

На правах рукописи

ПАВЛОВА Ульяна Михайловна

**ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ФЛОТАЦИОННОЙ СЕПАРАЦИИ
ЧЕРНОСЛАНЦЕВОГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ**

Специальность 25.00.13 – Обогащение полезных ископаемых

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург –2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет».

Научный руководитель –

доктор технических наук, профессор

Александрова Татьяна Николаевна

Официальные оппоненты:

Курков Александр Васильевич

доктор технических наук, ФГБУ «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н. М. Федоровского», главный научный сотрудник–советник генерального директора по технологии

Немчинова Лариса Анатольевна

кандидат технических наук, ООО «МЭК-Майнинг», директор технологического департамента

Ведущая организация –

СП ЗАО «Изготовление, Внедрение, Сервис»

Защита состоится 04 декабря 2018 г. в 14 час 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.224.03 при Санкт-Петербургском горном университете по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, В.О., 21-я линия, д.2, ауд. 1171 а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 04 октября 2018 г.

**УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета**

**БРИЧКИН
Вячеслав Николаевич**

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Современный комплекс горнодобывающей промышленности сталкивается с рядом проблем – снижение качества разрабатываемых природных месторождений, увеличение количества трудно извлекаемых минералов, что влечет за собой необходимость в разработке высокоэффективных технологий и вовлечение в переработку новых видов сырья. Решением данных проблем может служить разработка новых способов извлечения ценных компонентов с использованием различных механических, физико-химических и энергетических воздействий, применение новых реагентов, которые, в ряде случаев, позволяют значительно повысить эффективность обогащения и извлечь минералы из труднообогатимого и нетрадиционного минерального сырья.

Большой вклад в развитие теории и практики интенсификации процессов флотации внесли известные ученые: И.Н. Плаксин, В.А. Чантурия, С.И. Митрофанов, А.М. Околович, А.В. Глембоцкий, С.И. Иванков, А.В. Курков, М.И. Манцевич, В.Е. Вигдергауз, С.О’Connor, E. Forssberg, A.M. Gaudin, G.W. Polling и др.

В качестве нетрадиционных источников ценных компонентов могут быть использованы крупнообъемные залежи черных сланцев, пригодные для открытой отработки. В конце 20-го века учеными были обнаружены месторождения потенциально металлоносных черных сланцев в различных странах (Китае, Канаде, Польше, России, Узбекистане и др.), которые можно рассматривать как новый промышленно значимый источник благородных, цветных и редких металлов.

Одним из таких перспективных источников для извлечения редких металлов являются диктионемовые сланцы Ленинградской области. Всероссийский научно – исследовательский геологический институт имени А.П. Карпинского в период с 2009 по 2010 годы проводил работы по детальному изучению диктионемовых сланцев. Анализ результатов обширного опробования показал наличие

черносланцевого сырья достигается применением механохимоактивации на стадии рудоподготовки с использованием аминов.

2. Использование данных термодинамического моделирования и прогностических регрессионных моделей зависимости технологических показателей от времени воздействия и расхода реагентов, позволило обосновать новое техническое решение с использованием фотолитического воздействия при рациональных параметрах процесса для эффективного извлечения ценных компонентов из черносланцевого сырья.

Методы исследований. Обзор и анализ данных по черносланцевому сырью в России и за рубежом. Теоретические и экспериментальные исследования по рудоподготовке и флотации с использованием отраслевых методик. Анализ исходных проб и продуктов обогащения проводился с использованием лазерного анализатора частиц (Mastersizer 2000), рентгенофлуоресцентной спектроскопии (спектрометр EDX-8000), рентгеновской компьютерной микротомографии (SKYSCAN 1172), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ELAN-6100 DRC), электронной микроскопии (Table top microscope TM 3000), дифрактометрического, нейронно-активационного анализом (реактор ВВР-М). Обработка результатов экспериментов с использованием программных комплексов Statistica и HSC Chemistry.

Практическая значимость работы:

– разработанные технологические решения по интенсификации флотации рекомендованы для получения концентратов, содержащих ценные компоненты, при переработке черносланцевого сырья;

– научные и практические результаты могут быть использованы при разработке новых и модернизации существующих горно-обогатительных комбинатов;

– результаты исследований могут быть использованы в учебном процессе при реализации основных образовательных

программ для студентов специальности «Горное дело» специализации «Обогащение полезных ископаемых» Санкт-Петербургского горного университета.

Достоверность научных положений, выводов и рекомендаций обеспечивается большим объемом экспериментальных исследований, с применением современных методов обработки и анализа полученных данных, согласованностью с опубликованными результатами других авторов, апробацией полученных результатов на международных и всероссийских конференциях.

Связь темы диссертации с научно-техническими программами, отраслевыми планами министерств.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с федеральной целевой программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы», утвержденной Постановлением Правительства Российской Федерации № 426 от 21 мая 2013 года, проект RFMEFI57417X0168.

Апробация работы. Основные положения работы обсуждались и получили одобрение на международных и всероссийских конференциях (2014: Международная конференция «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (г. Москва, ИПКОН РАН), 55 Konferencja Studenckich Kół Naukowych Pionu Górniczego, 5 grudnia (Польша, г. Краков); 2015: Международный форум-конкурс молодых ученых «Проблемы недропользования», Международная конференция «Комбинированные процессы переработки минерального сырья: теория и практика» (г. Санкт-Петербург, Горный университет), 66 Фрайбергская международная научная конференция (Германия, г. Фрайберг); 2016: Международная выставка-форум Solids 2016 (г. Санкт-Петербург, Экспофорум), Международная конференция «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Плаксинские чтения) (г. Санкт-Петербург, НПК «Механобр-техника»), Международный форум-конкурс

молодых ученых «Проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, Горный университет); 2017: Международный форум проектов программ Союзного государства – VI Форум вузов инженерно-технологического профиля (Беларусь, г. Минск), а также на семинарах кафедры обогащения полезных ископаемых Санкт-Петербургского горного университета.

Публикации.

Основные результаты исследований содержатся в 10 печатных трудах, в том числе в 4 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации (из них 2 статьи в международной базе цитирования Scopus), а также получено 2 патента на изобретение.

Личный вклад автора заключается в постановке и обосновании цели, формулировке задач, выборе объекта исследования; анализе научно-технической литературы по теме диссертации, разработке комплексной оценки эффективных физико-химических воздействий, проведении теоретических и практических исследований по обогащению черносланцевого сырья, обработке и интерпретации полученных данных экспериментальных исследований методами математической статистики, разработке технологических решений, направленных на повышение эффективности извлечения ценных компонентов при переработке нетрадиционного углеродистого сырья.

Благодарности. Автор глубоко признателен доктору технических наук, профессору Т.Н. Александровой и коллективу кафедры обогащения полезных ископаемых Горного университета за оказанную поддержку и научное консультирование на протяжении всей работы.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, включающего 115 источников, и 2 приложений. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков и 41 таблицу.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлена проблематика и актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, основные защищаемые положения, а также научная и практическая значимость полученных результатов исследований.

В первой главе проведен анализ современной научно-технической, нормативной и методической литературы в области обогащения нетрадиционного углеродистого сырья и способов их интенсификации для обоснования методов повышения эффективности извлечения стратегических металлов.

Во второй главе отражены результаты изучения характеристики объекта исследования, площади распространения диктионемовых сланцев, литологическое строение, разработан алгоритм и обоснован комплекс методов для исследования особенностей черносланцевого сырья с целью повышения эффективности их переработки. С помощью использования компьютерной томографии, электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) выявлены особенности минералогического строения диктионемовых сланцев, а также подтверждено наличие в образцах стратегически ценных компонентов.

В третьей главе обосновано применение механохимоактивации с использованием на стадии рудоподготовки аминокислоты, разработан способ повышения эффективности извлечения платиноидов из нетрадиционного платиносодержащего сырья и рекомендованы режимные параметры углеродистой флотации.

В четвертой главе выполнены анализ и систематизация основных физико-химических и энергетических воздействий на минеральное сырье, обоснован выбор эффективных физико-химических воздействий на последовательных стадиях трансформации минерального сырья в процессах обогащения и переработки, спрогнозированы формы нахождения ценных

компонентов с помощью термодинамического моделирования, обоснована область оптимальных условий протекания флотационного процесса для извлечения ценных металлов, разработан комплексный подход к обогащению черносланцевого сырья.

В пятой главе исследованы оценка минерально-сырьевой базы рения, металлов платиновой группы (МПГ) и объемы их производства, области применения рения и МПГ, как в Российской Федерации, так и в других ведущих странах мира. Приведен расчет основных технико-экономических показателей переработки диктионемовых сланцев.

В заключении даны выводы по результатам диссертационного исследования, предложены рекомендации по дальнейшему изучению данной тематики.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

1. Максимально возможное концентрирование стратегических металлов (металлов платиновой группы, редких металлов) в продуктах обогащения при переработке черносланцевого сырья достигается применением механохимоактивации на стадии рудоподготовки с использованием аминов.

В настоящее время диктионемовые сланцы рассматриваются как перспективный источник платиноидов и редких металлов. Так как эти руды относятся к упорным, то требуются нестандартные технологические подходы к их переработке.

Для определения состава и структуры диктионемовых сланцев образцы исходной руды были исследованы с применением современных методов химико-аналитического анализа (микротомограф SKYSCAN 1172, ИСП-МС ELAN-6100 DRC и др.). Результаты представлены на рисунке 1 и в таблице 1.

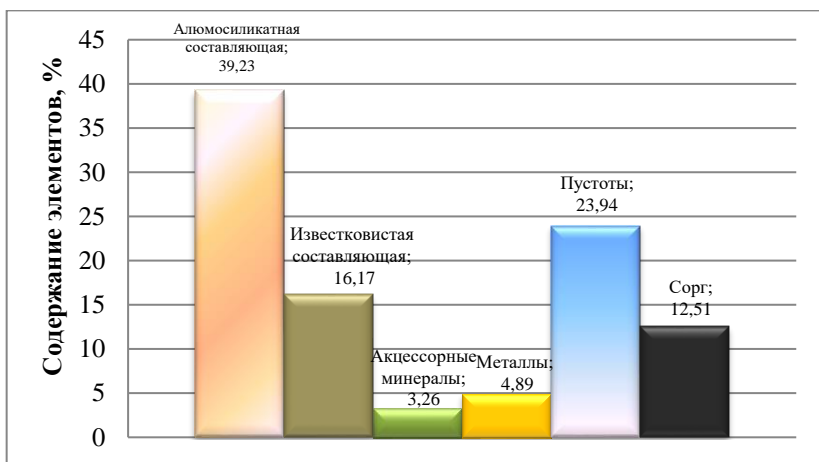


Рисунок 1 – Результат предварительного состава и структуры исходной руды (микротомограф SKYSCAN 1172)

Полученное процентное содержание типоморфных элементов в диктионемовых сланцах позволяет определить характер их распределения.

Таблица 1 – Содержание элементов в исходной руде по результатам ИСП – МС анализа (ELAN-6100)

Название элемента	Содержание, ppm	Название элемента	Содержание, ppm
<i>V</i>	<i>1070</i>	<i>Ag</i>	<i>0,19</i>
<i>Ni</i>	<i>122</i>	<i>Au</i>	<i>0,023</i>
<i>Cu</i>	<i>216</i>	<i>Re</i>	<i>0,081</i>
<i>Mo</i>	<i>46</i>	<i>Ir</i>	<i>0,005</i>
<i>U</i>	<i>96</i>	<i>Rh</i>	<i>0,008</i>
<i>Pb</i>	<i>26</i>	<i>Pd</i>	<i>0,01</i>
<i>Ru</i>	<i>0,008</i>	<i>Pt</i>	<i>0,013</i>

Результаты изучения вещественного состава показывают присутствие стратегических металлов в руде. Для разработки и обоснования технологических решений извлечения металлов проведен цикл экспериментальных исследований.

Для определения необходимого содержания контрольного класса в питании флотации (-0,071+0 мм) проведены исследования по кинетике измельчения. По результатам исследований получили

уравнение зависимости прироста требуемого класса в питании флотации (1):

$$\gamma_{\text{кл.-71мкм}} = 100 - 97,7 \cdot e^{-0,07 \cdot t^{1,1065}}, \quad (1)$$

где $\gamma_{\text{кл.-71мкм}}$ – выход класса (крупность -71 мкм, %); t – время измельчения, мин.

Для эффективной флотационной сепарации черносланцевого сырья и максимально возможного концентрирования ценных компонентов (металлов платиновой группы, редких металлов), ассоциируемых с углеродистым веществом, была поставлена серия экспериментов по механохимоактивации с использованием аминокислоты (АУК) на стадии рудоподготовки (в частности на стадии измельчения). Результаты представлены на рисунке 2.

Как известно, эффективность измельчения пробы определяется площадью удельной поверхности среды, в связи с этим, был предложен коэффициент активации ($k_{\text{акт}}$) для диоксидных сланцев в соответствии с уравнением Ребиндера.

$$k_{\text{акт}} = S_{\text{п}} / (S_{\text{д}} \cdot t), \quad (2)$$

где $S_{\text{п}}$ - площадь удельной поверхности среды после измельчения в среде АУК, $\text{см}^2/\text{г}$; $S_{\text{д}}$ - площадь удельной поверхности среды после измельчения без АУК, $\text{см}^2/\text{г}$; t – время измельчения, мин.

Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2-Результаты экспериментов механохимоактивации

Время измельчения	Удельная поверхность без АУК, $\text{см}^2/\text{г}$	Удельная поверхность с АУК, $\text{см}^2/\text{г}$	$k_{\text{акт}}$
5	0,141	1,145	1,6241
10	0,193	1,892	0,9803
15	0,239	2,113	0,5894
17	0,246	2,37	0,5667
20	0,298	2,413	0,4049

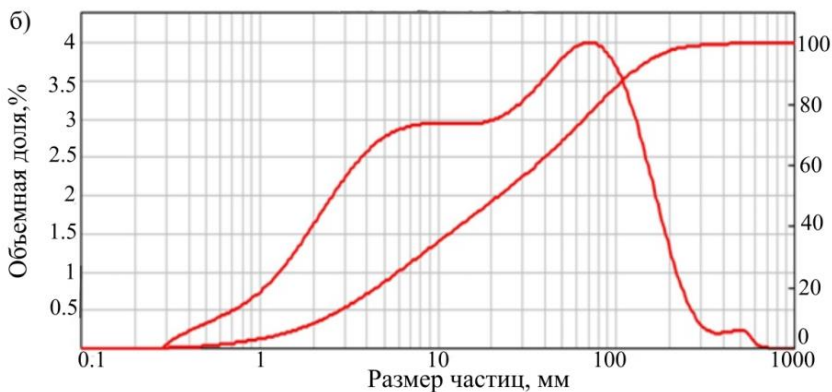
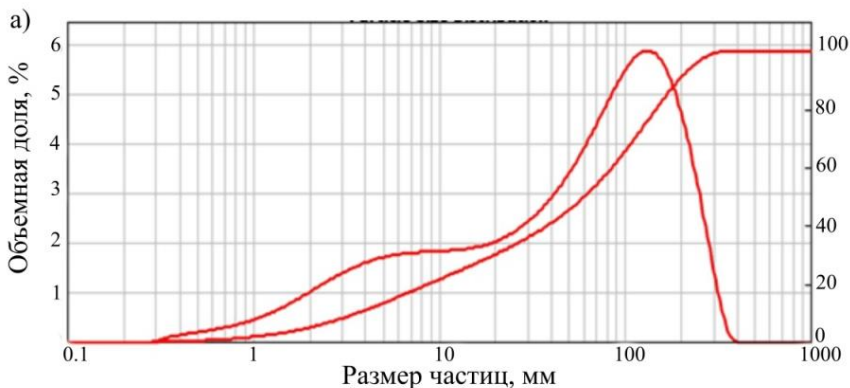


Рисунок 2 – а) Гранулометрический состав измельченного материала исходной руды без АУК; б) с АУК

Анализ экспериментальных данных по механохимоактивации показал, что применение аминоексусной кислоты, которая играет роль активатора при измельчении, что предопределяет лучшую сорбцию собирателей при дальнейшей флотации, позволяет повысить эффективность активации редких элементов. В среднем изменение удельной поверхности с применением АУК составляет 38 %.

Далее был проведен цикл экспериментальных исследований по углеродистой флотации с применением планирования эксперимента (D-оптимальный план Коно). В качестве параметра оптимизации рассматривались содержания органического углерода

и ценных элементов – молибдена, ванадия и элементов платиновой группы в углеродистом концентрате.

В результате анализа данных были получены регрессионные уравнения для прогноза содержания $C_{орг}$, V, Mo и Σ МПГ (Pd, Pt, Ru, Ir) в зависимости от расхода аминокислотной кислоты и керосина (собирабель). Проведена проверка адекватности полученной модели. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Анализ концентратов углеродистой флотации

Название элемента	Уравнение	R ²
Органический углерод ($C_{орг}$)	$\beta_{C_{орг}} = 21,50 + 0,33q_1 + 0,41q_2 - 0,89q_1q_2 - 0,90q_1^2 + 0,80q_2^2$	0,987
Ванадий (V)	$\beta_V = 6358,11 + 264q_1 + 448,5q_2 - 513,67q_1^2 + 1183,75q_1q_2 + 583,83q_2^2$	0,917
Молибден (Mo)	$\beta_{Mo} = 385 + 11,83q_1 + 33q_2 - 76,5q_1^2 + 69,25q_1q_2 + 24q_2^2$	0,964
Σ МПГ (Pd, Pt, Ru, Ir)	$\beta_{\Sigma МПГ} = 10,49 + 1,16q_1 + 2,19q_2 - 2,59q_1^2 + 0,38q_1q_2 + 0,36q_2^2$	0,958
где β_i – содержание элемента в концентрате, %, q_1 – расход АУК, г/т, q_2 – расход керосина, г/т.		

По результатам исследований разработан способ повышения извлечения платиноидов из нетрадиционного платиносодержащего сырья (патент РФ № 2576715 от 10.03.2016 г.).

2. Использование данных термодинамического моделирования и прогностических регрессионных моделей зависимости технологических показателей от времени воздействия и расхода реагентов, позволило обосновать новое техническое решение с использованием фотолитического воздействия при рациональных параметрах процесса для эффективного извлечения ценных компонентов из черносланцевого сырья.

Для изучения протекания химических процессов и оптимизации условий их проведения, прогнозирования результатов взаимодействий, свойств сложных гетерогенных, многоэлементных систем с учетом химических и фазовых превращений в работе было использовано термодинамическое моделирование. Результат прогнозирования диаграмм Пурбе представлен на рисунке 3.

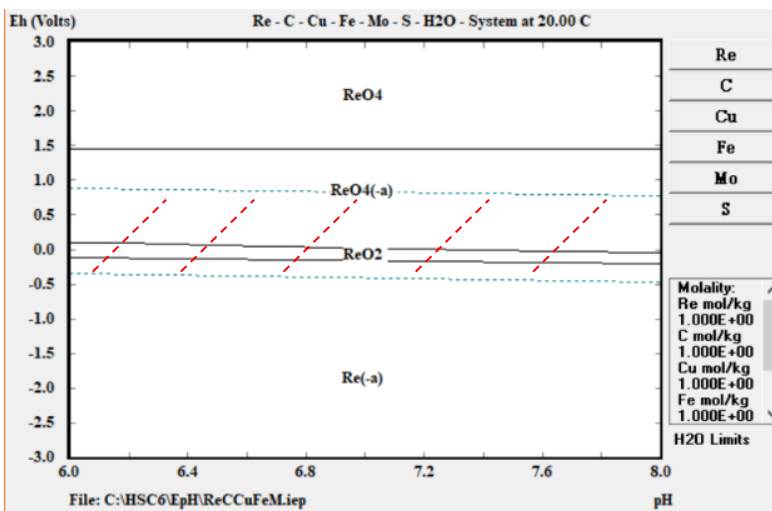


Рисунок 3 – Диаграммы Пурбе в диапазоне рН=6–8 для Re

Спрогнозировав идеальные условия нахождения рения в нерастворимом состоянии, для последующего эффективного извлечения ценных элементов (включая рений) в концентрат, проведена серия экспериментов по фотолическому воздействию на пульпу с целью нахождения оптимальных параметров, таких как длина волны и время воздействия ультрафиолетом (УФ). Полученная зависимость рН, Eh среды от времени воздействия ультрафиолета позволяет спрогнозировать создание условий протекания сульфидной флотации с целью максимального извлечения редких металлов. Схема сульфидной флотации представлена на рисунке 4.



Рисунок 4 Схема эксперимента с применением физико-химических воздействий

На основе анализа полученных концентратов выведено регрессионное уравнение (3) для рения (Re) в зависимости от времени воздействия УФ и расхода собирателя. Визуализация полученного уравнения представлена на рисунке 5.

$$\beta_{Re} = 14,69 + 0,1683 \cdot t + 1,1017 \cdot q - 0,3775 \cdot t \cdot q - 2,835 \cdot t^2 - 0,835 \cdot q^2, \quad (3)$$

где β_{Re} – содержание рения, г/т; t – время воздействия УФ, мин; q – расход собирателя, г/т.

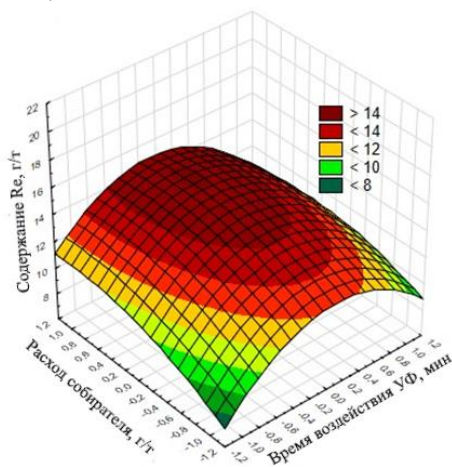


Рисунок 5 – Зависимость содержания Re в концентрате сульфидной флотации от параметров эксперимента

В соответствии с полученными результатами установлено, что предварительная механохимоактивация на стадии рудоподготовки и фотолитическое воздействие при флотации позволяет увеличить извлечение и содержание ценных компонентов в концентрате с одновременным снижением их потерь в хвостах обогащения.

Для предварительной оценки минимальных промышленных содержаний ценных элементов в черных сланцах с целью его перспективного извлечения выполнен расчет экономической эффективности, а также оценка минерально-сырьевой базы стратегических металлов.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о возможности рентабельной переработки диктионемовых сланцев для извлечения стратегических металлов по предложенной выше технологии, небольшом сроке окупаемости и высокой эффективности переработки – 90, 55 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные и практические результаты заключаются в следующем:

1. На основании анализа современного состояния проблемы в области изучения черносланцевых толщ выявлено, что проблема имеет сложный комплексный характер. Было обосновано три взаимосвязанных направления исследования: аналитическое, минералогическое и технологическое.

2. Изучены характеристики объекта исследования, площадь распространения диктионемовых сланцев, литологическое строение.

3. Разработан алгоритм и обоснован комплекс методов для исследования особенностей черносланцевого сырья с целью повышения эффективности их переработки.

4. Для эффективной флотационной сепарации черносланцевого сырья и максимально возможного концентрирования ценных компонентов (металлов платиновой

группы, редких металлов), ассоциируемых с углеродистым веществом, обосновано применение механохимоактивации с использованием на стадии рудоподготовки аминокислоты, которая играет роль активатора при измельчении, что предопределяет лучшую сорбцию собирателей при дальнейшей флотации.

5. Произведены анализ и классификация основных физико-химических и энергетических воздействий на минеральное сырье различного состава и минеральные пульпы по результатам экспериментально-теоретических исследований. Анализ материалов позволил обосновать выбор эффективных физико-химических воздействий на последовательных стадиях трансформации минерального сырья.

6. С помощью термодинамического моделирования были спрогнозированы формы нахождения ценных компонентов, свойства сложных гетерогенных, многоэлементных систем с учетом химических и фазовых превращений. Полученные результаты позволили выявить и установить границы области оптимальных условий протекания флотационного процесса для извлечения стратегических металлов.

7. Результаты выполненных расчетов технико-экономических показателей переработки дикинономовых сланцев Ленинградской области показали, что ожидаемая прибыль составит –14 110 800 руб. в год (по рению) и 100 552 000 руб. в год (по ΣМПГ), срок окупаемости 1,5 года для ΣМПГ и 3 года для рения, что свидетельствует об экономической эффективности будущей отработки данного месторождения.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих работах:

В изданиях, рекомендуемых ВАК Минобрнауки России:

1. Александрова Т.Н. Исследование возможности извлечения редких элементов из черносланцевых пород

/ Т.Н. Александрова, А.О. Ромашев, **У.М. Янсон** // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), Москва, №4 - 2015 г., с.124–128.

2. Александрова Т.Н. Некоторые стратегические металлы в диктионемовых сланцах и перспектива их извлечения/ Т.Н. Александрова, **У.М. Янсон** // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), Москва, №5 (специальный выпуск 19) - 2015г., с.222–229.

3. Alexandrova T. New approaches to the beneficiation of overburden carbonaceous rocks / T. Alexandrova, N. Nikolaeva, **U. Pavlova** // 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, www.sgem.org, SGEM 2016 Conference Proceedings, ISBN 978–619–7105–56–8 / ISSN 1314–2704, June 28 – July 6, 2016, Book1 Vol. 2, 1121–1126 pp.

4. Aleksandrova T. Beneficiation of carbonaceous rocks / T. Aleksandrova, N. Nikolaeva, A. Aleksandrov, **U. Pavlova** // 17 International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017, www.sgem.org, SGEM 2017 Conference Proceedings, ISBN 978–619–7105–98–8 / ISSN 1314–2704, 29 June –5 July, 2017, Vol. 17, Issue 11, 781–788 pp.

В прочих изданиях:

5. Ромашев А.О. Исследование возможности извлечения ценных компонентов из нетрадиционного черносланцевого сырья / А.О. Ромашев, **У.М. Янсон** // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. Материалы 11 Международной научной школы молодых ученых и специалистов. 24–28 ноября 2014 г. Москва: ИПКОНРАН, 2014, с.302–305.

6. **Yanson U.** Intensification of valuable components extraction from the unconventional black-shale raw materials. // Scientific Reports on Resource Issues 2015, Volume 1, pp. 69–71.

7. Александрова Т.Н. Извлечение платиноидов из нетрадиционного платиносодержащего сырья / Т.Н. Александрова, А.О. Ромашев, **У.М. Павлова** // Материалы Всероссийской

конференции с международным участием «Проблемы геологии и эксплуатации месторождений платиновых металлов (I научные чтения памяти проф. В.Г. Лазаренкова)», 25 мая 2016 г., Санкт – Петербург, Горный университет – СПб: Изд-во СПГУ 2016, с. 150–153.

8. Александрова Т.Н. Перспективные методы извлечения редких металлов из дикионемовых сланцев / Т.Н. Александрова, **У.М. Павлова** // Материалы международной конференции «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Плаксинские чтения - 2016), Санкт-Петербург, 26–30 сентября 2016, с. 166–167.

Патенты:

9. Александрова Т.Н., Ромашев А.О., Николаева Н.В., **Янсон У.М.** Способ повышения извлечения платиноидов из нетрадиционного платиносодержащего сырья. Номер RU 2576715, опубликован 10.03.2016 г.

10. Александрова Т.Н., Ромашев А.О., **Павлова У.М.** Способ флотационного извлечения редких металлов. Номер RU 2612162, опубликован 02.03.2017 г.