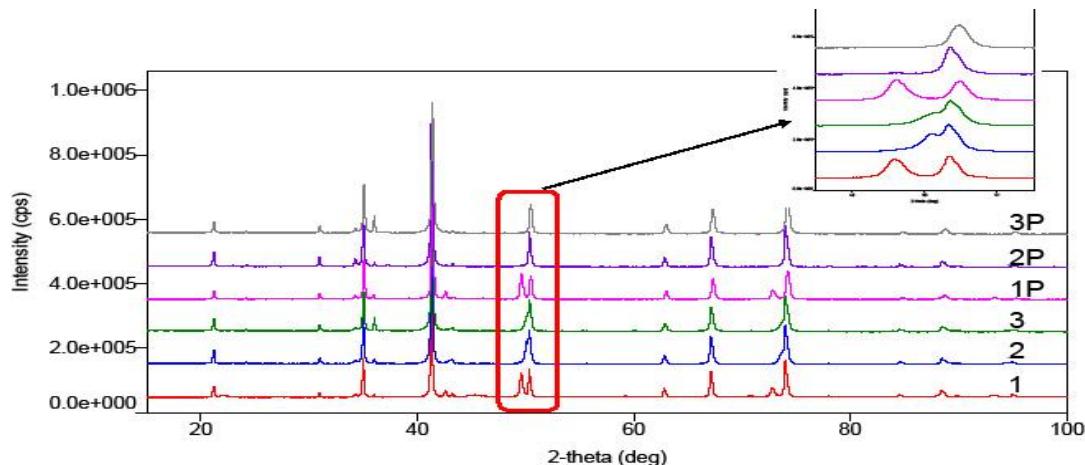


Рис. 4. Дифрактограммы КОС (1–3) и соответствующие им дифрактограммы железорудного концентрата (1Р–3Р)

По данным рентгеновской дифрактометрии до активации в КОС содержалось около 20% магнезиовюстита состава $(\text{FeO})_{0,407} (\text{MgO})_{0,593}$ (см. **рис. 4**, дифрактограмма 1), а после активации в образцах присутствовала только магнезиовюститная фаза состава $(\text{FeO})_{0,09} (\text{MgO})_{0,91}$

(рис. 4, дифрактограмма 2, 3).

Анализ состава образцов железорудного концентрата, которые были получены из КОС до активации (см. **рис. 4**, дифрактограмма 1Р) и после активации (см. **рис. 4**, дифрактограмма 2Р, 3Р), показал, что после выщелачивания угольной

кислотой в образцах 2Р и 3Р полностью отсутствует магнезиовюститная фаза состава $(\text{FeO})_{0,09}$ $(\text{MgO})_{0,91}$, а в образце 1Р магнезиовюстита фаза $(\text{FeO})_{0,407}$ $(\text{MgO})_{0,593}$ присутствует. Это означает, что оксид магния, входящий в состав магнезиовюститной фазы $(\text{FeO})_{0,09}$ $(\text{MgO})_{0,91}$, полностью удаляется (выщелачивается угольной кислотой), тогда как из магнезиовюстита состава $(\text{FeO})_{0,407}$ $(\text{MgO})_{0,593}$ он удаляется лишь частично (исследования были выполнены на дифрактометре MiniFlex (Rigaku Corporation, Application Laboratories, Tokyo, Bing Yue)).

Получение магнезии и железорудного концентратов в лабораторных условиях

Как было отмечено выше, из КОСа, который не подвергался активации, угольной кислотой можно извлечь до 50% содержащегося в нем оксида магния за 5 и более часов. Если же проводить активацию КОСа, то доля извлекаемого оксида магния составляет более 70% от первоначального всего за один час. Таким образом, за счет активации скорость выщелачивания оксида магния резко возрастает, а степень извлечения MgO из КОСа увеличивается с 50 до 70%. Данные результаты были получены в лабораторных условиях по следующей схеме: КОС, после «мягкого обжига» и активации, или без нее, подвергается сухой магнитной сепарации при напряженности магнитного поля 50–100 кА/м, затем извлеченную магнитную фракцию доизмельчают до крупности частиц 0,2–0 мм и помещают в реактор для выщелачивания, которое проводят раствором угольной кислоты при давлении углекислого газа в реакторе в одну атмосферу и постоянном перемешивании.

В **табл. 3** приведены значения степени извлечения оксида магния из обожженного и активированного КОСа, в зависимости от времени выщелачивания [4]. Оксид магния переходит в раствор в виде растворимого бикарбоната магния: $\text{MgO} + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Все остальные компоненты остаются в твердой фазе (оксид кальция переходит в раствор в незначительных количествах). Раствор отделяется от твердой фазы, нагревается до 80–90°C, при этом из него выпадает нерастворимый карбонат магния $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Последний при прокаливании выше 650°C разлагается на оксид магния и диоксид углерода. Получающаяся при этом магнезия содержит не менее 98% MgO . Оставшаяся твердая фаза промывается водой, сушится и может быть использована для получения агломерата. Состав железорудного концентратата, полученного в соответствии с предлагаемой технологией, приведен в **табл. 4**.

Таблица 3

Степень извлечения оксида магния из обожженного и активированного КОСа, в зависимости от времени выщелачивания (соотношение твердое – жидкое 1/15, температура 22°C, $\text{P}_{\text{CO}_2} = 1$ атм., крупность частиц 0,2–0 мм, состав сырой руды – табл. 2, данные за 2012 год)

Продолжительность выщелачивания, мин	10	20	30	40	50	60	70	80
Степень извлечения, %	27	46	59	64	69	72	73	73

Оставшаяся твердая фаза промывается водой, сушится и может быть использована для получения агломерата. Состав железорудного концентратата, полученного в соответствии с предлагаемой технологией, приведен в **табл. 4**.

Таблица 4

Химический состав руды и продуктов, полученных в лабораторных условиях по технологии комплексного использования высокомагнезиальных сидеритов

Продукт	Feобщ	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Ca O	MnO	MgO	п.п.	Feобщ / MgO
Исходная руда, %	27,4	34,0	1,4	3,2	7,3	1,12	12,9	35,9	2,12
Магнитная часть КОС, %	51,6	21,9	49,4	2,5	1,7	1,72	17,8	3,5	2,9
Немагнитная часть (хвосты), %	13,5	11,3	87,3	5,9	19,0	0,75	13,0	38,1	1,04
Железорудный концентрат, %	61,2	0,2	82,6	2,7	2,0	1,93	5,7	3,1	9,87
Магнезия	0,09	–	–	0,125	0,83	0,05	98,5	0,2	–

Из приведенных данных видно, что соотношение железо – магний в полученном продукте повысилось до 9,87 против 2,9 в КОСе. Значительное повышение содержания железа в железорудном концентрате произошло, прежде всего, за счет извлечения более 70% содержащегося в КОСе оксида магния.

Выводы:

- Установлено, что при обжиге сидереплита в «мягких условиях» образуется продукт, состоящий в основном из магнетита, магнезиовюстита, небольшого количества периклаза и, возможно, магнезиоферрита. Из этой совокупности фаз возможно извлечение оксида магния раствором угольной кислоты, но процесс идет с невысокой скоростью и доля удаленного оксида магния не превышает 50%.

2. Для увеличения полноты и скорости выщелачивания оксида магния необходима активация КОСа, которая почти на порядок увеличивает скорость выщелачивания и позволяет извлекать до 70% оксида магния раствором угольной кислоты.

3. Найдено, что активация обожженного в «мягких условиях» сидероплезита приводит к изменению количественного соотношения между компонентами фазы; в частности, магнезиовюстит состава $(\text{FeO})_{0,407} (\text{MgO})_{0,593}$ превращается в магнезиовюститовую фазу состава $(\text{FeO})_{0,09} (\text{MgO})_{0,91}$. Вследствие этого почти на порядок возрастает скорость выщелачивания оксида магния и более чем на 40% повышается доля извлекаемого оксида магния.

4. Разработаны основные принципы технологии комплексного использования высокомагнезиальных сидеритов, применение которых позволяет извлекать до 70% содержащегося в обожженном сидерите оксида магния и получать железорудный концентрат с содержанием железа на уровне 60% и магнезию, с содержанием оксида магния не ниже 98%.

5. Применение технологии комплексного ис-

пользования высокомагнезиальных сидеритов не приведет к изменению экологических условий существующих способов переработки высокомагнезиальных сидеритовых руд, поскольку не предусматривает применение для выщелачивания MgO сильных кислот (соляной, серной, азотной), а также других соединений. Диоксид углерода, используемый при выщелачивании, получается при обжиге исходной руды.

Список литературы

1. Применение методов пиро- и гидрометаллургии для переработки сидеритовых руд с высоким содержанием оксида магния / Колокольцов В.М., Бессмертных А.С., Бигеев В.А., Клочковский С.П., Смирнов А.Н. // Горный журнал. Черные металлы: специальный выпуск. 2012. С. 22–24.
2. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Леонтьев Л.И., Ватолин Н.А., Шаврин С.А., Шумаков Н.С. М.: Металлургия, 1997. 432 с.
3. The Principles of Processing Siderite Ores with a high Magnesium Oxide Content / S. Klochkovskii, A. Smirnov // Defect and Diffusion Forum 2012. Vols. 326–328, pp. 111–114.
4. Клочковский С.П., Смирнов А.Н., Лаптев А.П. Кинетика выщелачивания оксида магния из продуктов обжига высокомагнезиальных сидеритов // Теория и технология metallurgicheskogo proizvodstva: mazregion. сб. науч. тр. Магнитогорск, 2012. Вып. 12. С. 117–120.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

DEVELOPMENT OF PHYSICO-CHEMICAL BASES OF AN OVERALL USE OF HIGH-MAGNESIA SIDERITES

Klochkovskiy Stanislav Pavlovich – Ph.D. (Chemistry), Magnitogorsk, Russia. Phone: +7 (3519) 42 31 11. E-mail: klochkovskiy37@mail.ru

Smirnov Andrey Nikolayevich – Ph.D. (Physics and Mathematics), Head of the Department of Physical Chemistry and Chemical Technology, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Russia. Phone: +7 (3519) 29 85 78. E-mail: sman@magt.ru

Savchenko Ilya Andreyevich – Postgraduate Student, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Russia. E-mail: savchenkoilya@mail.ru

Abstract. This article contains results of research which may be used as a basis for modernization of a currently applied technology or development of a basic technology for integrated processing of high-magnesia siderites, which satisfies current environmental requirements. It is found that the application of the developed principles for processing of siderite ores of the Bakal deposit allows us to produce both an iron ore concentrate with the content of iron up to 60% (in comparison with 50-52% of iron using the applied technology) and magnesia with the content of magnesium oxide higher than 98%.

Keywords: siderite ore, magnesium oxide, roasting, leaching, carbonic acid, magnesioferrite, magnesiowustite, X-ray structure analysis.

References

1. Kolokoltsev V.M., Bessmeritnykh A.S., Bigeev V.A. Klochkovskiy S.P., Smirnov A.N. Application of pyro- and hydrometallurgical methods to process siderite ores with a high content of magnesium oxide. Mining Journal. Ferrous metals. Special Edition. 2012, pp. 22-24.
2. Leontev L.I., Vatolin N.A., Shavrin S.A., Shumakov N.S. Pirometallurgicheskaya pererabotka kompleksnykh rud [Pyrometallurgical processing of complex ores]. Moscow: Metallurgy, 1997. 432 p.
3. Klochkovskii S., Smirnov A. The Principles of Processing Siderite Ores with a high Magnesium Oxide Content. Defect and Diffusion Forum 2012, Vols. 326–328, pp. 111-114.
4. Klochkovskiy S. P., Smirnov A. N., Laptev A. P. Kinetics of magnesium oxide leaching from products of roasting of high-magnesia siderite Teoriya i tekhnologiya metallurgicheskogo proizvodstva [Theory and technology of metallurgical production]. Magnitogorsk, 2012, iss. 12, pp. 117-120.