

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Павлова Ульяна Михайловна

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

Специальность 25.00.13 - Обогащение полезных ископаемых

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

**Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Александрова Татьяна Николаевна**

Санкт-Петербург - 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЧЕРНОСЛАНЦЕВОГО СЫРЬЯ	10
1.1 Черносланцевые формации: генезис, состояние, прогноз	13
1.1.1 Платино- и золотоносность черносланцевых толщ.....	16
1.1.2 Рений в черносланцевых породах	18
1.2 Анализ технологических решений по обогащению черносланцевого сырья.....	27
1.2.1 Извлечение благородных металлов.....	28
1.2.2 Извлечение рения.....	31
1.2.3 Интенсификация процессов обогащения с использованием физико- химических воздействий	35
1.3 Диктионемовые сланцы– как потенциальный источник МПГ и редких металлов	39
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	42
ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	43
2.1 Характеристика диктионемовых сланцев.....	43
2.2 Методы исследования.....	48
2.3 Минералогический состав и текстурно-структурные особенности диктионемовых сланцев	59
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2	66
ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РУДОПОДГОТОВКИ И УГЛЕРОДИСТОЙ ФЛОТАЦИИ ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦЕВ	67
3.1 Рудоподготовка диктионемовых сланцев.....	67
3.2 Кинетика измельчения диктионемовых сланцев	69

3.3 Обоснование влияния механохимической активации при измельчении диктионемовых сланцев	76
3.4 Выявление зависимости технологических показателей от реагентного режима углеродистой флотации	81
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3	90
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ.....	92
4.1 Обзор методов физико-химических воздействий на минералы.....	92
4.2 Термодинамическое обоснование форм нахождения стратегических металлов с использованием программы HSC Chemistry	97
4.3 Исследование сульфидной флотации с применением фотолитического воздействия	104
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4.....	109
ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ.....	111
5.1 Оценка минерально-сырьевой базы и запасов рения в мире.....	111
5.2 Оценка минерально-сырьевой базы и запасов металлов платиновой группы в мире.....	115
5.3 Укрупненная экономическая оценка переработки диктионемовых сланцев.	119
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	122
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	123
ПРИЛОЖЕНИЕ А	134
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	135

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Одной из проблем современного комплекса горнодобывающей промышленности является планомерное снижение качества разрабатываемых природных месторождений, снижение содержания ценных компонентов в исходном сырье, увеличение количества трудно извлекаемых минералов, все это требует разработки высокоэффективных технологий и вовлечение в переработку новых видов сырья. Согласно указу президента РФ «О стратегии научно-технического развития Российской Федерации» от 01.12.2016 данное направление является приоритетным для поддержания устойчивой деятельности горнодобывающей отрасли России.

В связи с этим, перед исследователями стоит задача вовлечения в переработку нетрадиционных видов сырья. В качестве таких источников могут быть использованы крупнообъемные залежи черных сланцев, пригодные для открытой отработки. Известные методы обогащения и переработки минерального сырья не могут применяться на таких типах руд, так как не обеспечивают высокие показатели извлечения. 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.

В конце 20-го века были обнаружены месторождения потенциально платиноносных сланцев в различных странах (Китае, Польше, Канаде, Узбекистане и др.), которые можно рассматривать как новый промышленно значимый тип платинометалльного оруденения. Но, необходимо отметить так же, что поиск месторождения редких металлов так же являются перспективным и актуальным.

С точки зрения извлечения редких металлов, дикионемовые сланцы Ленинградской области являются потенциальным и перспективным источником (Вялов, Миронов, Неженский, 2010 и др.)

Всероссийский научно-исследовательский геологический институт имени А. П. Карпинского в период с 2009 по 2010 годы проводил работы по детальному изучению диктионемовых сланцев Ленинградской области. Результаты обширного опробования показали наличие стратегических металлов (благородных, редких, рассеянных и цветных металлов), так же были впервые получены данные о промышленных концентрациях Re (до 3,6 г/т); других редких и рассеянных элементов (таких как Rb, Cs, Sc, иногда Te), устойчивое наличие благороднометальной минерализации - преимущественно Pd (до 3 г/т и больше), Pt, реже Ag и Au [12].

Основными учеными, которые занимались интенсификацией процессов флотации, а также разработкой новых селективных флотационных реагентов, являются В.Е. Вигдергауз, А.В. Глембоцкий, М.И. Манцевич, С.И. Митрофанов, А.М. Околович, И.Н. Плаксин, В.А. Чантурия, А.М. Gaudin, А.Ф. Taggart, G.W.Polling, E. Forssberg, С.О' Connor, и др.

Проблемы системного изучения разработки подходов к обогащению черносланцевых (углеродистых) толщ России до сих пор являются не решенными, хотя работы в этом направлении продолжаются и в настоящее время.

Таким образом, разработка эффективных технологий обогащения и переработки, позволяющих расширить базу редких и благородных металлов и вовлечь в переработку новые и нетрадиционные источники сырья, является актуальной и имеет научную и практическую значимость.

Основная идея работы: Применение механохимоактивации на стадии рудоподготовки и фотолитического воздействия на стадии флотации позволяет увеличить извлечение стратегических металлов из черносланцевого сырья.

Цель работы: Повышение эффективности извлечения стратегических металлов из черносланцевого сырья за счет интенсификации рудоподготовительного и флотационного передела путем применения физико-химических воздействий.

Задачи исследования.

1. 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 из черных сланцев.
2. Выявление особенностей вещественного, минералогического состава и физико-химических свойств черносланцевых руд.
3. Исследование и анализ влияния химических добавок на стадии рудоподготовки для эффективного извлечения стратегических металлов на стадиях последующего обогащения.
4. Выявление зависимостей влияния технологических факторов (содержание твердого, крупность, реагентный режим) и физического воздействия (фотолиз) на процесс флотационного обогащения черносланцевого сырья.
5. Разработка технологических решений, обеспечивающих увеличение эффективности извлечения стратегических металлов с экономическим обоснованием.

Научная новизна работы:

- выявлены особенности вещественного и минералогического состава диктионемовых сланцев с использованием микротомографии для обоснования методов подготовки к обогащению;
- выявлена зависимость влияния расхода аминокислотной кислоты и аполярного собирателя на содержание органического углерода и ассоциированных с ним стратегических металлов;
- научно и экспериментально обоснован способ повышения извлечения платиноидов из нетрадиционного платиносодержащего сырья (патент РФ № 2576715 от 10.03.2016 г.), основанный на использовании механохимоактивации с реагентами на стадии рудоподготовки с последующей флотацией, для получения концентрата с повышенным содержанием платиноидов за счет увеличения извлечения ассоциированных с ними металлов (Fe, Ni, Cu).

– разработан и обоснован способ флотационного извлечения редких металлов из черносланцевого сырья (патент РФ № 2612162 от 02.03.2017 г.) с использованием фотолиза для модифицирования исходной структуры поверхности, изменения химического и фазового состава приповерхностного слоя на основе интерпретации результатов проведенных исследований и моделирования.

Основные положения, выносимые на защиту:

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

– 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.

Методология и методы исследований. Обзор и анализ данных по черносланцевому сырью в России и за рубежом. Анализ диктионемовых сланцев, исследования по рудоподготовке и флотации. Анализ исходных проб и продуктов обогащения проводился с использованием рентгенофлуоресцентной (спектрометр EDX-8000 Shimadzu), рентгеновским компьютерным микротомографом (SKYSCAN 1172), атомно-абсорбционной спектрометрии, электронной микроскопии (Tabletop microscope 3000, Hitachi); экспресс - контроль гранулометрического состава с применением лазерного анализатора частиц (Mastersizer 2000, Malvern); методом дифрактометрического анализа изучение порообразующих минералов; нейронно-активационный анализ концентратов (Реактор ВВР-М); обработка результатов экспериментов с использованием программных средств MS Excel, Statistica, HSC Chemistry (Outotec), Regressia.

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.

Теоретическая и практическая значимость работы:

– 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 проведении занятий по дисциплинам «Дробление, измельчение и подготовка сырья к обогащению», «Флотационные методы обогащения», «Технология переработки руд цветных металлов», «Химия флотореагентов» в Санкт-Петербургском горном университете.

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.

Тема диссертации соответствует перечню актуальных проблем для научных исследований и подготовки диссертационных работ аспирантов Санкт-Петербургского горного университета.

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», 55 Konferencja Studenckich Kół Naukowych Pionu Górniczego, 5 grudnia; 2015: Международный форум-конкурс молодых ученых «Проблемы недропользования», Международная конференция «Комбинированные процессы

переработки минерального сырья: теория и практика», 66 Фрайбергская международная научная конференция; 2016 : Международная выставка-форум Solids 2016, Международная конференция «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Плаксинские чтения), Международный форум-конкурс молодых ученых «Проблемы недропользования»; 2017:Международный форум проектов программ Союзного государства- VI Форум вузов инженерно-технологического профиля), а также семинарах кафедры обогащения полезных ископаемых Санкт-Петербургского горного университета.

Публикации.

Основные результаты исследований содержатся в 8 печатных трудах, в том числе в 4 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации (в том числе 2 статьи в международной базе цитирования Scopus и Web of Science).

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

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

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и заключения, списка литературы, включающего 115 источников и 2 приложения. Работа изложена на 137 страницах машинописного текста и содержит 60 рисунков и 41 таблицу.

ГЛАВА 1 ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЧЕРНОСЛАНЦЕВОГО СЫРЬЯ

Вопросом происхождения горючих ископаемых занимается огромное количество исследователей био- и геохимиков, геологов и химиков. Одна из версий условий образования каустобиолитов представлена в Приложении А. В соответствии с которой, каустобиолиты можно разделить на два ряда: угольный (гумусовый) и нефтяной (битумный) ряды. Угольный ряд каустобиолитов охватывает образование сингенетичных осадков и пород, таких как торф, уголь, горючий сланец и липтобиолит. К нефтяному ряду каустобиолитов можно отнести горючие углеводородные газы, нефти, асфальтовые битумы, озокериты и пр.

Горючие сланцы занимают особое место в угольном ряду каустобиолитов из-за условий образования, петрографического и химического состава и пр. [10]. Горючие сланцы — это твердые полезные ископаемые осадочно-органогенного происхождения. В зависимости от условий образования в них содержится разное количество органического вещества (керогена) (от 10 до 55 %). При сжигании керогена выделяется тепло, а при термическом разложении происходит выделение жидких продуктов и высококалорийного газа, содержащих широкий спектр химических соединений.

Минеральная часть сланцев характеризуется достаточно разнообразным химическим составом и по этому признаку можно выделить три основных типа:

- карбонатные,
- карбонатно-алюмосиликатные,
- алюмосиликатные [19].

Горючие сланцы широко распространены на земном шаре. Если оценить количество органического углерода, который аккумулирован в горючих сланцах, то его запасы превышают запасы во всех других видах топлив вместе взятых. Но, хотя запасы сланцев огромны, развитие сланцевой промышленности имеет скачкообразную динамику в разных странах, характеризуясь периодическими подъемами и спадами. Это обусловлено несколькими причинами:

- условиями добычи и переработки,

- уровнем технического развития,
- состоянием топливно-энергетического комплекса и нефтяного рынка. В первую очередь появление сланцеперерабатывающей промышленности для восполнения недостатка стратегически важных нефтепродуктов (бензин, масла) обусловлено политической обстановкой и резкими скачками цен на нефть. Однако появление нефтепродуктов – дешевых и многотоннажных конкурентов продуктов сланцепереработки, в большинстве случаев привело к прекращению существования сланцевой промышленности и оказалось серьезным препятствием для ее развития [23].

Месторождения горючих сланцев по запасам во много раз превышают мировые запасы нефти, и расположены по всему миру [30]. Горючие сланцы перерабатывают в промышленном масштабе в разных странах, например, в Австралии, Бразилии, России, США, Швеции, Эстонии, Испании, Китае, Южной Африке и др. В некоторых странах проводятся широкомасштабные исследования в области разработки технологий переработки местных топлив, в частности горючих сланцев. Техничко-экономические расчеты эффективности производства из горючих сланцев синтетических топлив позволили предположить, что горючие сланцы могут быть отнесены к стратегическим ресурсам [83].

Основным преимуществом горючих сланцев перед другими видами горючих ископаемых является высокое атомное соотношение Н/С в их органической массе, достигающее в некоторых случаях 1,7 (нефть 1,9; уголь 0,4-0,5). Уникальный состав органического вещества, в свою очередь, позволяет получать на их основе широкий спектр химической продукции, в том числе моторных топлив и высококачественных смазочных масел [36].

Состояние изученности структурно-геологических закономерностей образования месторождений горючих сланцев в настоящее время позволяет выделить следующие промышленные типы:

- морские платформенные,
- озерные платформенные,
- озерные орогенные,

– лагунно-озерные посторогенные [36-37].

С точки зрения Э.В. Парахонского месторождения горючих сланцев можно разделить на три группы:

- 1) черные или светло-бурые морские горючие сланцы в сочетании с карбонатными, кремнистыми и фосфатными вмещающими породами;
- 2) черные озерные;
- 3) озерные, связанные с угленосными отложениями.

Наиболее распространены месторождения первой группы, которые занимают значительные площади, но мощность сланцевых пластов обычно не превышает 10 м. Особенно высоким качеством обладают горючие сланцы, развитые в карбонатных вмещающих породах (выход смолы 20%). Менее продуктивны горючие сланцы в кремнистых вмещающих породах (выход смолы не более 10%). Качество горючих сланцев второй группы месторождений, как правило, невысокое (выход смолы около 10%). Горючие сланцы третьей группы месторождений по качеству находятся на уровне первой группы [42].

Следует отметить, что сланцы интересны не только как потенциальный источник топлива, но и как комплексное сырье, так как в них содержится свыше 60 химических элементов, причем большая их часть представлена цветными, благородными и редкими металлами, многие из которых по распоряжению Правительства РФ от 16.01.1996 г. №50-р входят в число видов стратегического минерального сырья (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Металлы, отнесенные к числу редких и стратегических [92]

Металлы, отнесенные к числу стратегических в России	Be Li	Mo		Zr		Sc	TR (Y)	Ge	Sb		Ni Co Mn Cr	Nb	Re	U
Редкие металлы, отнесенные к числу стратегических в США			Sr		Cd			Ge		Bi	V	Nb		
Металлы, присутствующие в сланцах:	Be	Mo	Sr	Zr	Cd	Sc	Y Eu, Yb	Ge	Sb	Bi	V Ni Co Mn Cr	Nb	Re	U

Уран (U), молибден (Mo) и скандий (Sc) обнаружены в сланцах в концентрациях, сравнимых с промышленными, при этом эти металлы являются индикаторами наличия (Re), что может говорить о рениеносном потенциале данного сырья. Хотя степень изученности сланцев достаточно фрагментарна, но уже в настоящее время их можно как новый перспективный источник благородно- и редкометалльного сырья [24,93-95].

1.1 Черносланцевые формации: генезис, состояние, прогноз

С каждым годом интерес ученых и горнодобывающих компаний к черносланцевым толщам как источнику стратегических металлов возрастает. По мере изучения такого вида оруднений, было принято решение о выделении их в самостоятельную «черносланцевую или углеродистую» формацию. Практически во всех золоторудных месторождениях черносланцевой формации в качестве сопутствующих обнаружены металлы платиновой группы (МПГ) в количестве (1-8) г/т и более, рентабельных для промышленной добычи, главным образом попутно с золотом. Это не только платина, но и палладий, иридий, осмий, рутений и родий, а также рений [28].

Существует предположение, что наличие металлов платиновой группы, рения и других стратегических металлов в значительных количествах – это типоморфная особенность данных этих месторождений, которая подтверждает не только правильность их выделения в качестве самостоятельной «черносланцевой золото-платиноидной формации», но и значительно повышающая практическую

значимость и рентабельность освоения такого нетрадиционного сырья, особенно в ближайшее время [5].

Характерной особенностью черных сланцев является мелкодисперсное состояние углеродистого вещества, находящегося в смеси с глинистым, глинисто – карбонатным или кремнистым материалом осадочных пород. Углеродистое вещество имеет, как правило, аквальную природу и определенный состав, свидетельствующий о его возникновении в ходе био – и хемоседиментогенеза. В этом плане углеродистое вещество черных сланцев можно считать сингенетичным, а по его составу его следует отнести к сапропелит – гумитовой группе. Содержания некоторых микроэлементов в черных сланцах месторождений мира представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 Содержание некоторых ценных элементов в черных сланцах месторождений мира в г/т [92]

Название месторождения	Содержание элементов, г/т												
	V	Mo	Ni	Cr	Co	Cu	Sr	Zr	Pb	Ba	Zn	Ti	Mn
Диктиномовые (Ленинградская область, Россия)	140-	100-	450-	55-	215-	175-	190-	265-	15-	89-	214-	15-24	-
	196	210	500	70	224	241	208	298	20	97	257		
Грин Ривер (США)	80-	27	24-	170	-	44	580-	33	27-	300	70	1200	420
	110		70				760		100				
Габон	76	6	47	2-	4,7	12-	94	25-	-	1436	74	44900	300
				218		190		363					
Вюртенберг (ФРГ)	100-	4-30	30-	42-	7-35	-	-	-	-	-	-	-	-
	515		219	118									
Туровское (Белоруссия)	5-	1-10	5-50	5-	5-50	5-50	10-	5-50	5-	5-	-	-	100-
	500			500			500		100	500			5000
Менилитовые(Карпаты)	-	-	50	-	1500	200	100	500	20	50	170	3300	10
Маарду, диктиномовые (Эстония)	470	84	-	65	12	-	-	-	-	330	-	5400	-
Тоолсе (Эстония)	800	434	245	-	23	145	87	172	-	-	-	-	-
Диктиномовые (Южная Швеция)	130	190	780	14-	100-	200-	200-	240-	2,5	112-	240-	13-18	-
				20	140	250	270	270		126	265		
Шунгит (Россия)	200-	7-	15-	-	5-9	100-	-	29-	44	320-	-	1350	50-
	880	300	220			1900		31		370			54

1.1.1 Платино- и золотоносность черносланцевых толщ

Платинометалльное оруднение в черных сланцах характеризуется мелкодисперсными пылевидными выделениями, которые трудно фиксируются современными техническими средствами. По этой причине чрезвычайно сложно установить форму проявления платиновых металлов. Однако картина меняется в зонах тектогенеза и метаморфизма, где происходит природное перераспределение и обогащение вещества с укрупнением минеральных фаз платиновых металлов [71].

Успехи современной химии продемонстрировали возможность существования в природе металлоорганических (в том числе платиноорганических соединений), где платиновые металлы могут быть связаны с разнообразными углеводородными радикалами и участвовать в образовании высокомолекулярных органических соединений. Их разрушение в процессе метаморфизма могло служить причиной концентрации платиноидов в ассоциации с другими металлами. Такая концепция объясняет появление многометалльных (медно - полиметаллических, никель – молибденовых, уран – ванадиевых) платиносодержащих комплексных руд, связанных с черными сланцами [65-66].

Вопрос о возможности существования в природе металлоорганических соединений платиновых металлов возник в последние годы в связи с появлением многочисленных данных о тесной пространственной связи органического вещества осадочных комплексов с платинометалльной минерализацией [34,45]. Металлы платиновой группы (главным образом минералы палладия и платины), которые обнаружены в черных сланцах, образуют сложный комплекс. Этот комплекс можно разделить на несколько классов:

- 1) самородные металлы,
- 2) металлические твердые растворы и интерметаллические соединения (природные сплавы),
- 3) сульфиды,
- 4) арсениды и сульфоарсениды,
- 5) селениды,

- 6) теллуриды,
- 7) висмутиды,
- 8) антимониды [52].

Необходимо отметить, что в черных сланцах обнаружено много минералов МПГ, в том числе, соединений с биофильными элементами - селеном, фосфором, мышьяком. Установлено, что чем выше степень упорядоченности углеродистого вещества, тем ниже его сорбционная емкость в отношении МПГ.

Без привлечения химии металлоорганических соединений (МОС) трудно объяснить наблюдаемый в черносланцевых рудах широкий круг минеральных выделений платиноидов и других металлов, находящихся в пылевидной рассеянной форме. При оценке устойчивости платиноорганических комплексов важную роль играют их химические свойства. Благодаря высокому заряду, небольшим ионным радиусам и наличию незаполненных α -орбиталей все платиновые металлы - хорошие комплексообразователи. При оценке роли металлоорганических соединений в рудообразовании следует иметь в виду, что строение их природных аналогов значительно сложнее и может сочетать множество разновидностей. Привлечение методов металлоорганической химии для объяснения процессов рудообразования позволяет объяснить не только совместное нахождение нескольких металлов, но и образование окисных соединений сложного состава. Поэтому в ходе анализа при использовании различных приемов вскрытия возможны потери МПГ, что приводит к занижению запасов благородных металлов в рудах черносланцевой формации. Также повышенная сорбционная активность углистого вещества пород и руд может являться источником погрешности в разрушающих методах анализа, так как после кислотного разложения проб нерастворенный остаток отбрасывают. При этом даже небольшое неразложенное количество углистого вещества может сорбировать на себе благородные металлы, что может приводить к занижению результатов определения этих элементов [21,41,45].

На рисунке 1.1 представлена карта структурно-тектонического районирования России с ареалами развития черносланцевых формаций в плитных комплексах по данным [71].

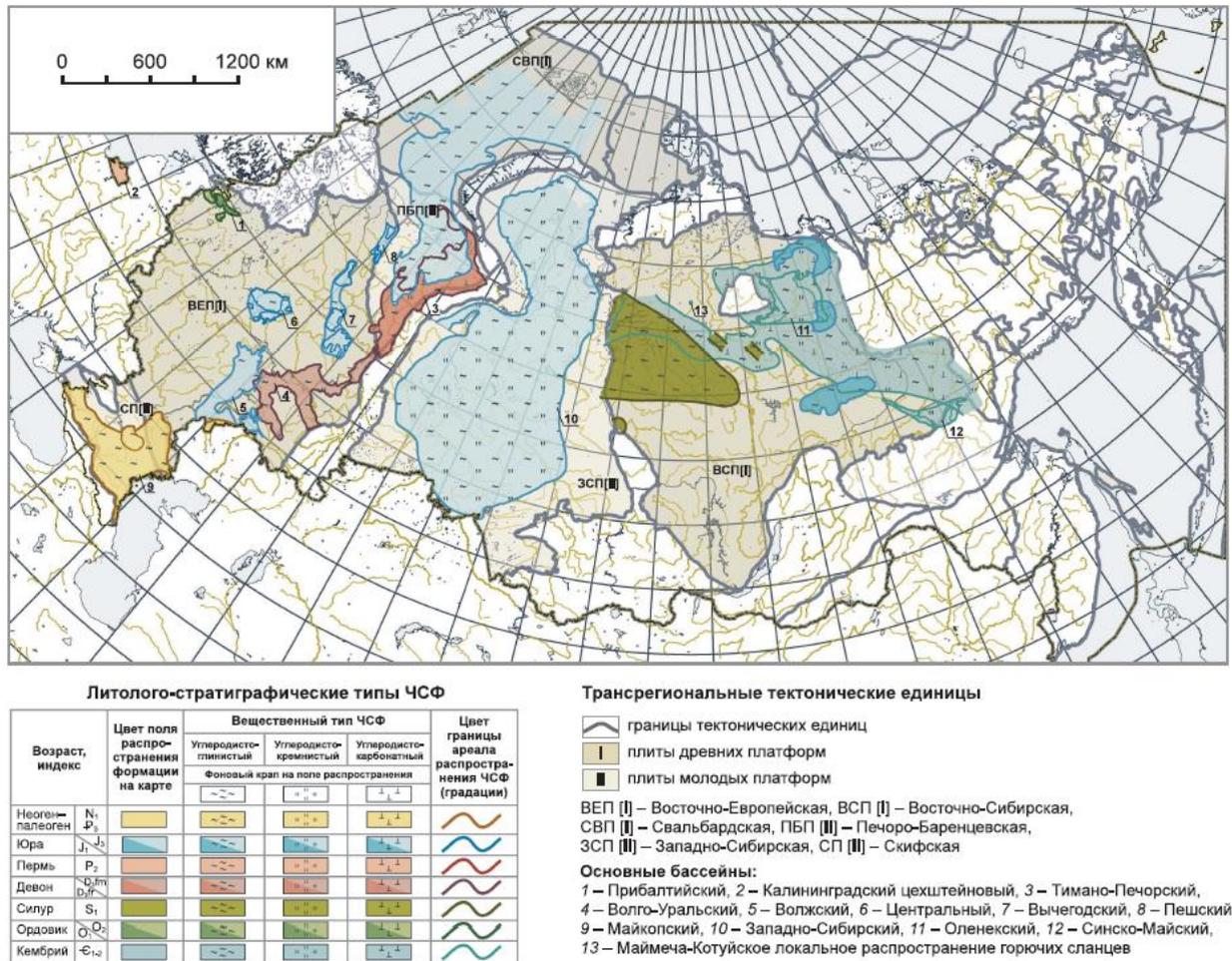


Рисунок 1.1 - Схема структурно-тектонического районирования России с ареалами развития черносланцевых формаций в плитных комплексах [71]

С точки зрения геохимии черные сланцы – особые образования с мощными геохимическими аномалиями Р, U, Мо, V, Re, Se, Zn, Cu, Hг и ряда других редких элементов, наиболее характерных для черных сланцев элементов – Мо, U, Re, возможно, Ag и Au. [14,23-24].

1.1.2 Рений в черносланцевых породах

Рений крайне редко встречается в виде самостоятельных минеральных выделений, а чаще всего фиксируется в виде примеси (часто изоморфной) в минералах других элементов. Он присутствует в десятках минералов. Рений как изоморфная примесь присутствует в более чем 50 минералах-носителях: молибдените, борните, халькопирите и др. Основными минералами-носителями

рения, содержащими его в виде элемента-примеси, являются сульфидные минералы. Промышленные концентрации связаны в основном с молибденитом. Содержания рения в породообразующих и большинстве рудных минералов не изучались.

Достоверно известны несколько минералов рения: джезказганит, моносульфид рения (ReS_2) и оксид рения (Re_2O_7). Кроме того, известен самородный рений, установленный в виде микровключений (10-25 мкм) в вольфрамите [56].

В медных и медно-свинцово-цинковых рудах месторождения Джезказган был установлен сульфид сложного состава – джезказганит (его состав колеблется от $\text{Cu}(\text{Re},\text{Mo})\text{S}_4$ до $\text{Pb}_4\text{Re}_3\text{Mo}_3\text{S}_{16}$) [72], содержание рения в котором изменяется от 25,5 до 70%, Ag до 4,7%. Он представлен в виде тонких прожилков длиной не больше 0,1 мм, реже в виде единичных зерен. Этот минерал настолько редок, что представляют только научный интерес [82].

В урано-молибденовых рудах Сан-Веллей (США) был установлен оксид рения Re_2O_7 , который считается вторичным минералом, образованным при окислении иордизита, содержащего рений.

Относительно недавно, в продуктах вулканических эксгаляций, в отложениях фумарольных каналов в жерле вулкана Кудрявый на основе Итуруп (Курильские острова) был установлен новый рениевый минерал - рениит ReS_2 [81]. Этот минерал ассоциирует с минералами As и Bi в зоне проявления высокотемпературных парогазовых фумарол, что свидетельствует о транспортировке рения высокотемпературными флюидами, по аналогии с элементами группы платины.

Близость ионных радиусов Re и Mo, определяет возможность их изоморфного замещения в минералах и совместное нахождение в составе руд. Рений часто замещает молибден в структуре минералов.

Типовым минералом носителем рения является молибденит (MoS_2). Содержание Re в нем колеблется от следов до 1,8%. Составляя в среднем с учетом всех типов месторождений 114 г/т [40]. Содержания Re в молибденидах зависит от

типа рудной провинции, месторождения и руд, условий образования и преобразования молибденита. Высокие содержания Re в молибдените характерны для молибден-халькопиритовых порфиритовых месторождений в среднем 660 ± 68 г/т [81].

Среди других минералов молибдена повышенные содержания Re установлены в минералах Cu-Mo руд повелите (от 0-170 г/т), в фемолите, псиломелане (до 2) и гетите (до 3,5), а также в минералах медно-стратиформных руд - в борните, халькозине (до 2 г/т), и в свинцово-цинковых рудах - в вульфените (от 0,3 до 11 г/т, в среднем 1,4) [81].

Природные источники и месторождения рения

За рубежом основным сырьевым источником рения являются молибденовые концентраты меднопорфириковых месторождений, содержащие обычно Re 20 до 250-400 г/т. На их долю приходится более 80% мирового первичного производства рения. В рудах меднопорфириковых месторождений концентрация Re обычно не превышает 1 г/т.

Богатые рением меднопорфириковые месторождения сосредоточены в Чили, США, Перу, Канаде и Мексике. Производство рения в Чили из медных руд было начато в 1970 году, а уже в 1975 году составило 3 т.

При этом основная часть молибдена добывается из руд с его содержанием 0,012-0,035%, тогда как собственно молибденовые месторождения, например, Клаймакс в США, содержат 0,112-0,225% Mo. Однако содержание рения в молибденовых концентратах собственно молибденовых месторождений существенно ниже по сравнению с теми, которые попутно получают на меднопорфириковых месторождениях [109].

Вторым по значению промышленным источником рения являются месторождения медистых песчаников и сланцев – Джезказганское в Казахстане, месторождения в Польше (Любин) и Германии (Мансфельд, Зангерхаузен).

Содержание рения в медных рудах Мансфельдского месторождения в отложениях цехштейна при содержании в них меди от 0,03 до 4,4 % составляют разнятся, но по последним данным составляют менее 1 г/т, с участками локального

обогащения до 15-30 г/т. Аналогичные уровни концентрации рения установлены и на соседнем месторождении того же типа – Зангерхаузен.

Содержание рения в медном технологическом концентрате Джебказганского месторождения - 18-23 г/т, в сульфидных медных концентратах, получаемых в Польше, в среднем - 6 г/т.

Аномально высокие концентрации рения установлены в мансфельдских и сузакских сланцах. Также как источник рения промышленное значение имеют урановые пластово-инфильтрационные месторождения, которые разрабатываются в Узбекистане.

Запасы и производство рения в Мире по данным Геологической службы США [108] приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Запасы и производство рения в Мире (Cu-Mo порфиновые месторождения и медистые песчаники). По оценке Геологической службы США, на конец 2016 г.

Страна	Производство, кг		Запасы, кг
	2015 г	2016 г	
Чили	26 000	26 000	1 300 000
США	7 900	7 600	390 000
Польша	8 900	7 000	-
Китай	2 400	2 400	-
Казахстан	1 000	1 000	190 000
Узбекистан	1 000	1 000	-
Армения	350	350	95 000
Канада	-	-	32 000
Россия	-	-	310 000
Перу	-	-	45 000
Прочие страны	1 800	1 800	91 000
Всего	49 350	47 150	2 453 000

Установленные мировые запасы рения содержатся в основном в медно-молибденовых и молибденовых порфиновых месторождениях. Большинство меднопорфиновых месторождений сосредоточено в пределах Тихоокеанского «огненного кольца» на американском континенте: в Канаде, США, Мексике, Чили, Перу. Месторождения этого типа имеются также в Турции, Иране, на Филиппинах, в Малайзии, Папуа-Новой Гвинее и других странах.

Ожидается, что в ближайшем будущем нет проектов по первичному рению, которые в значительной степени будут способствовать обеспечению доступности

рения, за исключением проектов в Казахстане, поскольку в этой стране продолжают наращивать производство этого металла [31].

Также рений получают попутно при отработке эпигенетических инфильтрационных урановых месторождений Северный и Южный Букинай (Узбекистан) методом подземного выщелачивания. Месторождения отрабатывает Навоийский ГМК.

В настоящее время в Российской Федерации Государственным балансом учтены запасы рения в 5 месторождениях (таблица 1.4).

Таблица 1.4 - Балансовые запасы рения в России

Месторождения	Субъект РФ	Балансовые запасы			Забалансовые запасы Re, т	Тип месторождения
		Категория	Запасы Re, т	Средние содержания Re в руде, г/т		
Сорское	Республика Хакасия	B+C ₁	9,2	0,044	2,1	Мо-порфировый
Агаскырское		C ₂	5,9	0,02		
Мало-Ойногорское	Республика Бурятия	C ₁	2,5	0,01	0,1	
Михеевское	Челябинская обл.	C ₂	23,3	0,09	16	Cu-Мо-порфировый
Ак-Сугское	Республика Тыва	C ₁ +C ₂	105,75	0,32	14,05	Cu-порфировый
Всего по РФ			146,65		32,25	

В последнее время в Российской Федерации, в связи с отсутствием в настоящее время крупных, промышленно значимых рениевых объектов, сформировался значительный интерес специалистов к нетрадиционным сырьевым источникам рения. Так, в результате выполненных исследований, направленных на получение новых данных об их вещественном составе, условиях залегания, рениеносности, и технологических свойствах залежей, было установлено значительно разнообразие таких нетрадиционных источников [11]. Глубина исследования пока незначительна, что связано как небольшими природными содержаниями рения, а также аналитическими трудностями его определения (недостаточная низкая чувствительность массовых анализов). Значительно отстает развитие технологий, с использованием которых возможно эффективно перерабатывать руды этих объектов, являющихся, как правило, комплексными.

В России, в рамках государственной программ возобновления минерально-сырьевой базы, исследован ряд ренийевых объектов новых типов: диктионемовые сланцы (2012-2014 гг.), Бельское (2010-2012 гг.), и Брикетно-Желтухинское (2013-2015 гг.), месторождение (полигенный тип). В качестве потенциально перспективных ренийсодержащих объектов исследовались (2011-2013 гг.) органогенно-фосфатные уран-редкометалльные месторождения в Калмыкии.

Рений присутствует также во многих эпигенетических месторождениях урана инфильтрационного типа (таблица 1.5). Комплексное изучение месторождений, приуроченных к позднеюрским базальным речным палеодолинам в юго-западной части Западной Сибири (Курганская область) (месторождения Далматовское, Хохловское, Добровольное, Тобольское, Сенжарское) показало, что на некоторых из них рений присутствует в значительных количествах [50]. Наиболее полно закономерности распределения рения изучены на Далматовском и Добровольном месторождениях.

Геологический разрез в районе месторождений Далматовское и Добровольное месторождения представлен двумя основными комплексами: литифицированными породами складчатого палеозойского фундамента и осадочными отложениями от среднеюрского до четвертичного возраста мощностью 360-700 м, залегающими почти горизонтально.

В комплексных рудах Далматовского месторождения в повышенных концентрациях присутствуют: Re, Mo, Se, Zn, Ni, Co, V, Sb, As, Hg, Sc, Y, Tr, Zr, Th, при этом практический интерес имеет добыча - Re, Mo, Se, Sc, Y, TR. Рений в количестве 0,5 г/т встречается эпизодически, только в 2% проб. В подзоне бедных руд, содержания Re составляет 0,06-0,21 г/т, а в рядовых и богатых рудах, которые находятся в основном непосредственно у границы выклинивания зоны окисления, средние содержания Re от 0,41 до 5,08 г/т. Собственные минералы рения не установлены. Он концентрируется в углистом веществе и тонких фракциях пород [54].

Таблица 1.5 - Оценка прогнозных ресурсов рения по кат. P₂ и P₃ в объектах эпигенетического инфильтрационного типа, по данным ФГУП «ИМГРЭ»

Металлогеническая провинция	Рениеносные пояса, провинции, районы	Площади	Месторождения, рудопроявления	Ресурсы рения по провинции
Восточно-Европейская	Подмосковная провинция	Брикетно-Желтухинская	Брикетно-Желтухинское	P ₂ – 1335 P ₃ - 2500
		Узуновско-Алексеевская	Северо-Алексеевское	
		Труфаново-Павелецкая		
		Нелидовская	Бельское	
		Львовская		
		Калужская		
		Малинковская		
Западно - Сибирская	Зауральская провинция		Далматовское	P ₂ – 14 P ₃ - 199
			Добровольное	
			Хохловское	
		Юконская		
		Пышминская		
		Миасская		
Байкало-Витимская	Витимский район			P ₃ - 200

По данным литературных данных [50] общие ресурсы рения (P₁) месторождения урана Добровольное как попутного компонента составляют 16,2 т при среднем содержании 0,741 г/т.

Ресурсы рения Зауральской провинции составляют по данным [116]: по кат. P₂ – 14,7 т, по кат. P₃ – 199 т.

При этом необходимо отметить, что рений, как и некоторые другие элементы медистых песчаников, можно извлекать из углеводородов. Содержание рения в некоторых нефтях и горючих сланцах в десятки раз превышает кларк этого элемента в земной коре. Поскольку объемы месторождений полезных ископаемых такого вида обычно составляют миллиарды тонн, ресурсы рения в них, несмотря на сравнительно невысокие концентрации, велики (таблица 1.6).

Обладая высокой степенью органофильности, рений концентрируется в различном углеродосодержащем сырье, подробнее на рисунке 1.2.



Рисунок 1.2– Рениеносные углеродсодержащие источники

Таблица 1.6 - Оценка прогнозных ресурсов рения в нетрадиционных источниках на территории Российской Федерации, по данным ФГУП «ИМПРЭ»

Металлогеническая провинция	Рениеносные пояса, провинции, районы	Площади	Месторождения, рудопроявления	Рудно-формационный тип	Сумм-ые запасы, ресурсы руды, тыс.т	Рений	
						Содержание, г/т (кол-во анализов)	Ресурсы, т
Уральская	Южно-Уральская		Юбилейное	Медно-колчеданный	116 947	0,05 (6)	9,8
			Александринское		2 743	0,025 (4)	
			Узельгинское		69 283	0,035 (8)	
			Учалинское		18 945	0,029 (5)	
			Сибайское		23 257	0,021 (12)	
			Молодежное		6 196	0,038 (3)	
	Талганское	3 825	0,05 (2)				
Восточно-Сибирская		Норильский РР	Норильск-1	Медно-никелевый в ультрабахитах	538 835	0,07 (5)	193,4
			Талнахское		969 898	0,16 (4)	
Корякско-Камчатская	Центрально-Камчатская	Шануч			1 226	0,3 (1)	
Восточно-Европейская	Прибалтийский бассейн			Углеродистые породы	641 429	0,21	P ₂ -P ₃ – 134,7
Сихоте-Алиньская		Павловский район	Спецугли	Се-угольный	4 944	0,036	P ₃ – 0,178
				Окожерловые породы фумарол			
Курильская		Вулкан Кудрявый		Фумарольные газы и вулканические породы		30	P ₃ – 2-5
				Вулканические газы			
Карело-Кольская		Онежский РР	Средняя Падма	Уран-благороднометалло-ванадиевый		0,005	40-60 кг/год
						0,4-0,5	0,459

Выполненное обобщение литературных и научно-методических материалов по рениевым объектам на территории развития осадочного чехла Восточно-Европейской платформы позволяет провести их рудно-формационную типизацию на уровне «группа» и «класс» (таблица 1.7). Выделяется три группы: синдиagenетическая, эпигенетическая и полигенная. Они в свою очередь подразделяются на классы.

Таблица 1.7 - Рудно-формационная типизация рениевого оруденения в осадочном чехле Восточно-Европейской платформы на уровне «группа» и «класс»

Группа		Класс
Син-диагенетическая		углеродистых сланцев
		углистый
		костно-ихтиодетритовый
Эпигенетическая	инфильтрационный	песчаниковый
	эксфильтрационный	битумный
Полигенная		U-Mo в угленосных отложениях
		Mo-U в песчано-глинистых отложениях
		медистых песчаников и сланцев
		угольный
		нефтяной

В качестве наиболее слабоизученных, потенциально перспективных объектов на рений в литературе рассматриваются углеводороды, угли, органогенно-фосфатные урановые объекты.

1.2 Анализ технологических решений по обогащению черносланцевого сырья

Минеральное сырье, содержащее стратегические металлы и углистые вещества, достаточно широко распространено в природе и представляет особый вид сырья, требующего применения комбинации методов обогащения и металлургической переработки [38,98].

При обогащении таких руд может быть использована высокая естественная флотуруемость углистых включений, которые можно извлечь вместе со стратегическими металлами.

Наличие углеродистого вещества и его сорбционная активность оказывают существенное влияние на технологию переработки руд и концентратов как флотационными, так и пиро- и гидрометаллургическими методами [1,2]. Несмотря на меньшую, чем у активных углей величину удельной поверхности, природное углеродистое вещество может существенно снизить извлечение благородных металлов [104-107]. В ряде случаев такую «паразитную сорбцию» может вызвать наличие всего 0,1% органического углерода в составе руды. В большинстве руды этого типа относятся к категории упорных.

1.2.1 Извлечение благородных металлов

На сегодня в мире не существует какой-либо специальной технологии извлечения благородных металлов из черносланцевого сырья. На данный период эти руды обогащаются по гравитационной - флотационной технологии, реже применяют выщелачивание. Но необходимо отметить, что распределение золота и его гранулометрический состав в углеродсодержащих рудах неблагоприятны для обогащения только одним гравитационным методом, так как извлечение золота в концентрат не превышает 50 %, для получения кондиционных концентратов необходимо применения гидрометаллургических операций [12]. Использование флотационного обогащения с подбором оптимального режима является оптимальным решением, которое может обеспечить компромисс между достижением необходимых технологических показателей и низкой стоимостью переработки [80].

Процесс флотационного выделения углерода занимает особое место в технологии переработки углистых руд, содержащих благородные металлы. Одним из вариантов этого процесса стала флотация углистых сланцев с применением керосина, известных еще с 30 – ых годов прошлого века [68-69]. Поверхностные пленки, которые образуются при взаимодействии с керосином на углеродсодержащих минералах, повышают природные гидрофобные свойства, что позволяет вывести значительную часть графита из пульпы в пену сгустителей и затем вывести из цикла цианирования. Данный метод («способ Вуда») наиболее эффективно используется при флотации руды, которая не содержит

легкофлотируемые сульфидные золотосодержащие минералы, т. е. когда имеется возможность получения графитистой пены с отвальным содержанием золота [70]. Эта технология впервые была внедрена на фабрике Монтана (США, шт. Миссури) [114]. После измельчения в бегунных чашах до крупности – 0,6 мм углистая золотосодержащая руда обрабатывалась керосином и после классификации подвергалась цианированию. В пену сгустителя Дорра уходил графит, обработанный керосином, и периодически удалялся из процесса. Как показало исследование, пена является отвальным по золоту продуктом [110-113].

На фабрике «Кумтор» в Кыргызстане переработка углеродсодержащей золотой руды (при производительности 45 тыс. т в сутки и содержанием золота 5 г/т) ведется по схеме флотация – СІР-цианирование концентратов и СІЛ-цианирование хвостов флотации в отдельных параллельно работающих секциях, с эллюированием золота, реактивацией угля, электролизом элюатов и рафинированием металла. По данной технологии в зависимости от содержания углерода в руде возможно достичь извлечение золота до 76 – 80 % [84].

На фабрике Roaya lMountai nKing в США перерабатывается два типа руд: углеродсодержащие с массовой долей углерода – 1 % и безуглистые. Содержание золота в рудах колеблется в 2-2,2 г/т. Такая схема является достаточно гибкой и позволяет перерабатывать руды обоих типов при комбинации процессов гравитационно-флотационного обогащения и цианирования угольно-сорбционным методом. Особенностью является флотационное выведение углерода в колонных аппаратах с получением угольного концентрата, направляемый в отдельное хвостохранилище после предварительного обеззолочивания по методу СІЛ.

Фабрика Austin Gold Venture в США представляет собой редкий пример из зарубежной практики, когда процесс извлечения золота из руды (6 г/т) ограничивается получением на ЗИФ концентратов, которые направляются на дальнейшую переработку на медеплавильный завод. Ранее с 1986-1989 гг. на фабрике применялась технология флотации (укороченная схема с получением богатого золотого концентрата) с дополнительным цианированием хвостов (СІЛ). Однако, впоследствии предприятие отказалось от цианирования в связи с тем, что

остающийся в хвостах флотации органический углерод (гуматы, фуматы) вызывает отравление активированного угля и резкое снижение его сорбционной активности. Кроме того, наблюдалось обратное растворение золота из насыщенного угля в количестве 30-50 г на 1 тонну угля. В связи с этим было принято решение об отказе от цианирования и переходе фабрики начисто флотационную технологию с использованием специальных технических приемов, направленных на максимальное извлечение золота в концентрат. Полученный концентрат (150-170 г/т золота) с 20 %-ным содержанием углерода после обезвоживания направляется на медеплавильный завод в Норанду.

На предприятии Penjom в Малайзии перерабатывается 600 тыс. т руды в год, (добываемой открытым способом). Содержание золота в руде колеблется в пределах от 6 до 10 г/т. Наличие в руде органического углерода (0,2 – 1,5 %) является особенностью, которая создает серьезные preg-robbing – проблемы. Цианирование флотационного концентрата осуществляется по RIL-технологии с использованием смолы Minix.

На фабрике Warbrook (ЮАР) перерабатываются сорбционно-активные углистые руды по схеме флотация-цианирование хвостов флотации по технологии RIL.

В настоящее время при переработке углистых руд известны примеры применения сорбционных процессов в сочетании с реагентами, способными образовывать на поверхности частиц углеродистого вещества экранирующие покрытия, изолирующие эти частицы от контакта с золотосодержащими цианистыми растворами. На фабрике Stawell Gold Mine (Австралия), активность углистой руды ингибируется пленочными покрытиями дизельного топлива или керосина при концентрации реагентов 200 г/л. В связи с тем, что керосин действует также и на активированный уголь, применяющийся в цикле выщелачивания золота (CIL), добавка керосина приостанавливается через несколько недель, с целью восстановления сорбционной способности угля. В это время фабрика переходит на другие руды, не содержащие углеродистых минералов. Одновременно с этим

производится реактивация угля, и процесс подачи в цианистую пульпу керосина возобновляется.

В России на фабрике им. Матросова получают углистые золотосодержащие флотационные концентраты, которые подвергаются сорбционному выщелачиванию (RIL) с использованием экранирующих добавок.

Фабрика Кидд Крик (Канада) перерабатывает руду двух месторождений с содержанием золота 15 и 4,1г/т по гравитационно-флотационной схеме. После перечистки на столе Вильфлея, отсадочный концентрат направляется на плавку. Хвосты отсадки подвергаются флотации. Для основной флотации используется 5, для контрольной - 6 камер «Денвер 24», перечистка концентрата осуществляется в 5 камерах «Денвер-18». Флотационный концентрат совместно с хвостами концентрационного стола отправляется в плавку [75, 79].

Таким образом, при выборе оптимального варианта переработки руд, которые содержат углистое вещество, необходимо учитывать особенности минерального состава; наличия в нем тонковкрапленного золота, золотосодержащих сульфидов, химических депрессоров и попутных стратегических металлов и пр [70].

1.2.2 Извлечение рения

Источниками получения рения являются молибденитовые и медные концентраты, продукты их переработки, отходы от переработки медистых сланцев, также сбросные воды гидрометаллургической переработки бедных молибденитовых концентратов. В молибденовом концентрате содержится Rев пределах от 2-20 до 200-300 г/т. Получение рениевого концентрата осуществляется по схеме. На первой стадии проводится окислительный обжиг при 550-650 °С, в результате которого окислы рения возгоняются на 50-95% в зависимости от условий обжига [16]. Рений улавливают, используя мокрые электрофилтры или барботажные установки. Возгонка рения при обжиге молибдена и улавливание его из газовой фазы является пока наиболее трудными операциями в производстве рения, поскольку потери рения с отходящими газами достигают 70%. В

обожжённом концентрате остается от 10 до 30% рения. Так же для извлечения рения используется гидрометаллургическая обработка и хлорирование.

Любое перерабатываемое на рений сырье комплексное, и рений не является основным, профильным элементом. Поэтому рений извлекается попутно и его извлечение определяется спецификой технологии производства основного металла. При этом неизбежны технологические потери рения [57].

Все технологические схемы переработки ренийсодержащего сырья связаны с переводом соединений рения в растворы с последующей его экстракцией. Для перевода в раствор используется водное и щелочное выщелачивание (с добавкой окислителей), спекание известью с последующим водным выщелачиванием, повторный окислительный обжиг пылей с возгонкой, и с последующим водным выщелачиванием, кислотное, солевое или электрохимическое выщелачивание.

Для выделения рения из растворов в настоящее время используются методы осаждения малорастворимых соединений; методы цементации, методы ионного обмена и сорбционные методы, экстракционные методы, электролитическое осаждение.

Повышение мировой добычи рения началось с 1990 года и было обусловлено активным ростом спроса на медь и на молибден для производства качественных сталей (~4% в год с 1990 г.). Как следствие, возросла добыча в Чили, США и других странах. В Чили существенный рост добычи отмечался в 2007 г., после реконструкции рудников.

Сейчас мировым лидером в производстве металлического рения является чилийская фирма Molybdenos Y Metales SA (Molyment). Рений выделяют как побочный продукт при обжиге молибденита. Осваивается восемь меднопорфировых месторождений: Чукикамата, Лос-Пеламбрес, Эль-Теньенте, Коллахьюзи, Лос-Бронкс, Андина, Эль-Сальвадор, Колихьюз.

Чилийский экспорт рения составляет примерно 58% от первичных мировых поставок, объем которых составляет 35 т в год. Производство рения в США составляет около 11% от первичных мировых поставок. Второе место по объемам производства рения занимает Казахстан (Джезказганский медный рудник и

Балхаш). В стране ежегодно производится 8,5 тонн рения (24% от мирового производства) в виде перрената аммония; при этом ресурсы Джезказганского рудника задействованы не на полную мощность.

При окислительной обработке битуминозных горючих сланцев месторождений Уртабулак и Байхожа водными растворами с температурой 30-80 °С извлечение рения в водную фазу составляет соответственно 35-50% и 33-38% [62]. Длительное окисление сырья в присутствии H_2O_2 приводит к увеличению степени извлечения металла до 65-70% и 86-90% соответственно. При проведении электродиализа в щелочной среде степень извлечения рения составляет 22% (Уртабулак) и 44% (Байхожа). Наибольшая степень извлечения рения органическими растворителями достигается при использовании этилового спирта (25-30%).

В процессе термической переработки твердых горючих ископаемых происходит обеднение шлаков рением в результате образования его газообразных соединений в поле высоких температур, что согласуется с термодинамическими расчетами [56].

Соединения рения некоторых других микроэлементов в значительной степени остаются в газовой фазе при температуре до 273-283 К и не улавливаются с зольным уносом. Конденсация соединений рения может происходить на поверхности частиц зольного уноса и поверхности конгломерата, либо приводить к образованию соединений микроэлемента собственных частиц. Концентратом рения и других металлов, как правило, являются высокодисперсные фракции зольного уноса [99]. Они могут быть выделены с помощью систем золоулавливания, применяемых на тепловых электростанциях.

Так как горючие сланцы являются наиболее высокозольным видом твердого топлива, то к основным промышленным методам их термической переработки относятся сжигание, коксование и полукоксование. Процесс окислительного пиролиза горючих сланцев Джамского сланцепроявления (Узбекистан), осуществляемый при температуре 750-800°С, приводит в значительной степени к деструкции органических соединений, в состав которых предположительно входит

и рений. Гептаоксид рения частично переходит в газовую фазу и концентрируется в твердом продукте - коксе (84,7%) (таблица 1.8) [59]. Основная часть рения при полукоксовании сланцев этого месторождения остается в полукоксе (60,0%).

Таблица 1.8 – Распределение рения в продуктах окислительного пиролиза и полукоксования горючих сланцев Джамского сланцепроявления (Узбекистан)

Продукт	Содержание рения	
	в продуктах, г/т (мг/дм ³)	В коксе (полукоксе), %
Исходные горючие сланцы	1,0±0,1	-
<i>Процесс термообработки – окислительный пиролиз</i>		
Кокс	1,3±0,1	84,7
Пирогенная вода		-
<i>Процесс термообработки – полукоксование</i>		
Полукокс	5,9±0,2	60,0
Кубовый остаток	Не обнаружен	-
Конденсат	(0,28±0,08)	-

Бертини́рование, которое проводится в мягких температурных условиях (до 400 °С), является одним из перспективных процессов переработки горючих сланцев. Кокс и водный конденсат образуются в результате пиролиза твердого продукта (бертината). Наибольшее концентрирование рения в коксе наблюдается в процессе пиролиза бертината, полученного при 400 °С [58]. Вероятно, при бертинировании формируются термически устойчивые комплексы рения. При пиролизе исходных горючих сланцев содержание рения в коксе ниже.

Комплексная энерготехнологическая переработка металлоносных горючих сланцев с полной утилизацией органического вещества и минеральной части включает их термическую обработку для получения электрической и тепловой энергии, производство химических продуктов, металлов и строительных материалов. К традиционным методам термической переработки горючих сланцев относятся пиролиз, полукоксование, термическое растворение. Для переработки низкосортного углеродсодержащего сырья предложено использовать плавку в металлургическом агрегате типа печи с жидкой ванной [59].

При плазмохимической переработке горючих сланцев с использованием низкотемпературной плазмы в окислительной атмосфере (температура 2800 °С) на пилотной установке, которая состоит из плазмотрона, циклона для улавливания пыли и адсорбера с насадкой, содержащей оксид цинка в качестве основного компонента, большая часть рения улавливается насадкой адсорбера (94.2%) (таблица 1.8), в которой он количественно выщелачивается водой [61].

После распада Советского Союза перед Россией очень остро встала проблема добычи рения из-за с отсутствием сырьевой базы, которая осталась, в основном, в Казахстане, Узбекистане и Армении, а эндогенных медно-молибден-порфириновых месторождений, обладающих значительными запасами и высококачественными рудами пока не установлено. Такая ситуация делает актуальным не только поиски новых медно-молибден- порфириновых месторождений, но и пристальное изучение структурно-вещественных особенностей и технологических свойств новых, потенциально перспективных, рениевых объектов.

1.2.3 Интенсификация процессов обогащения с использованием физико-химических воздействий

Для интенсификации процессов обогащения при переработке низкокачественного, нетрадиционного минерального сырья следует использовать различные механические, физико-химические и энергетические воздействия. Физико-механические воздействия позволяют не только повысить эффективность обогащения, но извлечь ценные компоненты, которые раньше уходили в хвосты из-за несовершенства технологических схем переработки [17,35,26].

В последние годы проводится много работ по изучению возможности применения физико-механических воздействий (радиационные, ультразвуковые, механохимические, плазменные и др.) на последовательных стадиях трансформации минерального сырья. И, если раньше, эти исследования были фрагментарны и рассматривались как экзотические, то сейчас, за счет развития технологий, можно говорить о реальном внедрении новых экологически безопасных технологий в процессах первичной переработки труднообогатимых

руд сложного вещественного состава (исследования ИПКОН РАН, СО РАН, ГНЦ «Гинцветмет», МГГУ, ИрГТУ Минобразования РФ) [18,85-90].

Использование таких технологий открывает возможности комплексного, в одном технологическом подходе, дефрагментировать исходное минеральное сырьё и снизить общие затраты на его передел [78,103].

В таблице 1.9 систематизированы основные известные методы энергетических и физико-химических воздействий на минеральное сырьё [18].

Таблица 1.9 - Энергетические и физико-химические воздействия

Вид воздействия	Процессы (операции) переработки	Технологический эффект	Вид сырья,
1	2	3	4
Электрохимическая обработка	Процессы выщелачивания;	Повышение извлечения Au и Ag на 10%—25 %;	Сульфидные руды, содержащие благородные металлы;
Поток ускоренных электронов	Дезинтеграция минеральных комплексов	Повышение производительности цикла измельчения повышение извлечения Zn, Cu, Pb при флотации и Au и Ag при цианировании	Сульфидные, железные руды и др.
СВЧ-обработка	Разупрочнение минеральных комплексов;	Сокращение времени измельчения и повышение извлечения Au	Золотосодержащие кварц-полевошпатовые руды; пиритные флотоконцентраты, золото-мышьяковые гравитационные концентраты, руды, содержащие МПГ
Сверхмощные гиперударные волны	Микрорезонансная дезинтеграция минеральных комплексов	Увеличение выхода алмазов	Все виды сырья;

1	2	3	4
Электроимпульсная обработка	Разрушение вследствие электрического взрыва в объеме материала;	Повышение степени раскрытия сростков	Все виды сырья
Электрогидродинамическое воздействие	Наносекундный пробой воды, содержащей взвешенные минеральные частицы	Повышение извлечения Au при цианировании	Золотосодержащие хвосты переработки медно-цинковых руд;
Магнитно-импульсная обработка	Дезинтеграция	Образование трещин	Железистые кварциты
Мощные наносекундные электромагнитные импульсы	Дезинтеграция и вскрытие тонковкрапленных минеральных комплексов	Повышение извлечения: благородных металлов при цианировании; МПГ в операциях обогащения в центробежных концентраторах при доводке черновых концентратов и при дообогащении хвостов	Сульфидные руды, кварциты, продукты обогащения (концентраты, хвосты), содержащие благородные металлы и МПГ
Технологии на основе ультразвука	Снятие поверхностных пленок, дезинтеграция минералов, диспергирование суспензий, обработка пульпы перед обогащением, деградация органических веществ	Сокращение время обработки; снижение энергетических расходов, увеличение скорости флотации, изменение флотируемости компонентов	Железо-марганцевых руды, табачные руды, золотосодержащие руды и др.
Лазерное облучение	Оценка качества руд, подготовка руд к обогащению;	Укрупнение частиц Au, синтезом наночастиц переходных металлов; формирование и диагностика пар-ров водных коллоидов благ. металлов, агломерация	Все виды сырья

1	2	3	4
Наведенное магнитное поле	Подготовка руд к обогащению;	Повышения эффективности процесса флотации	Сульфидно-медные руды
Вибрационное воздействие	Подготовка руд к обогащению;	Повышения эффективности операций обогащения, увеличение извлечения минералов	Все виды сырья, обогащаемые гравитационным методом
Реагентное воздействие	Дезинтеграция, основные операции обогащения	Понижение прочности руд, интенсификация смачивания, регуляция измельчающей среды, снижения износа и затупления рабочих органов	Все виды сырья
Гидрохимическое вскрытие	Основные операции обогащения	Перевод железа и серы в растворимые соединения, повышение эффективности обогащения	Золоторудное сырье
Бактериально - химическое вскрытие	Основные операции обогащения	Ускорению процессов окисления промежуточных продуктов разложения до конечных химических соединений	Золоторудное сырье
Электрохимическая обработка	Подготовка руд к обогащению; дезинтеграция	Повышение контрастности свойств минералов, повышение эффективности измельчения	Сульфидные руды
Электрохимический метод водоподготовки	Подготовка руд к обогащению;	Повышения контрастности свойств минералов	Все виды сырья
Предварительная механохимическая активация руд	Дезинтеграция;	Повышение извлечения ценных компонентов в жидкие фазы, увеличение скорости процесса	Все виды сырья

В результате аналитического обзора современной литературы по физико-механическим воздействиям, можно сделать вывод о том, что правильно подобранные дозированные энергетические и физико-химические воздействия на поверхность минералов позволяют изменять их свойства в нужном направлении, а также способствуют повышению извлечения ценных компонентов в концентрат и вовлечению в переработку нетрадиционных месторождений минерального сырья.

1.3 Диктионемовые сланцы– как потенциальный источник МПГ и редких металлов

Одним из перспективных источников благородных, редких и цветных металлов являются – диктионемовые сланцы. На территории Ленинградской области и некоторых стран Прибалтики имеются их объемные залежи, отличающиеся повышенным содержанием молибдена, ванадия, серебра, свинца, меди и других редких и рассеянных элементов [24,95].

Диктионемовые сланцы (рисунок 1.3) – это битуминозные плитчатые аргиллиты. Это серовато-черные, черные, иногда коричневые с шоколадным оттенком тонкослоистые углеродистые породы [14]. От более известных среднеордовикских горючих сланцев (кукерситов), имеющих промышленное значение на западе и юге Ленинградской области, диктионемовые сланцы отличаются высокой зольностью и низким содержанием керогена. Поэтому они относятся к низкосортным горючим сланцам [22,55].

Прибалтийский сланцевый бассейн вытянут с запада на восток почти на 300 км и с севера на юг на 50–80 км. Он охватывает обширную территорию, включая северную Эстонию, западные части Ленинградской, Псковской и Новгородской областей. Сложен осадочными породами, в том числе, нижнеордовикскими диктионемовыми сланцами и среднеордовикскими горючими сланцами (кукерситами) (рисунок 1.4).



Рисунок 1.3. – Общий вид диктионемовых сланцев

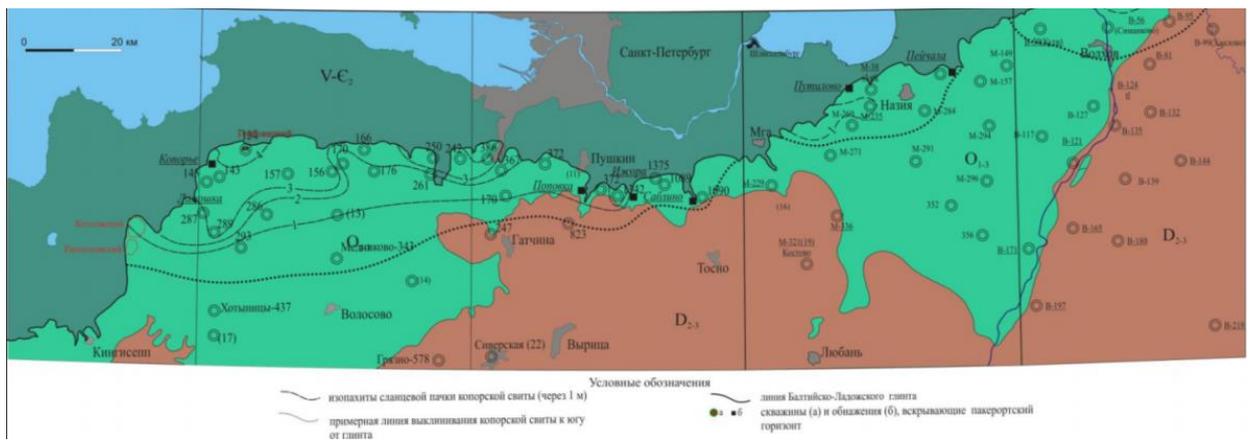


Рис. 1.4 Карта мощностей пласта диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна (Ленинградская область) по материалам (ВСЕГЕИ) [14]

В исследовании металлоносности дикионемовых сланцев (ДС) Прибалтийского бассейна горючих сланцев можно выделить три этапа (рисунок 1.5).

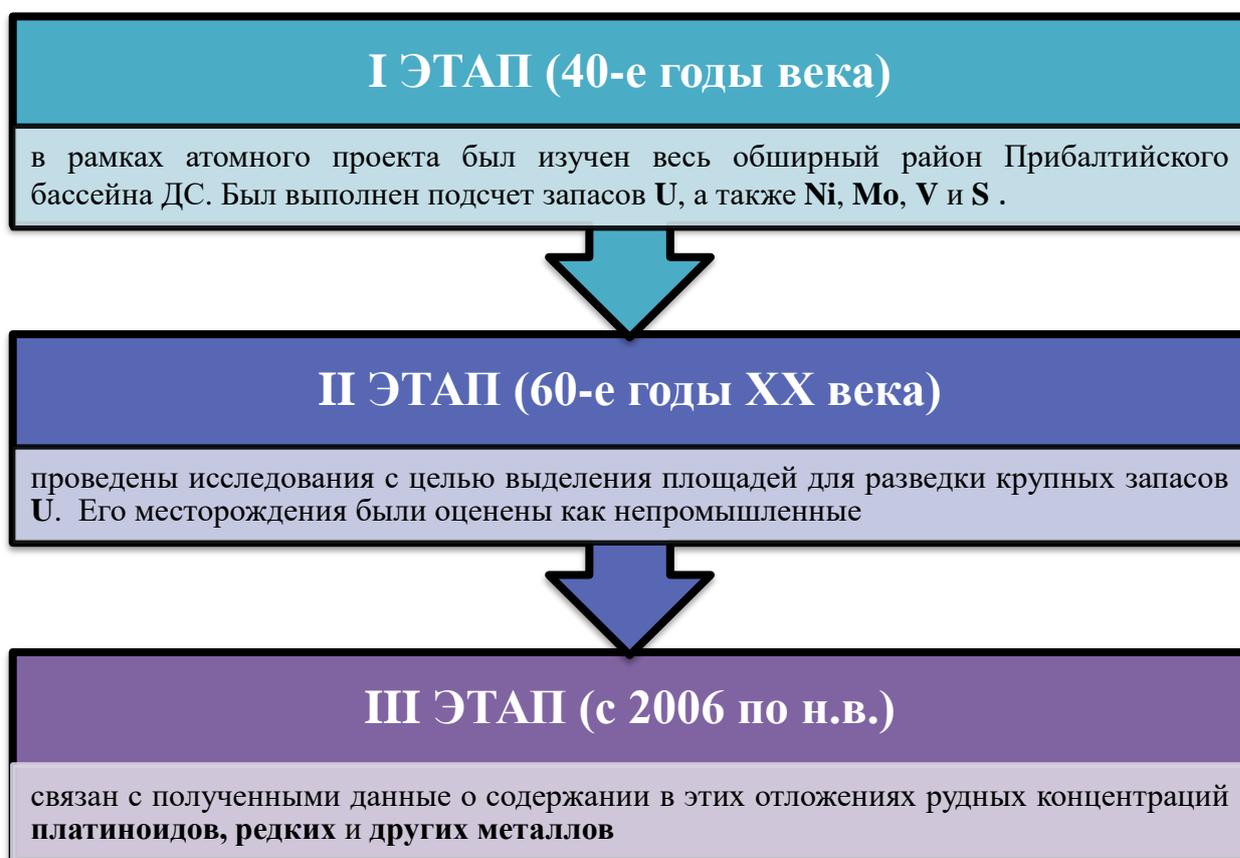


Рисунок 1.4– Этапы исследования бассейна

В 2012-2014 годах ВСЕГЕИ были проведены работы по изучению рениеносности дикионемовых сланцев («Поисковые работы на рений в дикионемовых сланцах и фосфоритах Прибалтийского бассейна на Кайболово-Гостилицкой площади с оценкой прогнозных ресурсов рения по категориям P_2 - P_1 ») [23,94-95]. Площадь работ располагалась на западе Ленинградской области в районе пос. Кайболово, Копорье, Гостилицы, Муховицы. Целью работ являлось определение прогнозных ресурсов рения в дикионемовых сланцах и фосфоритах (оболовые песчаники), изучение строения разреза, определение условий локализации рениевого оруденения. При выполнении работ было проведено бурение 96 скважин (5200 п.м, расстояние между скважинами по профилю составляет 1-2,25 км, между профилями – 2-4,5 км, выход керна 80%). Среднее содержание в них Re составляет 0,12 г/т (до 3,2 г/т).

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1

На основании анализа 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 из черных сланцев сделаны следующие основные выводы:

1. Черносланцевые формации являются специфичным объектом оруднения, в котором выявлен широкий спектр стратегических металлов, что позволяет считать их новыми рудометальными оруднениями. На основании анализа современного состояния проблемы в области изучения черносланцевых толщ выявлено, что проблема имеет сложный комплексный характер. Обозначилось три взаимосвязанных направления исследования: аналитическое, минералогическое и технологическое.

2. Для получения рения используются гидро- и пирометаллургические методы, при этом основным способом извлечения рения при переработке является экстракция. Сведения об использовании традиционных обогатительных методов для извлечения рения из сырья различного генезиса как в отечественной литературе, так и зарубежной отсутствуют. Попытка применения физико-механических воздействий на этапе обогащения может позволить снизить стоимость получения рениевого концентрата.

3. Месторождение диктионемовых сланцев, расположенное в Ленинградской области, обладает повышенной рениеносностью. Для разработки технологии обогащения такого типа объектов необходимо получение не только новых данных о вещественном составе сырья, но и получение сведений об их технологических свойствах, учитывающих комплексность вещественного состава.

ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика диктионемовых сланцев

Диктионемовые сланцы распространены на территории Ленинградской области, их месторождения протягиваются из районов Эстонии, Швеции, Дании и Норвегии. Пласт диктионемовых сланцев протягивается в широтном направлении примерно на 300 км от реки Нарва на западе до района реки Сясь на востоке области. Далее на восток диктионемовые сланцы скрываются под отложениями верхнего девона (Оношко, Альтгаузен и др.). [23]

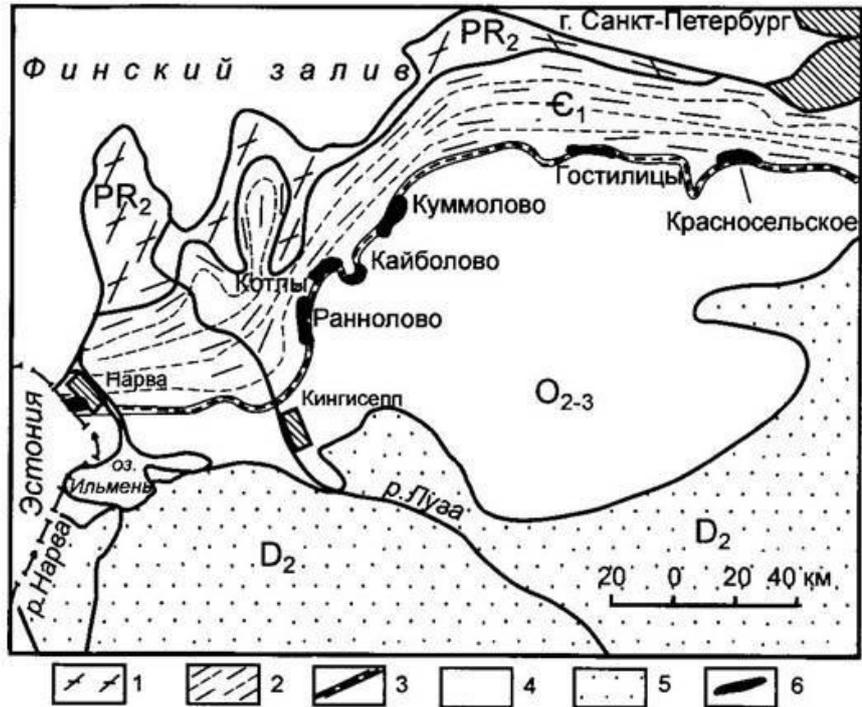
Бассейн диктионемовых сланцев приурочен к южному склону Балтийского щита. Залегают сланцы на нижнекембрийских песчаниках и перекрываются ордовикским известняком практически горизонтально с погружением на юго-восток под углами 1–3°. Мощность различна вдоль простираания пласта: наблюдается увеличение с востока на запад - вдоль реки Поповка (Ленинградская область), слой достигает толщины до 1,2 м, а на территории Эстонии более 4 м.

Осадочный чехол диктионемовых сланцев сложен тремя структурными ярусами: верхнебайкальским, каледонским и нижнегерцинским, которые отчетливо разделяются стратиграфическими перерывами и различаются структурными планами.

Черные сланцы представляют собой монотонную толщу углеродисто - кремнистых пород. В природе в естественном состоянии диктионемовые сланцы черно-коричневого цвета, при высыхании цвет становится ближе к серому. Они представляют собой тонкослоистую и плотную породу [60].

На рисунке 2.1 представлена геологическая карта Прибалтийского района, где показаны основные породы, встречающиеся на протяжении Прибалтийского бассейна.

На рисунке 2.2 изображены диктионемовые сланцы в месте отбора проб - район р. Поповки (Ленинградская область).



1 - алевролиты, песчаники, конгломераты (PR₂); 2 - глины, алевролиты, песчаники (E₁); 3 - диктионемовые сланцы (O₂); 4 - известняки, доломиты, мергели (O₂3); 5 - песчаники, глины, доломиты (D₂)

Рисунок 2.1 - Геологическая карта Прибалтийского района [данные ВИМС,2005]

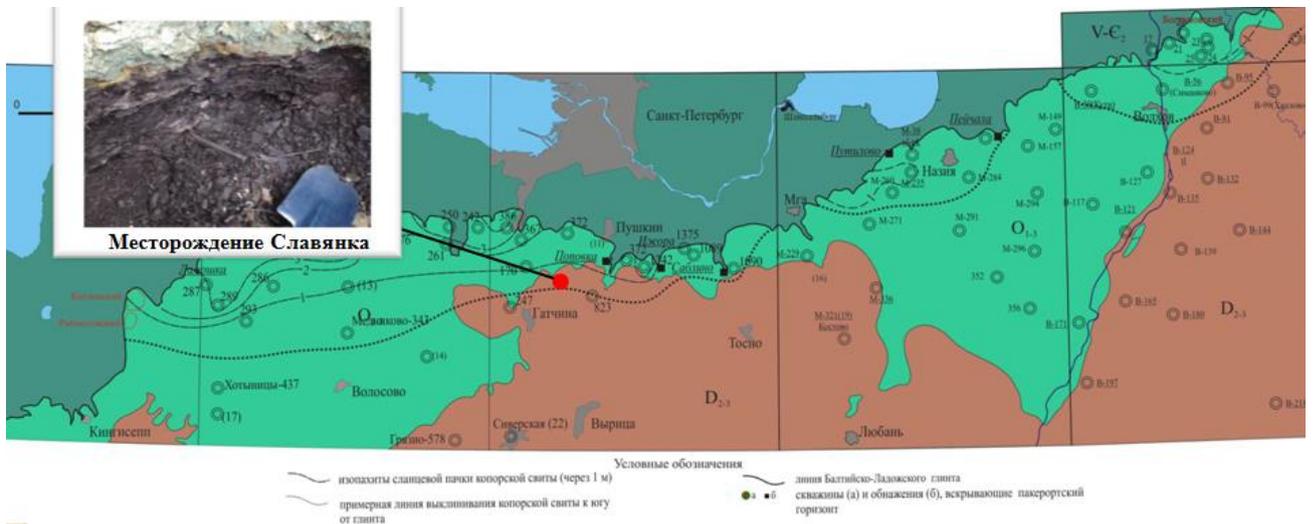


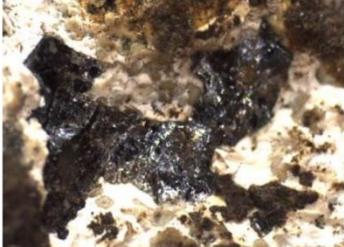
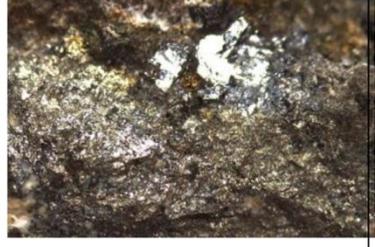
Рисунок 2.2 – Диктионемовые сланцы (р. Поповка Ленинградская область)

В работе [14] приводится литологическое описание пласта диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна (таблица 2.1).

Таблица 2.1- Описание пласта диктионемовых сланцев [14]

Фото керна	Литологическое описание
	Интервал (49,5-49,8 м). Аргиллиты бурые, микро-горизонтально-слоистые, местами перемятые при бурении.
	Интервал (49,8-50,2 м). Глинистый аргиллит. Слоистая тонкозернистая серая порода (размер частиц менее 0,005 мм), крепкая, руками не ломается. Трещиноватость слабо проявлена, отдельность неправильная, пористость незначительная. В породе встречаются редкие прослои более светлого материала, к контактам которых приурочена вкрапленность сульфидов. Наблюдаются также гнезда белого аморфного вещества и редкие обломки белых раковин. В породе установлена равномерная вкрапленность черных линзовидных выделений размером 0,1-0,2. На плоскостях различно ориентированных трещин количество этих черных лепешковидных выделений резко возрастает и увеличивается их размер (до 0,4 мм). В породе наблюдаются редкие более темные слои толщиной до 4 мм. На контакте этих слоев часто развиты тонкие (0,1 мм) белые слои. Вкрест слоистости расположен прожилков крупных до 3 мм бесцветных прозрачных таблитчатых кристаллов с сопутствующей зоной концентрации обломков белых раковин. Аналогичные скопления обломков наблюдаются в др. частях образца.
	Интервал (50,2-51,0 м). Аргиллиты темно-серые, микро-горизонтально-слоистые. В интервале 32-34 см и 56-57 ниже начала рейса – с тонкими прослойками белого спикулита (мелкозернистого песка, перемешанного со спикулами и их детритом). На высоте 16-18 от конца интервала прослой серого песчаника с карбонатным и, участками, желтым сульфидным цементом Интервал (51,0-51,4 м). Буровато-серая тонкозернистая (размер частиц 0,005-0,01мм), тонкослоистая крепкая порода. Трещиноватость проявлена слабо (трещины по слоистости), отдельность плитчатая, излом раковистый. Редко встречаемые в образце выделения углеродистого вещества не превышают в длину 12 мм. Сульфиды редки, наблюдаются в виде линзовидных участков густой вкрапленности, расположенных параллельно слоистости. Матрицы этих линз, как правило, осветлены. Размер зерен сульфидов – 0,01 мм. В массе породы наблюдаются прожилки и гнезда крупных (0,5-1 мм) буроватых прозрачных таблитчатых, различно ориентированных кристаллов, состоящих из параллельных пластинок толщиной 0,1 мм со стекляннным блеском и ступенчатой поверхностью. Образец состоит из частей различной окраски. В более темной части наблюдаются редкие тонкие (до 0,5 мм) белесые прослои. Часть этих прослоев полуоткрыта и на стенках полостей развиты полупрозрачные бесцветные мелкие кристаллы и их друзы.

 	<p>Интервал (51,4 м -51,9 м). Глинистый грубый аргиллит. Темно-серая тонкозернистая плотная, крепкая слоистая порода с линзами и прослоями белого известкового вещества. Толщина белых прослоев и прожилков варьирует от 0,п мм и до 5 мм. Средний размер составляющих породу зерен – 0,002-0,003 мм. Встречаются редкие (до 1% объема) частицы размером до 0,5 мм, они преимущественно черные и являются, по-видимому, скелетными обломками. Отдельность породы плитчатая, слои слабо выражены, параллельные. Поры не обнаружены. Наблюдаются пропласты, обогащенные вкрапленниками и гнездами сульфидов. В породе установлен белый прослой толщиной 0,5 см, состоящий из белых мелких (от 0,05 до 1,5 мм) трубчатых обломков скелетов. Обломки сцементированы тонкозернистым (0,0п мм) охристо-сероватым, неравномерно распределенным в массе прослоя веществом. В этом цементе обнаружены тонкие сульфидные вкрапленники и гнезда зерен сульфидов (до 10% объема). В белом прослое установлены также шпильки более тонкозернистого глинистого сланца.</p> <p>Трубчатые обломки известковистых скелетов в сером тонкозернистом цементе, содержащем вкрапленность мелких зерен сульфидов. Ув. x70</p> <p>Гнезда и скопления мелких зерен пирита в трещиноватой зоне глинистого сланца. Ув. X50</p> <p>Зоны скопления мелких зерен сульфидов на периферии линзовидного выделения известковистого материала (белое). Ув. X30</p> <p>Фото выполнены под стереомикроскопом в падающем свете</p>
	<p>Интервал (51,9-52,4 м). Измененная пестроцветная порода с неясно выраженной слоистостью и неправильной отдельностью. Порода крепкая не трещиноватая и не пористая. В ней выделяются линзовидные пропластки мелкозернистого серого материала с редкими вкрапленниками сульфидов и густой вкрапленностью черных и темно-серых округлых полупрозрачных зерен размером от 0,1 до 0,5 мм. Основная масса пропластков состоит из скоплений белых пластинчатых, чешуйчатых, сфероидальных зерен и более редких удлиненно-призматических и игольчатых выделений размером в основном 0,1-0,2 мм. Описанные зерна и выделения заключены в серый тонко- и скрытозернистый кремнеземный материал, содержание которого варьирует в пределах рассматриваемых пропластков от 10 до 80 %. Соответственно,</p>

	<p>и цвет изменяется от белого с серым оттенком до буровато-серого. В пропластках присутствуют рассеянные зерна сульфидов - до 3-5%, а также обломки черного тонкозернистого вещества. В основной массе породы устанавливаются зерна и линзы белого аморфного материала, в котором наблюдаются сростания черных пластинчатых кристаллов со стекляннным блеском. Размер кристаллов до 1 мм. Скопления сульфидов (до 90% объема) встречаются как пределах серого пепловидного слоя, так и в гнездах белого аморфного вещества. Цементом в этих образованиях является светло-серая полупрозрачная аморфная масса сливного облика. Размер отдельных зерен сульфидов не превышает 0,1-0,2 мм. Это округлые или октаэдрические зерна, образующие гнезда в более мелкозернистой сульфидной массе, либо вкрапленность в цементе, либо массивные плотные сростания</p>
	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="430 705 774 952">  <p>Гнездо черных пластинчатых кристаллов на участке развития белого аморфного материала</p> </div> <div data-bbox="790 705 1133 952">  <p>Выделение серого пепловидного материала с включениями зерен пирита. Ув. x 20</p> </div> <div data-bbox="1149 705 1524 952">  <p>Фрагмент сульфидной руды. Ув. x 16</p> </div> </div> <p>Фото выполнены под стереомикроскопом в падающем свете.</p> <p>Интервал (52,4-53,5 м). Аргиллиты темно-серые с редкими прослоями кварцевых песков и крепко сцементированных песчаников (0,5-2 см), белых кремнистых спиккулитов (до 1 см, линзовидных), и редкими конкрециями антраконита. Прослой песков с черным детритом оболит отмечены в нижних 10 см интервала (10см).</p> <p>Интервал (53,5-54,5 м). Аргиллит серого цвета. Текстура неоднородная за счет присутствия пятнистых скоплений более крупных (до 0,1 мм) зерен. Ломается руками. Отдельность породы неправильная, комковатая. Встречаются разные прожилки и просечки белого аморфного материала, а также белые корочки на плоскостях полостей. На этих плоскостях отмечаются также темные кочковатые выделения. В породе встречаются участки, где с черными неправильными выделениями ассоциируются мелкие округлые и кубические зерна пирита. На плоскостях трещин наблюдаются черные матовые лепешковидные наросты. К участкам скопления этих «лепешек» также приурочены зерна пирита. В породе присутствуют зерна рыхлого белого аморфного материала, в котором наблюдаются просечки скрытозернистого черного вещества.</p>

	<p>Интервал (54,5 -55,4м). Образец состоит из двух разновидностей пород. Белая часть образца разномзернистая с однородной текстурой и неправильной, комковатой отдельностью. Слоистость проявлена лишь местами, трещиноватость слабо выражена. Прожилки редкие. Порода легко ломается руками. Граница с нижней серой породой нечеткая. В светлой породе наблюдаются фрагменты и просечки серого вещества. И наоборот, линзы белого материала присутствуют в более темной породе. Основная масса светлой породы – это белые округленные выделения размером от 0,0п мм до 1 мм.</p> <p>В этой массе заключены сероватые округлые зерна мутного кварца размером до 0,5 мм. Кварц распределен неравномерно, его количество варьирует в породе от 10 до 30-40%, что обуславливает ее неравномерную пятнистую окраску. В породе встречаются шлаковидные тонкопористые участки светло-серого цвета. На поверхности образца наблюдаются серые корочки, насыщенные обломками черных матовых, реже смоляных выделений. Возможно, часть из них имеет органическое происхождение.</p> <p>Серая часть образца – это порода с плитчатой отдельностью, осложненной многочисленными апофизами в белую породу. Порода слоистая (слабо выражено), плотная, ломается руками, не трещиновата, не пористая. Состоит из мелких (0,0п мм) ксеноморфных зерен серого цвета. Участками присутствует густая (до 20%) вкрапленность черных матовых неправильных выделений размером 0,1-1 мм, преимущественно развитых на плоскостях раскрытых трещин. В породе наблюдаются просечки и линзы белого известкового материала.</p>
--	---

2.2 Методы исследования

Методы, которые используются для выявления микроэлементов в черных сланцах, условно также делятся на две группы:

- методы, не требующие предварительного перевода элемента в раствор, в том числе спектральные (ЭСКА и ЭСПА), рентгеноспектральные (РСА), рентгенофлуоресцентные (РФА), нейронно-активационные (НАА);
- методы с предварительной химической подготовкой, которая позволяет количественно перевести элемент в раствор – атомно-адсорбционные (АА), масс-спектрометрические в индуктивно связанной плазме (ICP MS), электрохимические.

Для решения поставленных задач применялись следующие методы исследования (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 - Методы исследований

Основной задачей исследования являлось выявление концентраций ценных компонентов в диктионемовых сланцах, их физико-химические характеристики, с целью их извлечения и дальнейшей переработки.

С целью определения основных закономерностей изменения показателей технологических процессов обогащения и переработки черносланцевого сырья был разработан алгоритм изучения технологических свойств и минерального сырья (рисунок 2.4).

Отобранные пробы диктионемовых сланцев, а также концентраты и хвосты экспериментов подвергались химико-аналитическому исследованию. В таблице 2.2. представлены основные приборы и оборудование.

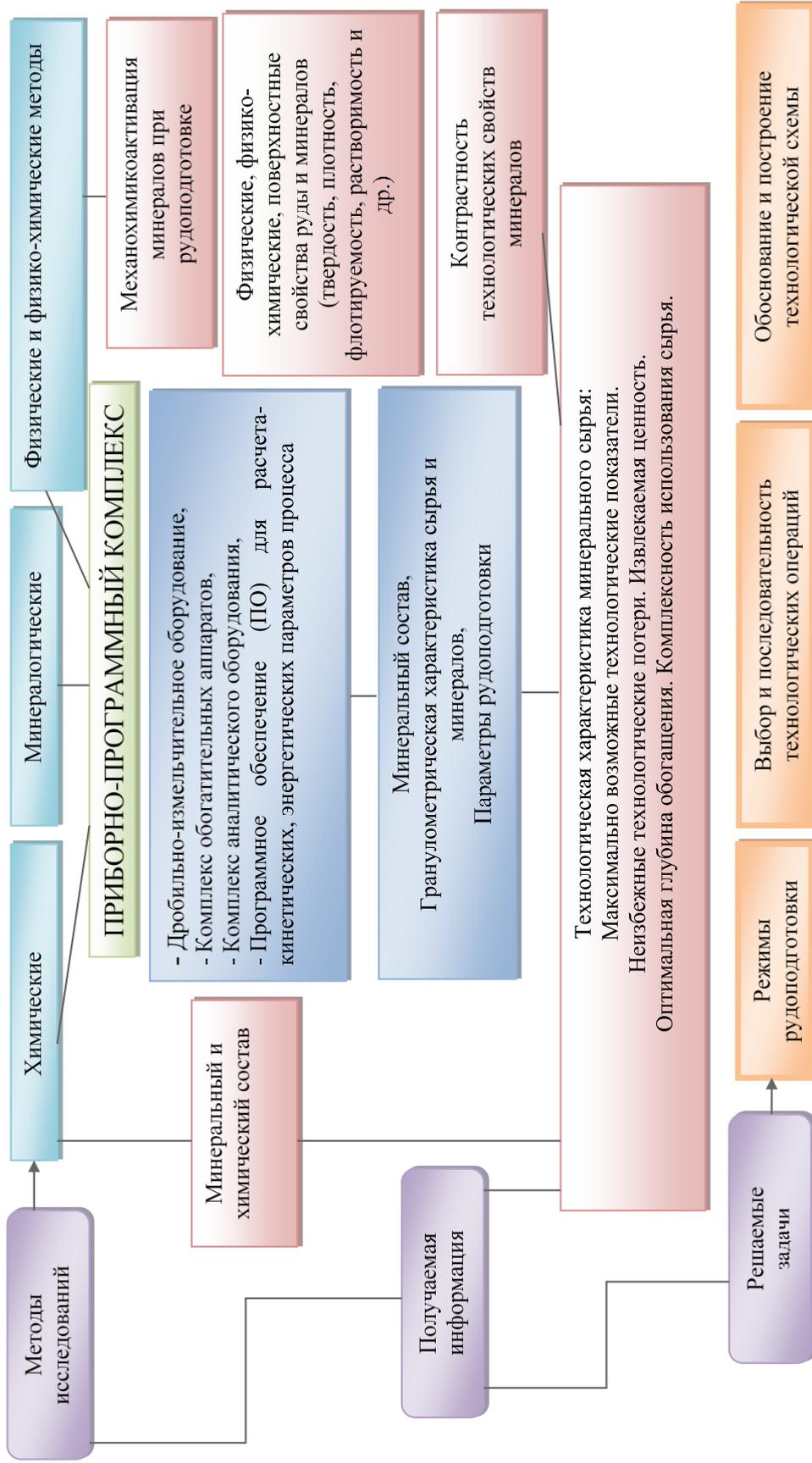


Рисунок 2.4. - Алгоритм исследования технологических свойств и обогащенности черносланцевого сырья

Таблица 2.2 - Химико-аналитические приборы и оборудование

№п/п	Метод	Название прибора	Область использования
1	Рентгеновская флуометрия	Спектрометр рентгенофлуоресцентный EDX-8000, Shimadzu, Япония	Экспресс-микроэлементный и силикатный анализ проб
2	Электронная микроскопия	Электронный микроскоп Tabletop Microscope 3000, Hitachi, Япония	Изучение структуры и вещественного состава пробы
3	Компьютерная микротомография	Рентгеновский компьютерный микротомограф SKYSCAN 1172, Бельгия	Трехмерная визуализация внутренней микроструктуры образца с использованием рентгеновского излучения.
4	Метод индуктивно связанной плазмы (ИСП-МС)	Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ELAN-6100 DRC, США	Многоэлементарный анализ для определения особо низких содержаний элементов, включая редкие и рассеянные элементы
5	Нейтронная активация	Нейронно-активационный анализатор, Реактор ВВР-М, Россия	Определение концентраций элементов в образце, не учитывая химическую форму, не требуя деструкции пробы, сосредотачивается исключительно на ядрах элементов
6	Ионометрия	pH-метр. HI-2213, Hanna Instrument, Германия	Определение pH среды, значение окислительно-восстановительного потенциала, температуры растворов.
7	Лазерная дифракция	Лазерный дифракционный анализатор Malvern Mastersizer 2000, Великобритания	Анализ гранулометрических характеристик и удельной поверхности частиц материала

Рентгенофлуоресцентный анализ

Рентгенофлуоресцентный анализ является физическим методом элементного анализа состава проб, который определяет практически все химические элементы (от Са до U) в порошкообразных, жидких и твердых материалах. Определение качественного и количественного состава образцов. Принцип работы спектрометра EDX-8000 (рисунок 2.5) заключается в том, что при облучении образца рентгеновским излучением входящие в состав пробы атомы испускают флуоресцентное рентгеновское излучение.

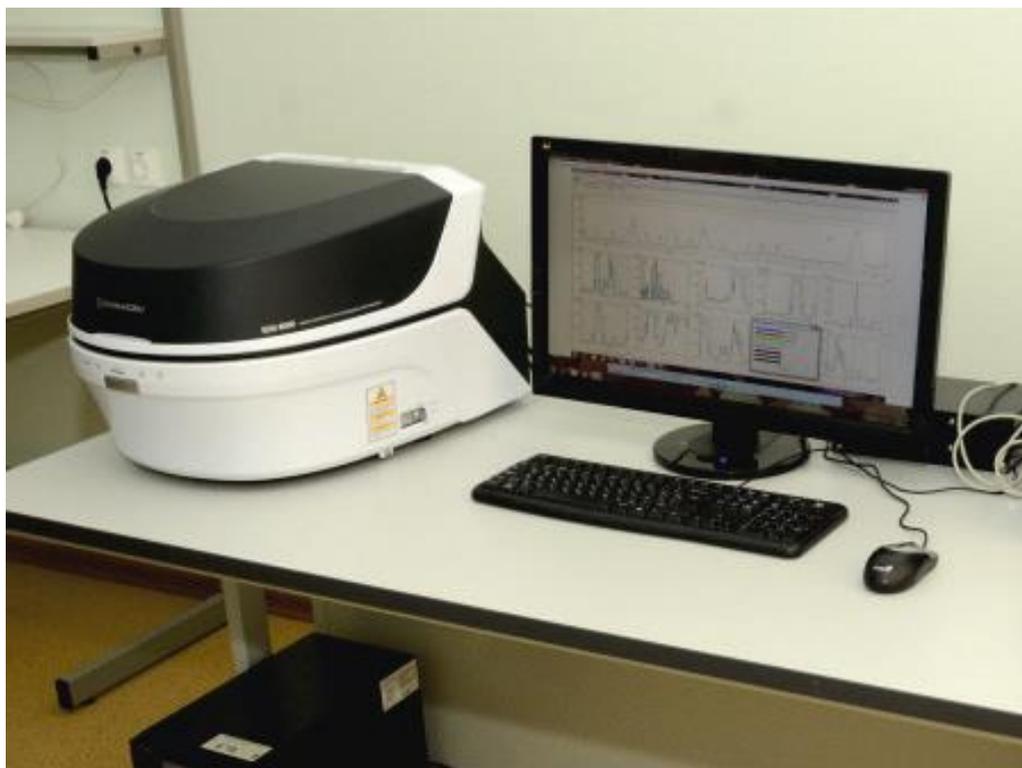


Рисунок 2.5 - Спектрометр рентгенофлуоресцентный EDX-8000

Атомы каждого элемента испускают свое (характеристическое) излучение, обладающее строго определенной для элемента длиной волны и энергией. Регистрируя спектр, определяют качественный элементный состав образца. Измеряя интенсивность излучения разных длин волн или энергий, делают вывод о количественном содержании каждого элемента.

Электронная микроскопия

Использование электронной микроскопии позволяет изучать структуру и вещественный состав проб материала. Метод растровой (сканирующей) электронной микроскопии, в том числе электронный микроскоп Tabletop Microscope 3000 (рисунок 2.6) позволяет изучать следующие особенности структуры материалов:

- определять форму и размер зерен;
- изучать строение границ зерен;
- изучать поверхностную топографию, в том числе материалов с «грубым» поверхностным рельефом;

- изучать изломы образцов различных материалов и характер разрушения (хрупкое, вязкое);
- исследовать границы раздела в слоистых материалах;
- изучать характер распределения отдельных элементов на поверхности и в объеме материалов.



Рисунок 2.6 - Электронный микроскоп Tabletop Microscope 3000

Компьютерная микротомография

Компьютерная микротомография – неразрушающий метод визуализации трехмерной внутренней микроструктуры объектов с использованием рентгеновского излучения. Принцип работы микротомографа SKYSCAN 1172: микрофокусная рентгеновская трубка освещает объект, а рентгеновская камера получает его увеличенные теневые проекции. На основе сотен проекций, собранных под разными углами при вращении объекта, компьютер реконструирует набор виртуальных сечений объекта. Есть возможность просматривать сечение за сечением, получать сечения под любым углом и числовые характеристики трехмерной внутренней микроструктуры по всему объему или выделенной области и создавать реалистичные трехмерные модели микроструктуры для виртуального перемещения внутри объекта исследования.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС)

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе «ELAN-6100 DRC» (рисунок 2.7) с использованием компьютерной программы обработки данных «TOTALQUANT», включающей автоматический учет изотопных и молекулярных наложений на масс-спектральные аналитические линии определяемых элементов, предусматривает использование многоэлементного калибровочного раствора одной концентрации, что обусловлено широким динамическим диапазоном прибора.



Рисунок 2.7 - Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой ELAN-6100 DRC

Сущность метода анализа заключается в следующем: проба в виде раствора, полученного на стадии разложения, вводится в аэрозольном состоянии в высокочастотную индуктивно-связанную аргоновую плазму при помощи перистальтического насоса. В плазменном факеле горелки происходит полное испарение микрокапель аэрозоля, термическая диссоциация молекулярных компонентов и ионизация атомов. Для большинства элементов периодической системы степень ионизации близка к 100%, причем заряд практически всех ионов оказывается равным +1. Через отверстие в конусе пробоотборника частицы

попадают из высокотемпературной зоны в систему квадрупольного масс-фильтра, образуя развертку элементов пробы по массам ионов (масс-спектр).

Пределы обнаружения элементов составляют 0,01–1 г/т для твердой пробы (таблица 2.3).

Таблица 2.3 -Чувствительность ИСП МС анализа для твердой пробы, г/т

Элемент	Чувствительность анализа	Элемент	Чувствительность анализа
Ag	0,001	Pr	0,01
As	0,1	Rb	0,1
Ba	0,1	Re	0,005
Be	0,01	Sb	0,1
Bi	0,1	Sc	0,02
Cd	0,1	Se	0,01
Ce	0,01	Sm	0,005
Co	0,1	Sn	0,2
Cr	0,05	Sr	0,1
Cs	0,01	Ta	0,1
Cu	0,05	Tb	0,005
Dy	0,01	Te	0,01
Er	0,01	Th	0,1
Eu	0,005	Tl	0,05
Ga	0,1	Tm	0,005
Gd	0,01	U	0,1
Ge	0,03	V	1
Hf	0,05	W	0,15
Hg	0,005	Y	0,1
Ho	0,005	Yb	0,01
In	0,01	Zn	0,1
La	0,01	Zr	0,1
Li	0,01	Au	0,005
Lu	0,005	Pt	0,01
Nb	0,1	Pd	0,01
Nd	0,01	Ir	0,01
Ni	0,05	Rh	0,01
Pb	0,3	Ru	0,01

Как видно из таблицы 2.3 чувствительность определения многих элементов достаточно высока, что позволяет получить важную информацию о их распределении в пробах.

Нижние пределы обнаружения некоторых ценных элементов в растворе при их определении методом ИСП-МС представлены в таблице 2.4 (по данным С.А. Горбачевой) [92].

Таблица 2.4 Нижние пределы обнаружения элементов в растворе методом ИСП-МС

Элемент	Предел обнаружения, мг/л	Элемент	Предел обнаружения, мг/л
Ag	0,2	Li	1,0
Au	1,0	Nd	0,01
Be	0,5	Ni	0,5
Cd	0,3	Pb	0,2
Cr	0,5	Pd	2,0
Cs	0,1	Pr	0,01
Dy	0,05	Pt	1,0
Er	0,05	Rb	0,2
Eu	0,02	Re	0,1
Ga	0,2	Sb	0,1
Ge	2,5	Sc	1,0
Hf	0,05	Sr	10
Hg	1,0	Tb	0,01
La	0,01	Yb	0,05

Каждый элемент имеет уникальный ряд отношений массы к заряду, соответствующих стабильным изотопам этого элемента, что позволяет точно идентифицировать присутствие данного элемента в пробе. Количественное содержание каждого элемента вычисляется автоматически путем сравнения сигналов элементов (масс-спектров) рабочей пробы и калибровочной смеси.

Нейтронно-активационный анализ

Нейтронно-активационный анализ является методом ядерного исследования, который используется для определения концентраций элементов в образце. Данный анализ позволяет дискретным образом определять элементы, так как не учитывает химическую форму образца, и сосредотачивается только на ядрах элементов. Метод основан на нейтронной активации, в связи с этим требуется источник нейтронов.

В реакторе ВВР-М (рисунок 2.8) образец подвергается воздействию нейтронов, в результате чего образуются элементы с радиоактивными изотопами, обладающие коротким периодом полураспада. Радиоактивное излучение и радиоактивный распад хорошо известны для каждого элемента. Гамма-излучение от облученных исследуемых образцов и образцов сравнения регистрируются НРГ детектором (эффективность регистрации 15%, энергетическое разрешение 1.7 кэВ

по линии гамма-излучения ^{60}Co с $E_\gamma = 1332.5$ кэВ) в комплекте с многоканальным анализатором Lynx (Canberra, США).



Рисунок 2.8 - Реакторе ВВР-М

Обработку спектров гамма-излучения исследуемых образцов проводят при помощи программного пакета «Genie-2000». Для инструментального нейтронно-активационного анализа образцы и стандарт IAEA-433 весом 30 - 100 мг запаиваются в ампулы из высокочистого кварцевого стекла и передаются на облучение.

Используя данную информацию, можно изучать спектры излучения радиоактивного образца и определить в нём концентрации элементов. Нижние пределы обнаружения содержаний некоторых ценных элементов методом НАА, представлены в таблице 2.5.

Таблице 2.5-Нижние пределы обнаружения содержаний элементов методом НАА

Элемент	Предел содержания, г/т	Элемент	Предел содержания, г/т
Ag	0,5	Hf	0,01
Au	0,01	La	0,03
Br	0,3	Ni	20
Ce	0,05	Rb	0,06
Cr	0,2	Re	0,01
Cs	0,3	Sc	0,02
Eu	0,01	Yb	0,1

Особым преимуществом этого метода является то, что он не разрушает образец, а продолжительность наведенной радиации обычно составляет от нескольких наносекунд до часов.

Лазерная дифрактометрия

Анализ гранулометрического состава и удельной поверхности измельченного материала проводился на лазерном дифракционном анализаторе частиц Malvern Mastersizer 2000 (рисунок 2.9).



Рисунок 2.9 - Лазерный дифракционный анализатор Mastersizer 2000

Во время измерения частицы проходят через сфокусированный луч лазера. Частицы рассеивают свет, угловое распределение интенсивности которого регистрируется при помощи набора светочувствительных детекторов. Вычисление распределения частиц по размерам производится на основании измеренной картины углового распределения интенсивности рассеянного света, которое зависит от размера и оптических свойств частиц, при помощи теории светорассеяния.

Экспериментальные данные анализировались с привлечением методов математической статистики с использованием программ STATISTICA, HSC Chemistry, MS Excel.

2.3 Минералогический состав и текстурно-структурные особенности диктионемовых сланцев

Для определения предварительного состава и структуры, а также внутренних дефектов исходная руда была исследована на микротомографе SKYSCAN 1172.



Рисунок 2.10 - Процентное содержание исходных образцов

Процентное содержание (рисунок 2.10) и визуализация исходных образцов (рисунок 2.11 а-в) диктионемовых сланцев позволяет нам определить характер распределения типоморфных элементов.

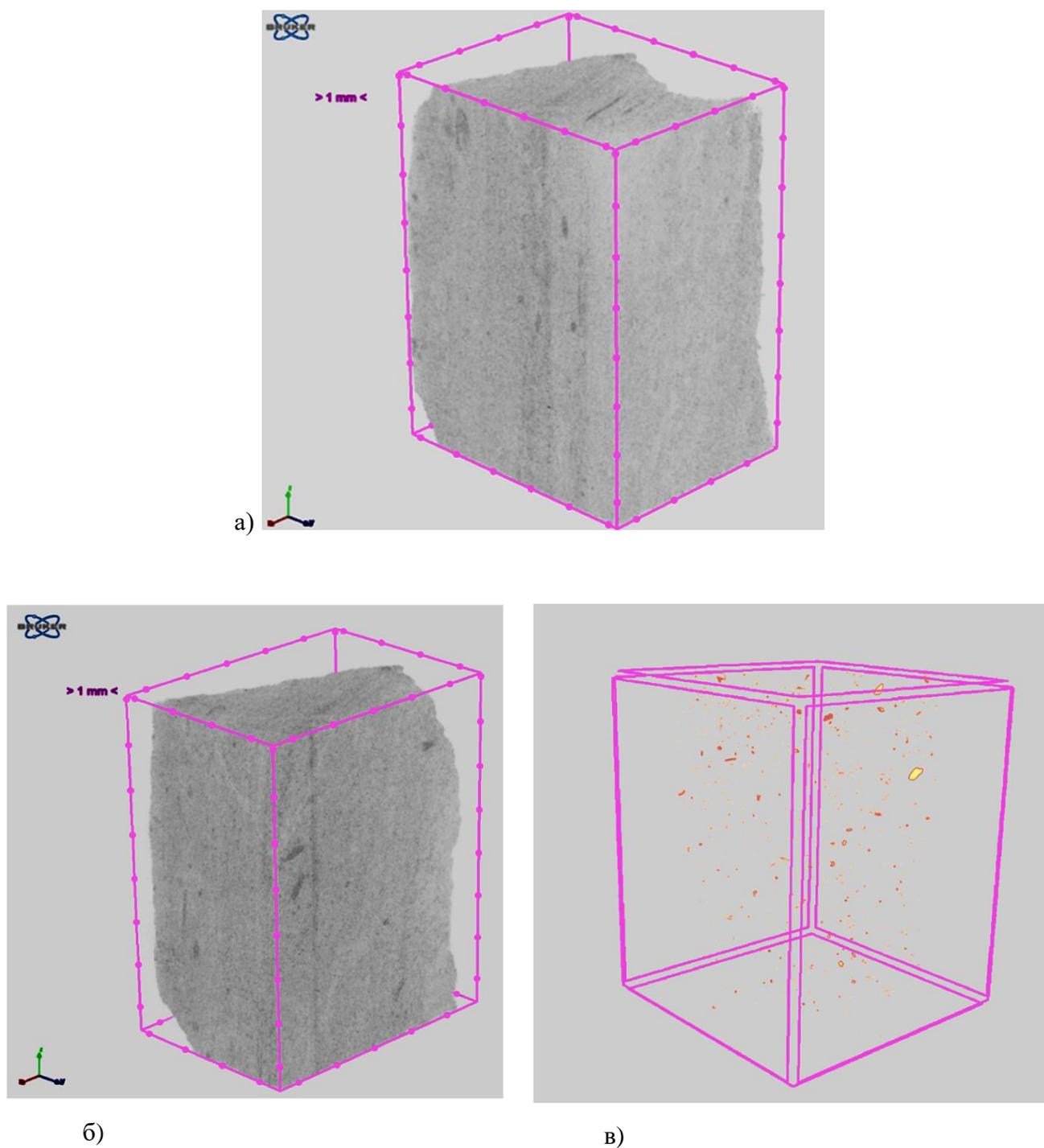


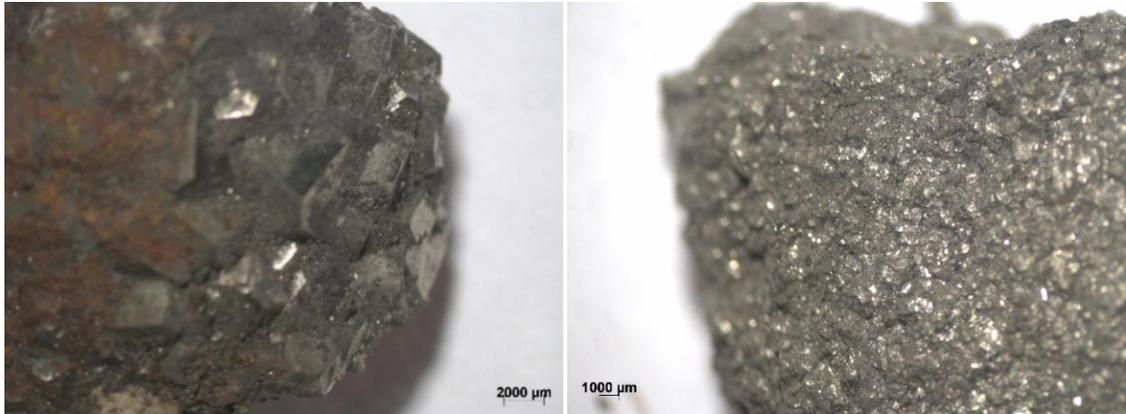
Рисунок 2.11 - Результат рентгеновской компьютерной томографии (а-в)

Также метод компьютерной томографии позволяет получить дополнительную информацию при уточнении наличия органического углерода (C_{org}) в пробах.

По результатам анализа данных, полученных методом микротомографии, также можно сделать вывод о возможном распределении элементов. Из рисунка 2.10 мы видим, что содержание алюмосиликатной составляющей достигает 40%, а

$C_{\text{орг}}$ - 13%. На рисунке 2.11 (в) визуализировано неравномерное распределение металлов в образце.

Изучение исходной текстуры проводилось с помощью микроскопа на естественных и шлифованных образцах исходной руды (рисунок 2.12 а - б).



а)

б)

Рисунок 2.12 - а) Пирит-марказитовая конкреция; б) включения сульфидов

Текстурно-структурные особенности показаны на микрофотографиях шлифов (рисунок 2.13-15).

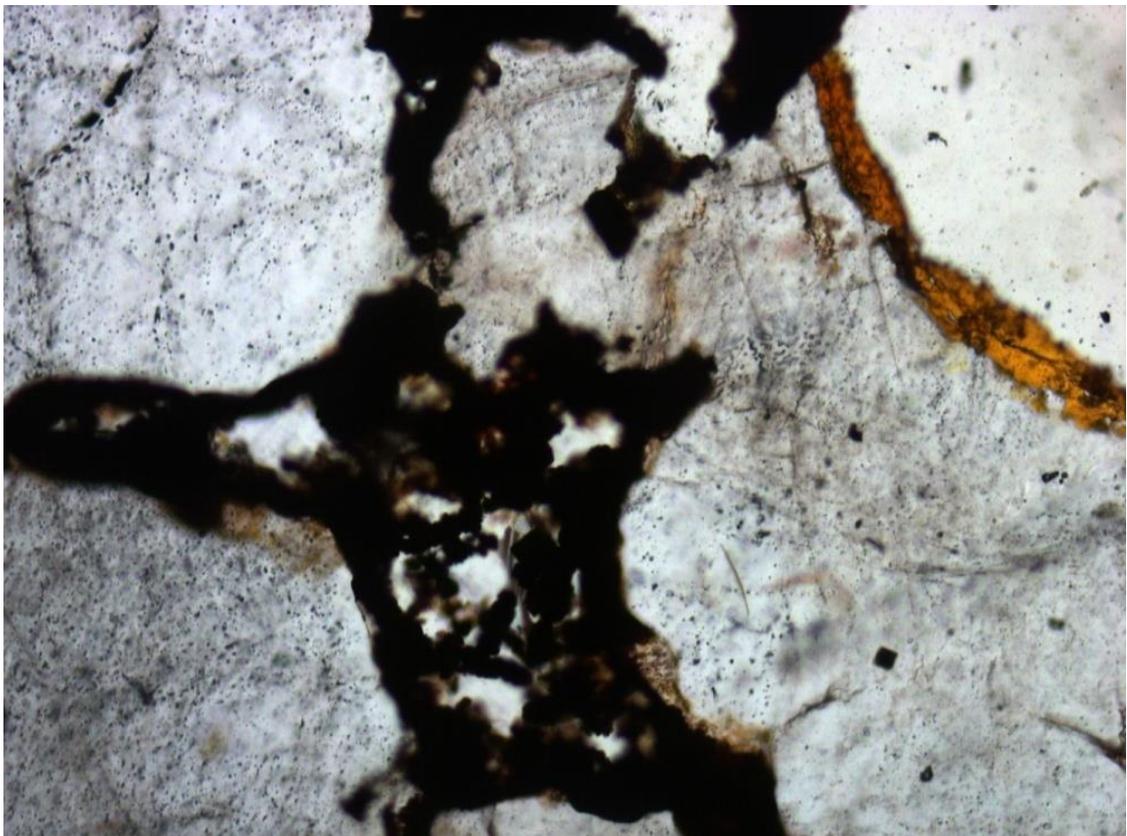


Рисунок 2.13 - Кварц жильно-метасоматический с тонкой вкрапленностью графита, редко пирита и гнездово-прожилковыми обособлениями сульфидов



Рисунок 2.14 - Сланец с реликтами линзовидно-прожилковых обособлений графита и рудных минералов

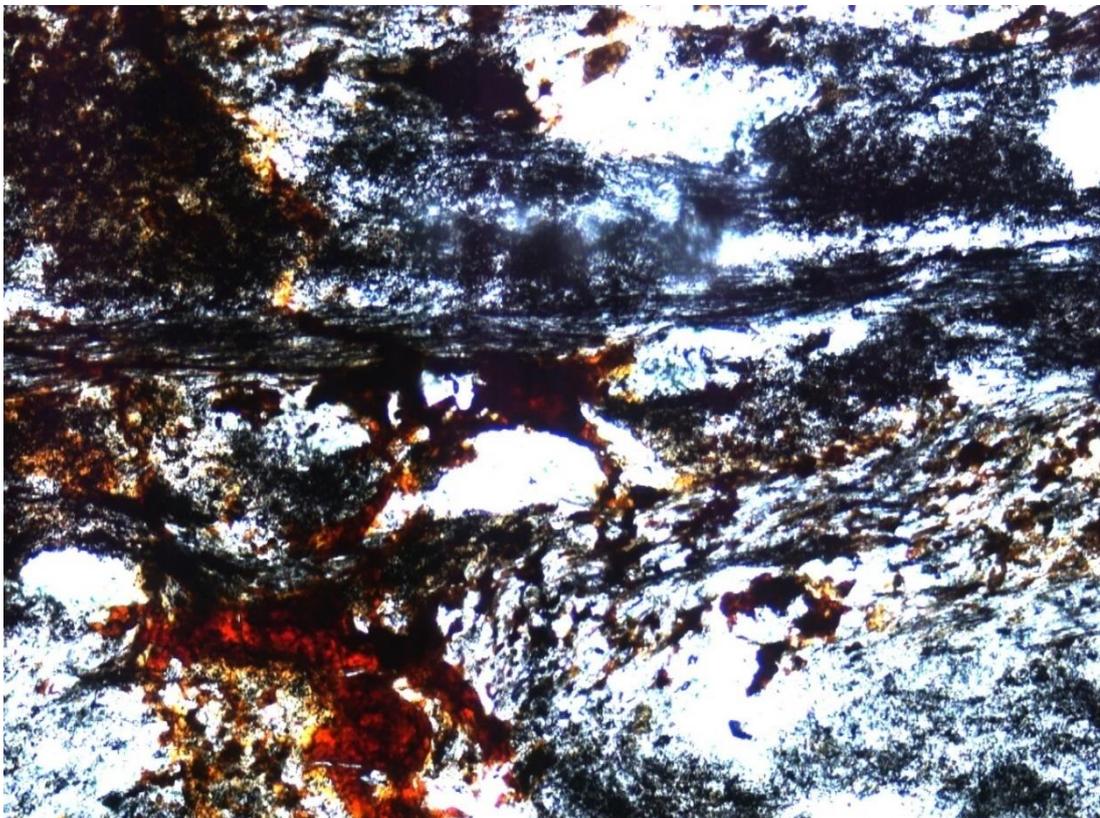
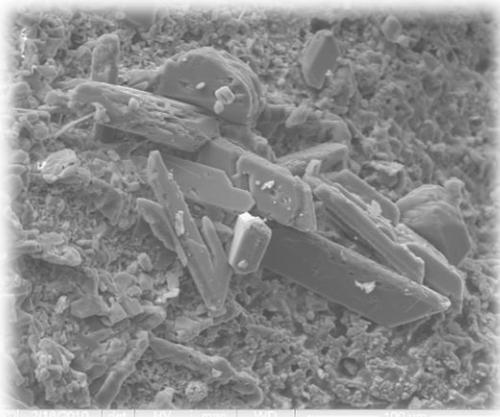


Рисунок 2.15 - «Сгущение» графита вокруг кварцевых линз. Текстура полосчатая (увеличение 100^x)

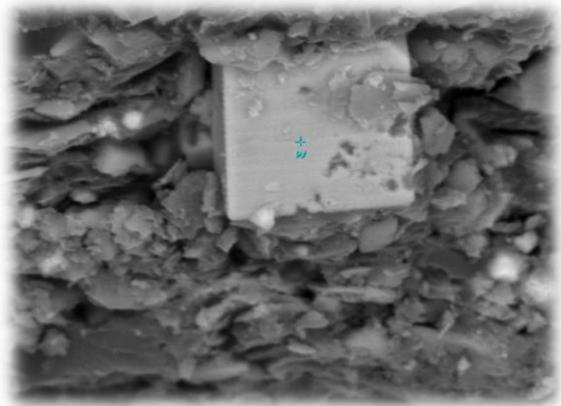
Текстура диктионемовых сланцев в основном полосчато-слоистая, а наложенная текстура гнездовидно-прожилковая.

Изучение вещественного состава технологической пробы выполнено с целью выявления благороднометалльной минерализации, определения качественных характеристик, необходимых при обогащении и извлечении полезных компонентов из руды. Для выполнения данного исследования использованы методы минералогического, петрографического и электронно-микроскопического анализа.[29]

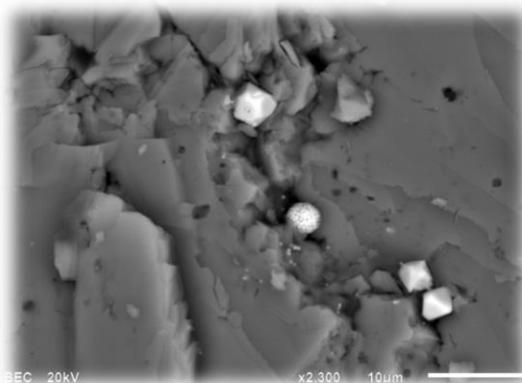
В целом, в диктионемовых сланцах наблюдаются обломки: полевых шпатов (преимущественно калиевого), кварц, глинистые минералы (гидрослюда, каолинит, хлорит), а также зерна пирита, барита, оксидов железа, сульфиды никеля, самородный никель. Результаты анализа образцов со сканирующего электронного микроскопа представлены на рисунке 2.16.



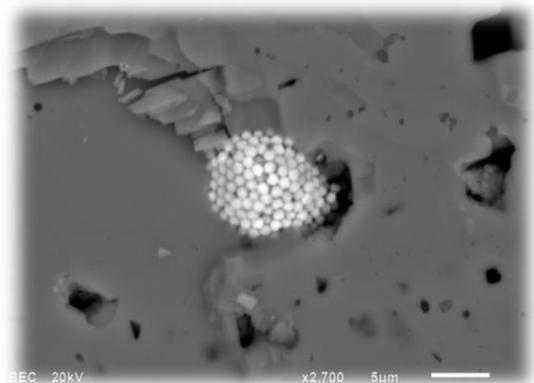
а) Кристаллы гипса



б) Кристалл пирита



в) Кристаллы пирита (светлое) в карбонатной конкреции



г) Конкреция пирита (светлое) в карбонатной конкреции

Рисунок 2.16 - Результаты анализа образцов со сканирующего электронного микроскопа

Также были обнаружены различные формы выделения органического вещества (рисунок 2.17).

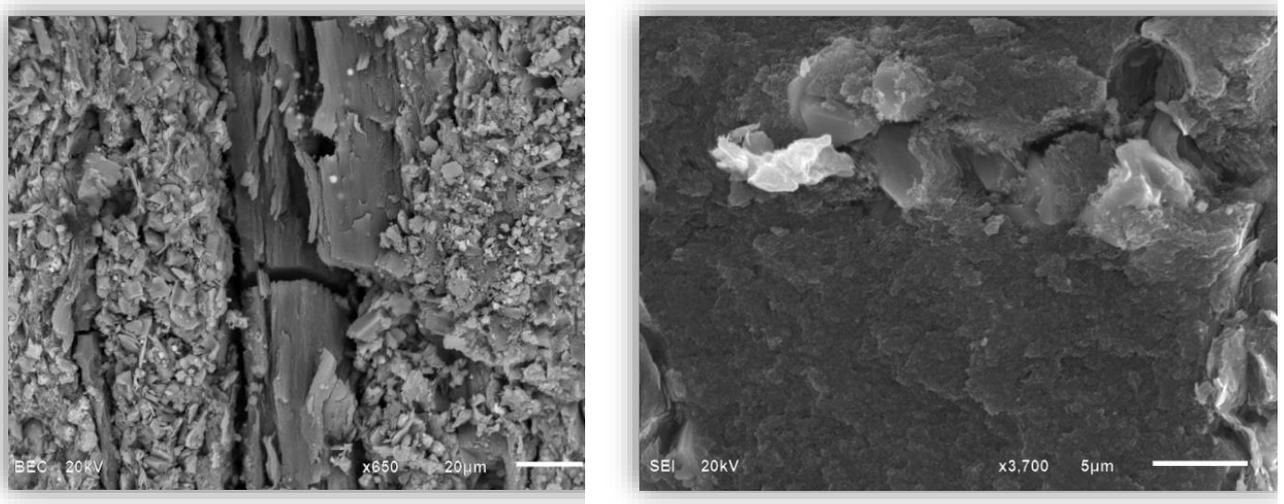


Рисунок 2.17 - Формы органического вещества в сланцах

Чаще всего на фотографиях наблюдаются бесструктурные формы выделения органики.

Исходный химический состав руды представлен в таблице 2.6.

Таблица 2.6-Химический состав руды

Название компонента	Содержание, %
SiO ₂	45,087
Al ₂ O ₃	13,281
K ₂ O	9,657
Fe ₂ O ₃	8,159
CaO	3,925
MgO	2,809
SO ₃	2,516
TiO ₂	1,236
P ₂ O ₅	1,875
Na ₂ O	1,186
V ₂ O ₅	0,115
MnO	0,059
BaO	0,026
пр.	10,069
Сумма	100

Диктионемовые сланцы также были исследованы на содержание органического углерода (C_{орг}) и серы (S) в зависимости от класса крупности материала. Результаты представлены в таблице 2.7. Содержание органического углерода определялось в соответствии со стандартом ГОСТ 11022-95 с

использованием трубчатой печи СУОЛ-0,25.1/12-М1. Время озоления 30 мин. при температуре печи 850° С.

Таблица 2.7- Содержание $C_{орг}$ и S в зависимости от класса крупности

Крупность класса, мм	$C_{орг}$, %	S, %
-0,315+0,200	12,51	1,28
-0,200+0,140	12,13	1,12
-0,140+0,100	17,18	2,08
-0,100+0,071	17,43	2,80
-0,071+0	18,52	2,88

Полученные результаты коррелируют с предыдущими данными анализаторов, таким образом, подтверждая достоверность по содержанию органического углерода в образцах.

Результаты анализа методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе «ELAN-6100 DRC» с использованием компьютерной программы обработки данных «TOTALQUANT», включающей автоматический учет изотопных и молекулярных наложений на масс-спектральные аналитические линии определяемых элементов представлен на рисунках 2.18-2.19.

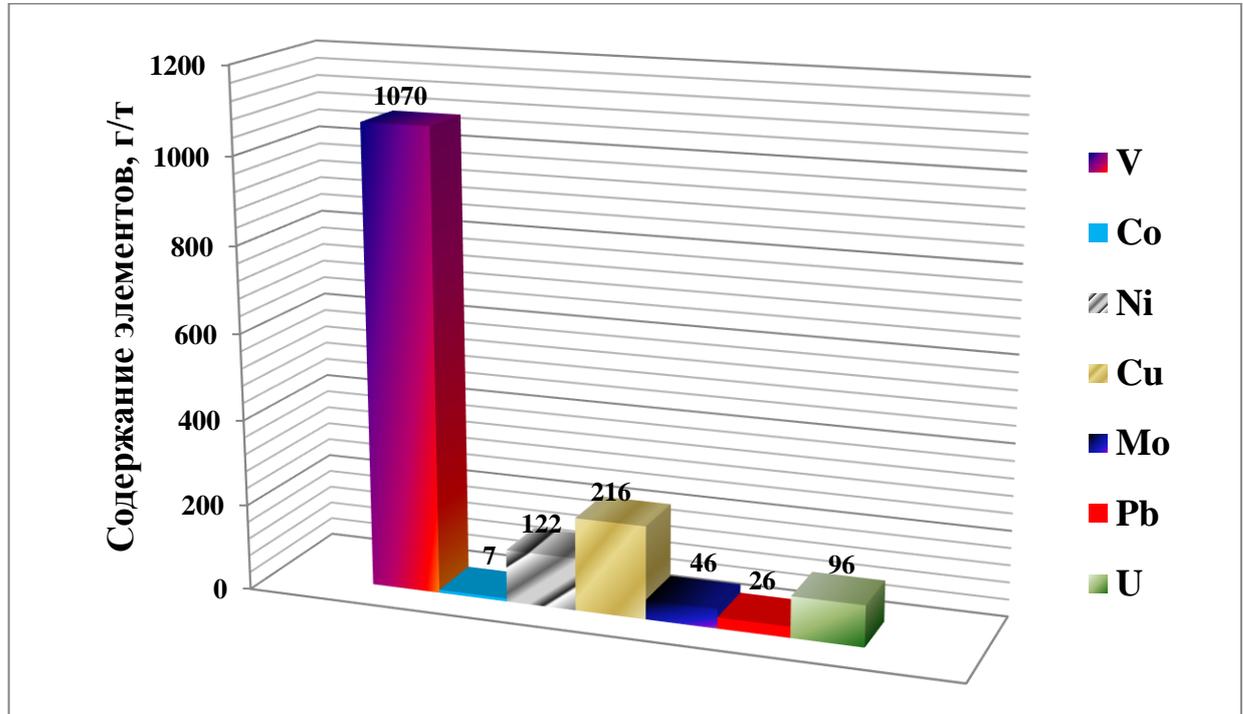


Рисунок 2.18 - Содержание элементов в исходной руде по результатам ИСП - МС анализа

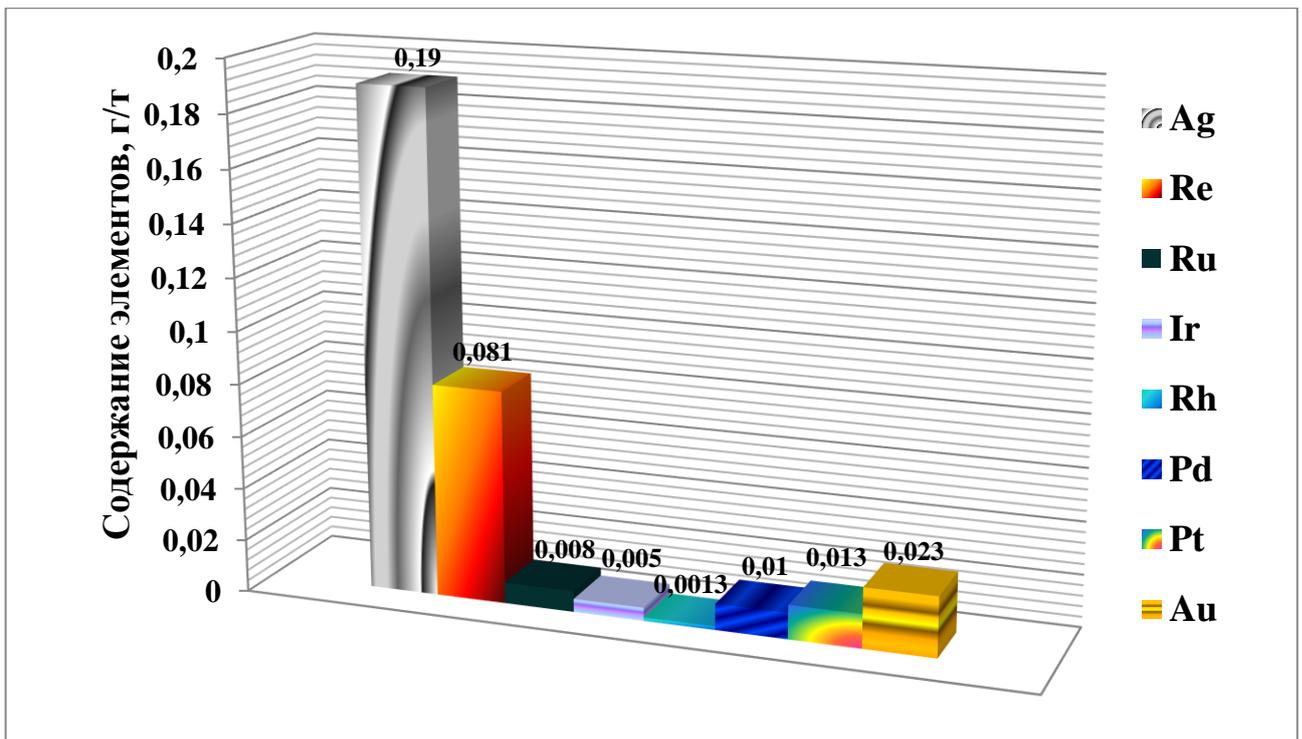


Рисунок 2.19 - Содержание элементов в исходной руде по результатам ИСП - МС анализа

Анализ результатов, проведенных химико-минералогических исследований, позволил нам подтвердить наличие в диктионемовых сланцах стратегических металлов, которые можно извлечь обогатительными методами.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2

1. Изучены характеристики объекта исследования, площадь распространения диктионемовых сланцев, литологическое строение.
2. Разработан алгоритм и обоснован комплекс методов для исследования особенностей черносланцевого сырья с целью повышения эффективности их переработки.
3. С помощью использования компьютерной томографии, электронной микроскопии, РФА и ИСП методов анализа, выявлены особенности минералогического строения ДС, а также наличие в образцах стратегически ценных компонентов.
4. Проведенные исследования показали, что с точки зрения геохимии диктионемовые сланцы – особые образования с мощными геохимическими аномалиями Mo, V, Ni, U, Re, Pt, Pd, Se, Zn, Cu, Hg и других редких элементов.

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ РУДОПОДГОТОВКИ И УГЛЕРОДИСТОЙ ФЛОТАЦИИ ДИКТИОНЕМОВЫХ СЛАНЦЕВ

Результаты изучения вещественного состава показывают присутствие стратегических металлов в руде (таких как цветные, благородные и редкие металлы), что свидетельствует о возможности их извлечения обогатительными методами. Для разработки и обоснования технологических решений извлечения основных металлов были проведены технологические исследования.

3.1 Рудоподготовка диктионемовых сланцев

Исследование гранулометрического состава проводилось с помощью ситового анализа по схеме, представленной на рисунке 3.1. Отбор и подготовка проб для ситового анализа проводились согласно ГОСТ 17495-80. Подготовленную навеску, после процесса дробления, подвергали рассеву на наборе сит, установленном на ситовом анализаторе, в течение 20 минут.

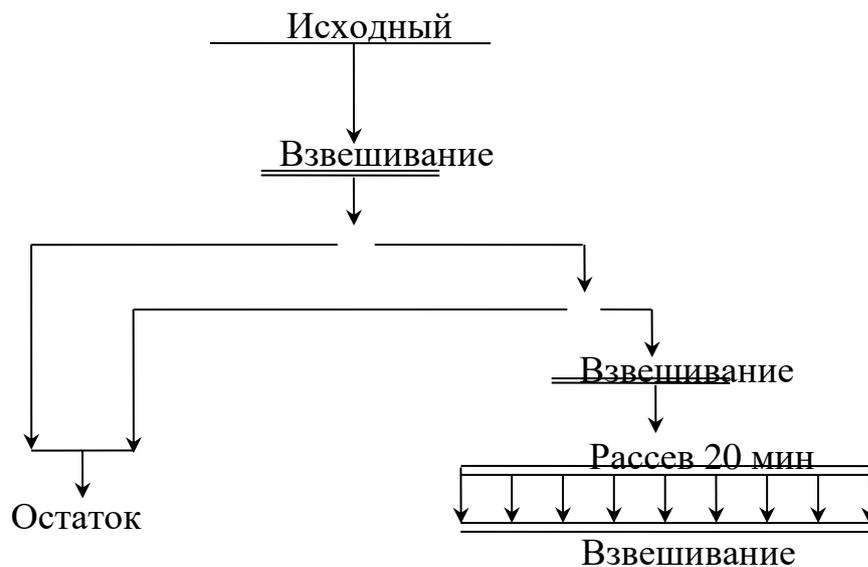


Рисунок 3.1 – Схема ситового анализа

☉ – операция сокращения

Затем на лабораторных весах с точностью до 0,01 г определяли массу каждого класса крупности. Потери (увеличение) массы руды в процессе рассева, определяли периодически как разность между массой пробы, взятой для испытаний, и суммой масс руды полученных классов крупности, при этом они не должны превышать 2 % от массы пробы, взятой для испытания. При превышении на 2%, опыт повторяли. Если величина потери (увеличения) массы руды не

выходила за пределы допустимой, ее присоединяли к тонкому классу крупности. Увеличение и потери массы фиксировали [6].

По результатам взвешивания каждого класса определяли выход по формуле (3.1) их выходы с точностью до 0,1%, результаты записывают в таблицу.

$$\gamma_i = \frac{Q_i}{Q_{\text{исх}}} 100, \quad (3.1)$$

где γ_i - выход класса i -го продукта, %; Q_i - масса i -го продукта, г; $Q_{\text{исх}}$ - общая масса, г.

Исходная гранулометрическая характеристика для диктионемовых сланцев представлена на рисунке 3.2. и в таблице 3.1.

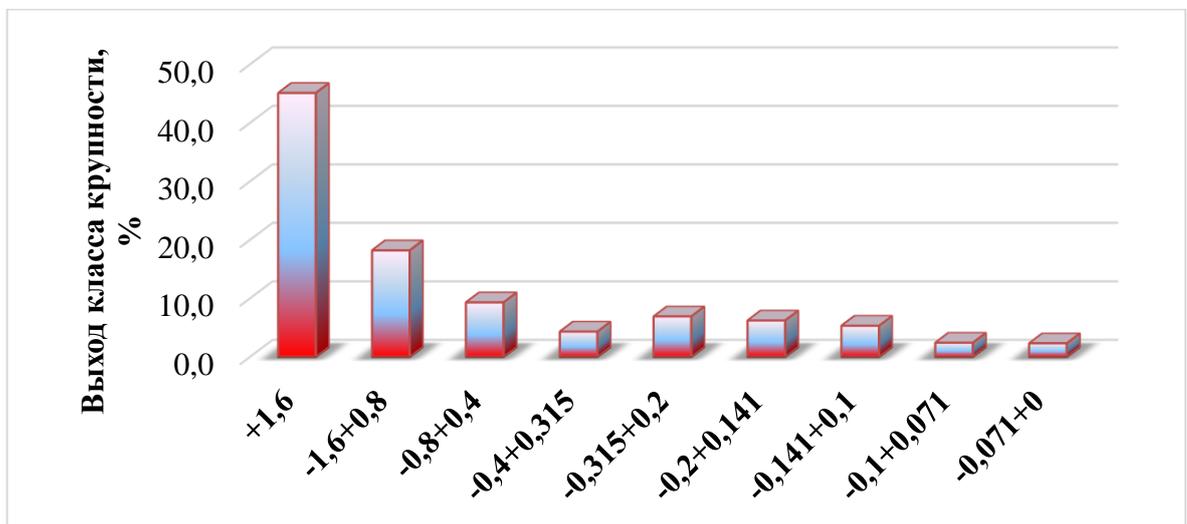


Рисунок 3.2-Гранулометрическая характеристика исходного материала

Таблица 3.1 - Гранулометрический состав исходной руды

Класс крупности, мм	Выход класса крупности, %	Суммарный выход по плюсу, %
+1,6	45,10	45,1
-1,6+0,8	18,20	63,3
-0,8+0,4	9,30	72,6
-0,4+0,315	4,30	76,9
-0,315+0,2	6,90	83,8
-0,2+0,141	6,20	90
-0,141+0,1	5,30	95,3
-0,1+0,071	2,40	97,7
-0,071+0	2,30	100
Итого:	100,00	

Данные гранулометрического анализа материала пробы крупностью +1,6 мм (таблица 3.1) свидетельствуют, что в пробе основной выход приходится на классы

крупностью более 0,4 мм – выход классов +1,6; -1,6+0,8; -0,8+0,4мм в сумме составил 72,6 % при незначительном количестве мелких и тонких классов – на материал крупностью менее 0,4 мм приходится 27,4 %. Распределение по классам менее 0,4 мм достаточно равномерное, при этом практически не наблюдается переошламования.

3.2 Кинетика измельчения диктионемовых сланцев

Размер вкрапленности определяет крупность, до которой необходимо измельчать материал. Необходимая крупность устанавливается опытным путем при исследованиях измельчаемости и обогатимости полезного ископаемого.

Исследование характера измельчения пробы диктионемовых сланцев от 2 – 0 мм при различном времени измельчения проводилось в лабораторной шаровой мельнице, работающей в открытом цикле.

Условия работы мельницы:

1. Лабораторная шаровая мельница с поворотной осью - $D \times L = 125 \times 130$ мм.
2. Рабочий объем мельницы – 1,6 дм³.
3. Крупность питания - 2 – 0 мм.
4. Пористость исследуемой руды – 38,1 %.
5. Объем шаровой загрузки – 1,8 кг.
6. Крупность шаров -16-18 мм
7. Скорость вращения барабана мельницы – 130 об/мин.

Измельчение материала проводилось до крупности 80% класса -0,071+0 мм.

После измельчения крупность материала определяли с помощью ситового анализа. Гранулометрические характеристики при разном времени измельчения представлены в таблицах 3.2-3.6.

Класс крупностью менее 0,1 мм был проанализирован на лазерном дифрактометре Mastersizer 2000 с автоматическим модулем диспергирования и подачи образца Scirocco. Полученные данные визуализированы на рисунках 3.3-3.7.

Таблица 3.2 - Гранулометрический состав пробы диктионемовых сланцев (t= 5 мин)

Класс крупности, мм	Выход класса крупности, %	Суммарный выход по плюсу, %
+1,6	0,90	0,9
-1,6+0,8	5,52	6,42
-0,8+0,4	6,53	12,95
-0,4+0,315	1,61	14,56
-0,315+0,2	4,92	19,48
-0,2+0,141	6,63	26,11
-0,141+0,1	8,63	34,74
-0,1+0,071	29,72	64,46
-0,071+0	35,54	100
Итого:	100,00	

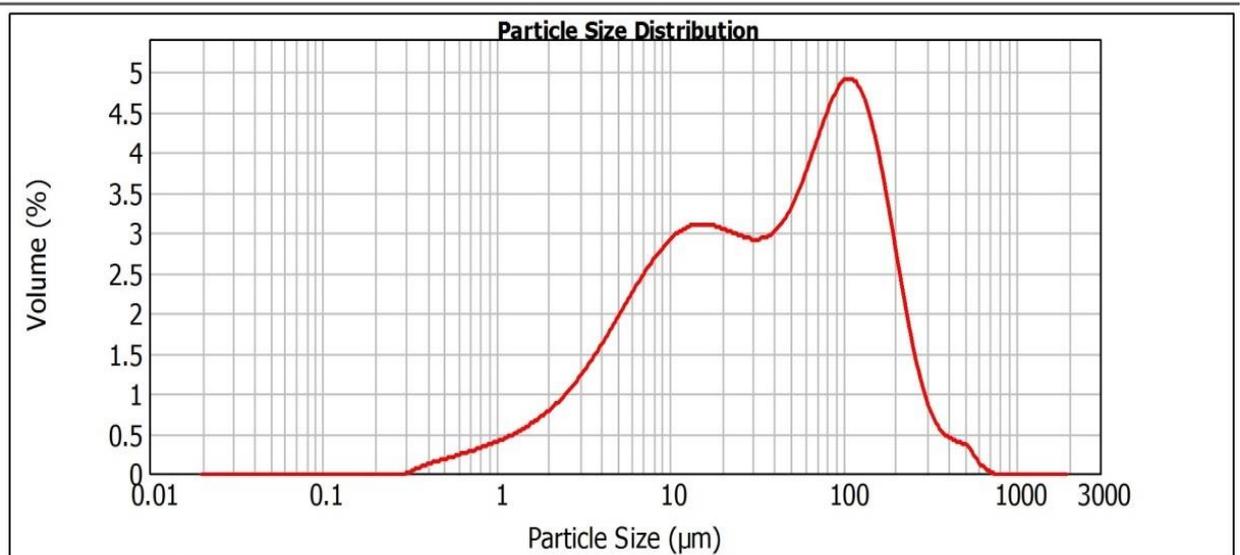


Рисунок 3.3-Гранулометрический состав диктионемовых сланцев (-0,1+0 мм, t= 5 мин)

Таблица 3.3-Гранулометрический состав пробы диктионемовых сланцев (t= 7,5 мин)

Класс крупности, мм	Выход класса крупности, %	Суммарный выход по плюсу, %
+1,6	0,20	0,2
-1,6+0,8	2,10	2,3
-0,8+0,4	3,11	5,41
-0,4+0,315	1,40	6,81
-0,315+0,2	4,81	11,62
-0,2+0,141	5,31	16,93
-0,141+0,1	12,12	29,05
-0,1+0,071	23,35	52,4
-0,071+0	47,60	100
Итого:	100,00	

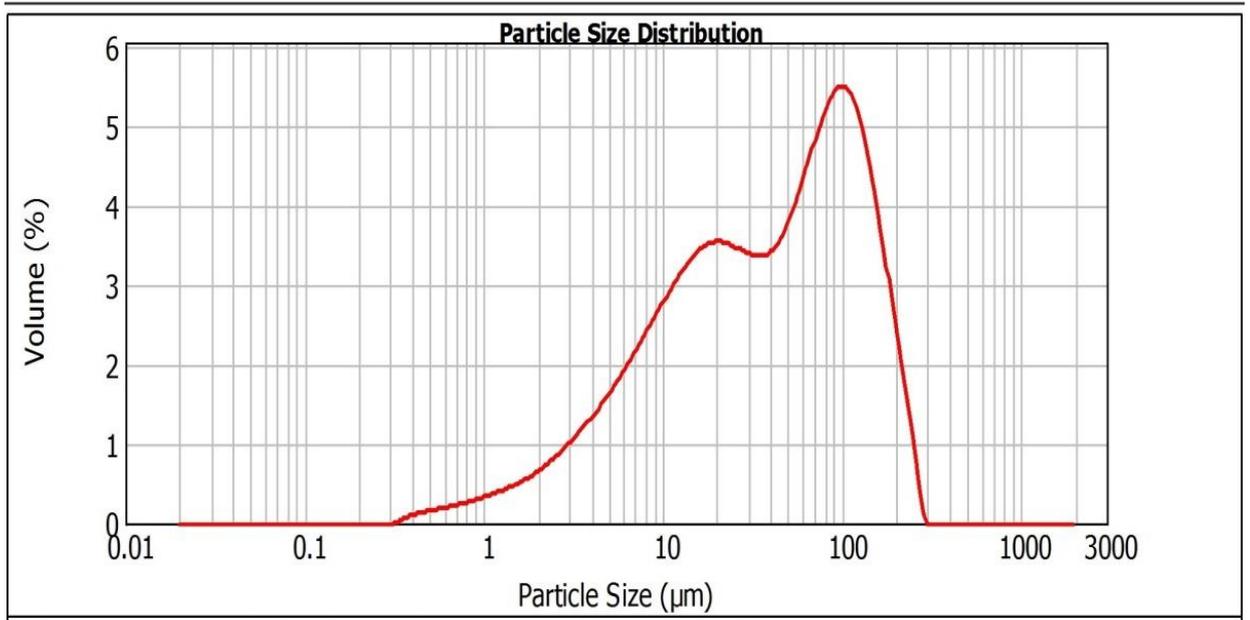


Рисунок 3.4-Гранулометрический состав диктионемовых сланцев (-0,1+0 мм, t= 7,5 мин)

Таблица 3.4-Гранулометрический состав пробы диктионемовых сланцев (t= 10мин)

Класс крупности, мм	Выход класса крупности, %	Суммарный выход по плюсу, %
+1,6	0	0
-1,6+0,8	0,15	0,15
-0,8+0,4	0,54	0,69
-0,4+0,315	0,78	1,47
-0,315+0,2	0,91	2,38
-0,2+0,141	3,92	6,30
-0,141+0,1	9,23	15,53
-0,1+0,071	27,67	43,20
-0,071+0	56,8	100
Итого:	100	

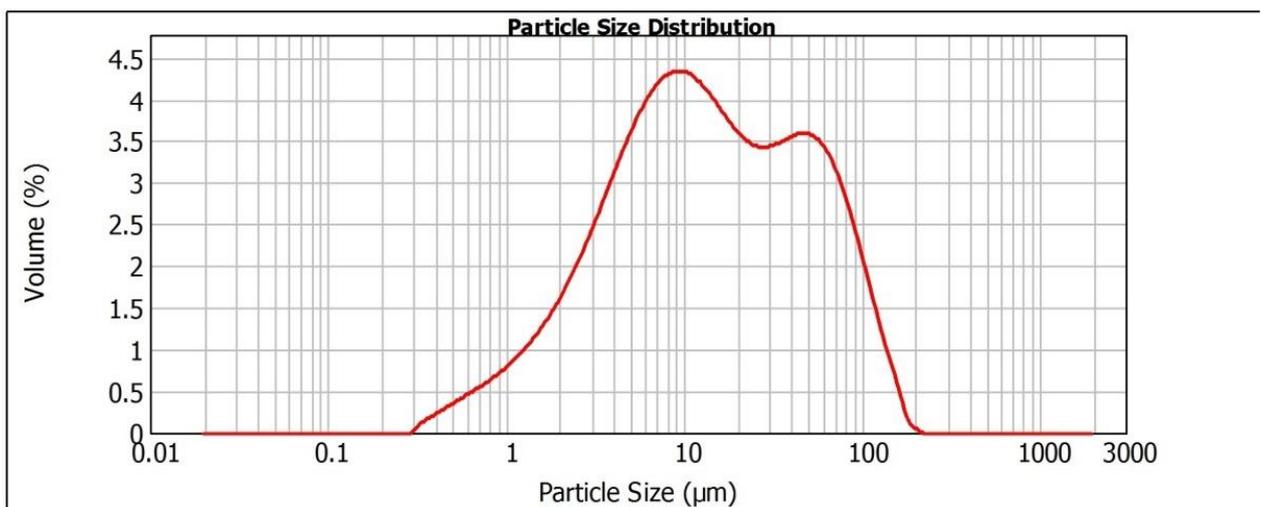


Рисунок 3.5-Гранулометрический состав диктионемовых сланцев (-0,1+0 мм, t= 10мин)

Таблица 3.5-Гранулометрический состав пробы диктионемовых сланцев (t= 15 мин)

Класс крупности, мм	Выход класса крупности, %	Суммарный выход по плюсу, %
+1,6	0,00	0,00
-1,6+0,8	0,02	0,02
-0,8+0,4	0,30	0,32
-0,4+0,315	0,50	0,82
-0,315+0,2	0,70	1,52
-0,2+0,141	1,10	2,62
-0,141+0,1	3,21	5,83
-0,1+0,071	16,65	22,48
-0,071+0	77,52	100
Итого:	100,00	

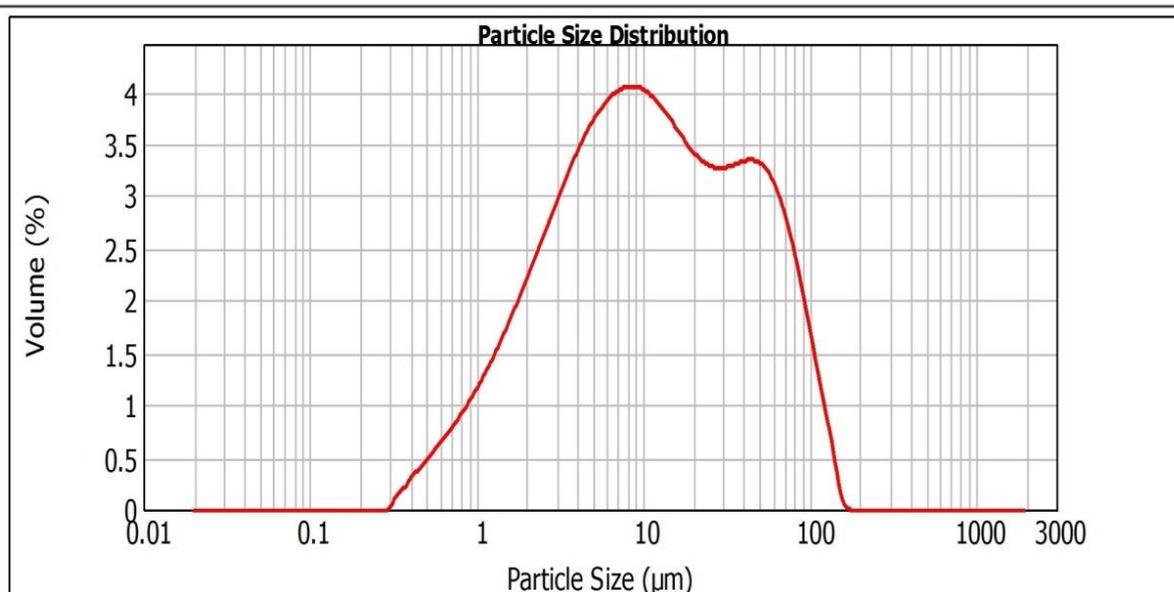


Рисунок 3.6-Гранулометрический состав диктионемовых сланцев (-0,1+0 мм, t= 15мин)

Таблица 3.6-Гранулометрический состав пробы диктионемовых сланцев (t= 20мин)

Класс крупности, мм	Выход класса крупности, %	Суммарный выход по плюсу, %
+1,6	0,00	0,00
-1,6+0,8	0,02	0,02
-0,8+0,4	0,03	0,05
-0,4+0,315	0,05	0,1
-0,315+0,2	0,10	0,2
-0,2+0,141	0,20	0,4
-0,141+0,1	0,30	0,7
-0,1+0,071	13,51	14,21
-0,071+0	85,79	100
Итого:	100,00	

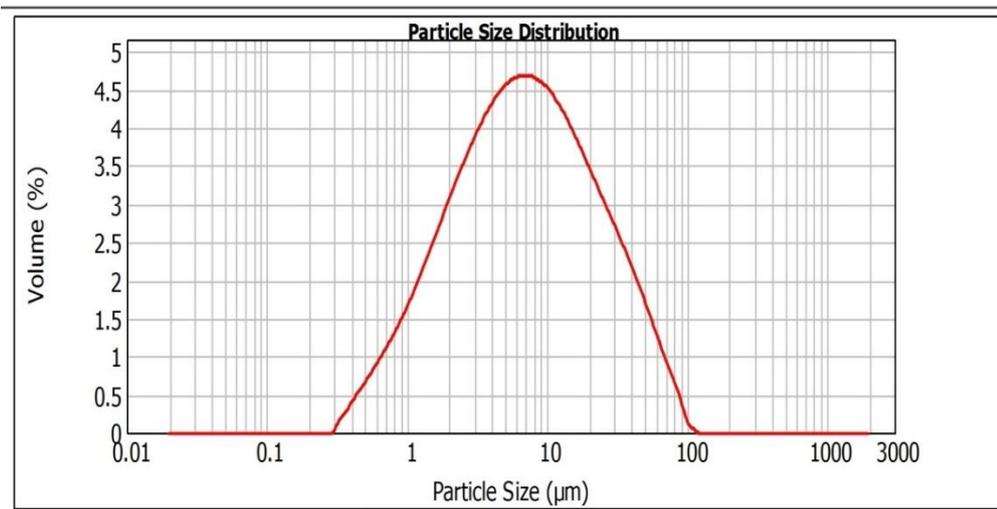


Рисунок 3.7 - Гранулометрический состав диктионемовых сланцев (-0,1+0 мм, t= 20мин)

Анализ данных, представленных на рисунках (3.3 – 3.7) и в таблицах (3.2-3.6), показал, что сланцы характеризуются легкой истираемостью (с увеличением времени измельчения повышается выход класса - 0,071 мм), но при увеличении времени более чем 20 мин почти весь материал переходит в тонкий класс, т.е происходит переошламование. Это негативно сказывается на дальнейшей флотации, так как переошламование является причиной повышенного расхода реагентов и увеличения времени флотации [2]

Графическая интерпретация гранулометрических характеристик крупности по «+» в зависимости от времени измельчения представлена на рисунке 3.8.

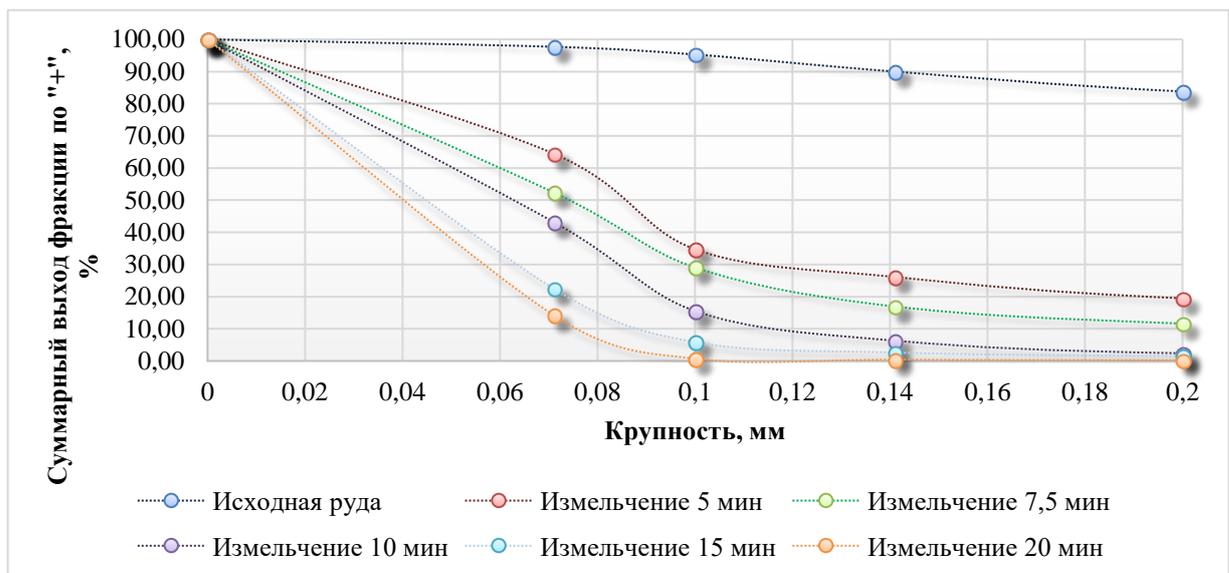


Рисунок 3.8-Гранулометрические характеристики крупности руды в зависимости от времени измельчения.

Зависимость прироста класса крупности $-0,071+0$ мм от времени измельчения представлена на рисунке 3.9.

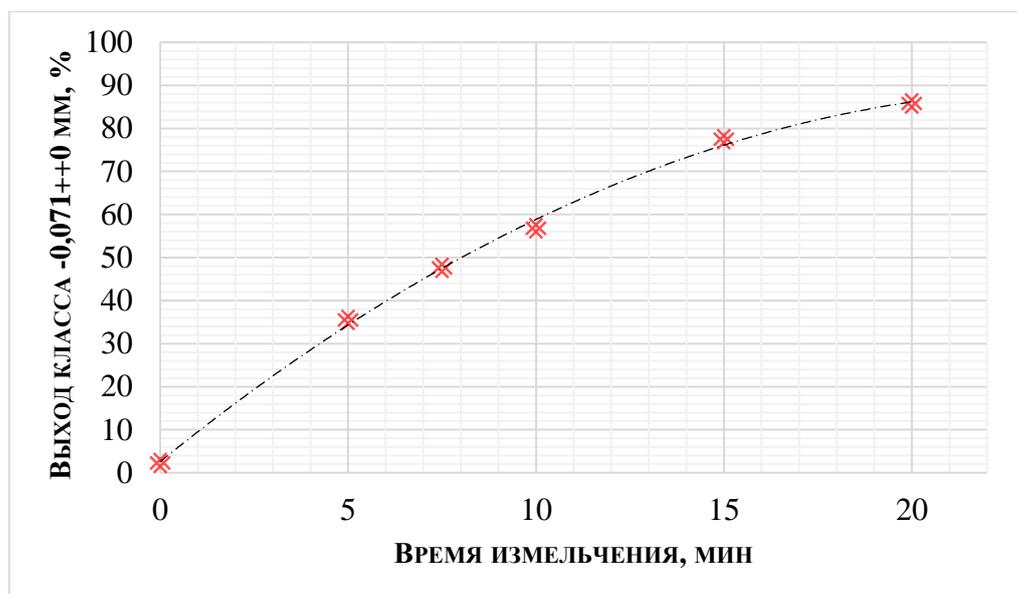


Рисунок 3.9–Визуализация зависимости выхода класса $-0,071+0$ мм от времени измельчения

Исследованию кинетики измельчения различного минерального сырья посвящено большое число научных исследований. Этой тематикой занимались отечественные и зарубежные ученые: Д.Риттингер, Ф. Бонд, А. И. Загустин, С. Е. Андреев, Л. Ф. Биленко, С. Ф. Шинкоренко и др. [2,73].

Кинетика измельчения, как и любой временной процесс, выражается как зависимость содержания контрольного класса в измельченном материале от времени. Для процесса измельчения в шаровой мельнице принято упрощенное выражение(3.2):

$$\frac{dR}{dt} = -kR, \quad (3.2)$$

где R – масса остатка крупного класса в момент времени t ; k –постоянный коэффициент, характеризующий относительную скорость измельчения.

Проинтегрировав уравнение (3.2), получаем упрощенное уравнение кинетики измельчения (3.3) для шаровой мельницы периодического действия:

$$R = R_0 \cdot e^{-kt}, \quad (3.3)$$

где R_0 - масса крупного класса ($+0,071$ мм), поступившего на измельчение, %.

Уравнение 3.3 описывает кинетику измельчения в шаровой мельнице. Экспериментальная проверка этого уравнения показала, что оно не всегда точно

описывает процесс разрушения. Для оценки кинетики измельчения предлагается использовать экспоненциально - степенное уравнение первого порядка:

$$R = R_0 \cdot e^{-k \cdot t^m}, \quad (3.4)$$

где m и k – параметры уравнения первого порядка, m – изменение относительной скорости измельчения; k – относительная скорость измельчения, которая не остается постоянной в процессе размола.

Для определения численных значений параметров m и k прологарифмируем это уравнение дважды:

$$m = \frac{\lg \lg \frac{R_0}{R_2} - \lg \lg \frac{R_0}{R_1}}{\lg t_2 - \lg t_1} \quad (3.5)$$

$$k = \frac{\lg \frac{R_0}{R}}{t^m \lg e} = \frac{\ln \frac{R_0}{R}}{t^m} \quad (3.6)$$

Полученные данные представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7- Логарифмы величин, входящих в уравнение кинетики первого порядка

t, мин	lnt	R	R ₀ /R _t	ln(R ₀ /R _t)	lnln(R ₀ /R _t)	R ₀	m	lnk	k
5	1,6094	97,7	1,5157	0,4159	-0,8774	97,70	1,1065	-2,6582	0,0701
7,5	2,0149	64,5	1,8645	0,6230	-0,4732				
10	2,3026	52,4	2,2616	0,8161	-0,2033				
15	2,7081	43,2	4,3461	1,4693	0,3848				
20	2,9957	22,5	6,8754	1,9280	0,6565				

Графическая интерпретация данных, полученных по уравнению кинетики измельчения в логарифмических координатах, представлена на рисунке 3.10.

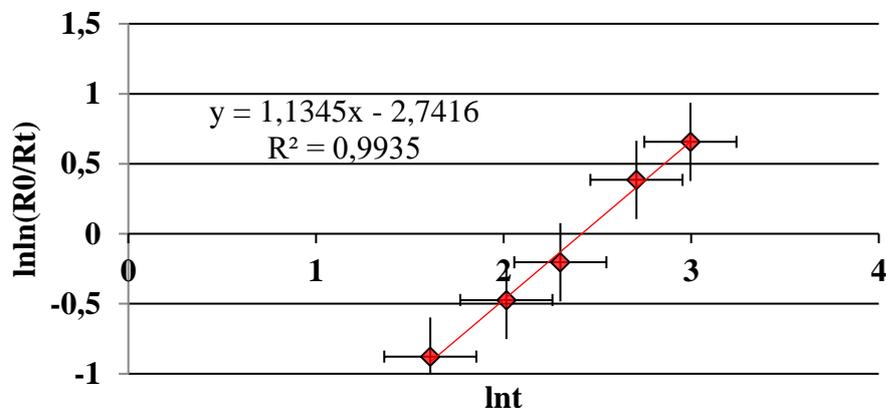


Рисунок 3.10-Графическая интерпретация результатов, полученных по уравнению кинетики измельчения диктионемовых сланцев

По результатам исследования кинетики измельчения диктионемовых сланцев получили уравнение, описывающее зависимость прироста требуемого класса в питании флотации от времени измельчения:

$$\gamma_{\text{кл.-71мкм}} = 100 - 97,7 \cdot e^{-0,0701 \cdot t^{1,1065}} \quad (3.7)$$

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

На рисунке 3.11 визуализирована зависимость выхода требуемого класса от времени измельчения (экспериментальные и теоретические данные).

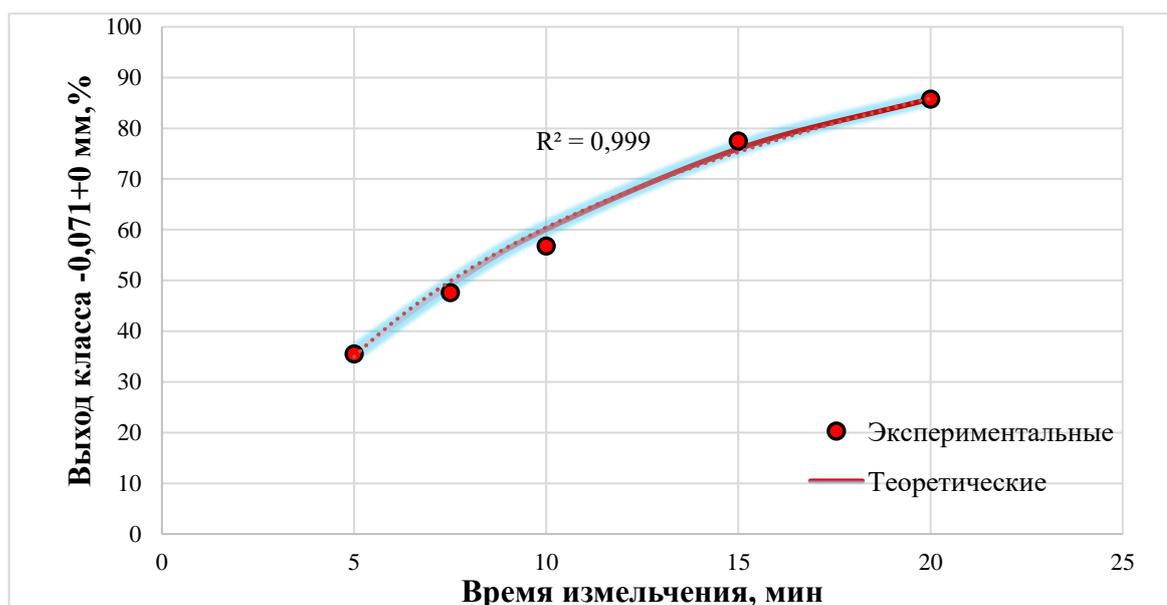


Рисунок 3.11-Визуализация зависимости выхода требуемого класса от времени измельчения

Анализ данных показывает, что полученное уравнение кинетики процесса измельчения (3.7) позволяет прогнозировать заданный выход класса d_{80} для обоснования требуемого класса.

3.3 Обоснование влияния механохимической активации при измельчении диктионемовых сланцев

Термин "механохимия" был введен В. Оствальдом в 1887 году. В своих трудах он изучал различные виды стимулирования химических процессов. На данный момент раздел механохимии изучает химические превращения и физико-химические изменения веществ и материалов, которые происходят в результате механической нагрузки, приложенной к веществам или материалам [44].

В настоящее время существует большое количество способов энергетических и физико-химических воздействий, которые способствуют

повышению эффективности извлечения ценных компонентов в концентрат. Для активации процесса измельчения применяют как уже известные измельчающие аппараты, так и создают. Так же для химоактивации применяют новые специальные реагенты-активаторы, постоянно расширяется поиск областей применения механохимоактивации [27,43,76].

В работе, на основании систематизации литературных данных, обоснованы следующие области применения реагентов для интенсификации процессов разупрочнения пород, как на этапе добычи, так и непосредственно в процессе измельчения:

- для регуляции измельчающей среды-известь, щелочь, серная кислота;
- для интенсификации процесса дезинтеграции - криогенная (охлаждающая) добавка с предварительно замороженным в нее измельчаемым материалом;
- для снижения износа и затупления инструментов - хлористый алюминий;
- обработка измельчаемого материала перед сухим измельчением в шаровой, стержневой, молотковой или вибромельнице распыленным измельчающим агентом, который представляет собой концентрированный водный раствор алифатического эфира уксусной кислоты;
- введение в зону измельчения сверх тонкодиспергированного алмазного порошка для рудного и нерудного сырья.

Первые в России экспериментальные и теоретические исследования по механохимической активации были выполнены в МГУ под руководством П.А. Ребиндера [51,73]. В результате проведенных работ была доказана принципиальная возможность адсорбционного понижения прочности и облегчения деформации твердых тел путем применения реагентов. Открытие получило название «эффект Ребиндера».

Благодаря участию П.А. Ребиндера была создана Комиссия по тонкому измельчению и вибропомолу. Ведущими специалистами в этой области П.Ю. Бутягиным, И.Н. Влодавцом, Т.Ю. Любимовой, Н.Б. Урьевым, Г.С. Ходаковым, В.А. Членовым исследовались проблемы процессов формирования высокой удельной поверхности и связанных с этими процессами

энергетических затрат, а также механического активирования поверхности и самого вещества [51,67].

Реагенты в процессе измельчения минерального сырья проникают в дефекты структур и адсорбируются на вновь образованной поверхности, тем самым вызывают снижение свободной поверхностной энергии и соответственно снижают прочность материала [100].

Ранее было доказано, что на прочность горных пород при их измельчении оказывают действие поверхностно-активные вещества (ПАВ). Под влиянием физической сорбции ПАВ на поверхности твердого тела наблюдается понижение его прочности («эффект Ребиндера»). ПАВ, попадая в микротрещины, оказывает расклинивающий эффект, препятствуя их смыканию. На проявление эффекта Ребиндера большое влияние оказывают дефекты строения твердого тела. В местах дефектов имеется избыток свободной энергии, что вызывает более интенсивное взаимодействие молекул твердого тела и ПАВ. Механические условия измельчения также влияют на величину этого эффекта, который проявляется по-разному в зависимости от физико-механических свойств горной породы и ПАВ, а также режима измельчения [71,97].

Энергия, которая затрачивается на процессы разрушения (дробление или измельчение), складывается из энергии на упругую деформацию разрушаемых зерен, которая рассеивается в окружающее пространство в виде тепла, и на образование новой поверхности (превращается в свободную поверхностную энергию измельченных зерен). По закону Ребиндера [71] работа A , затрачиваемая на измельчение материала, складывается из работ на его деформацию A_d и на образование новой поверхности A_s :

$$A = A_d + A_s = K\Delta V + A_0\Delta S, \quad (3.8)$$

где K - коэффициент пропорциональности, равный работе, затрачиваемой на деформацию единицы деформируемого объема зерна; ΔV - изменение объема деформируемого зерна; A_0 - работа, затрачиваемая на образование единицы новой поверхности; ΔS - площадь поверхности, вновь образованной при измельчении.

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) [63].

Продукты, полученные в результате измельчения с механоактивации, были проанализированы на лазерном анализаторе Mastersizer 2000, и представлены на рисунках 3.12-3.13.

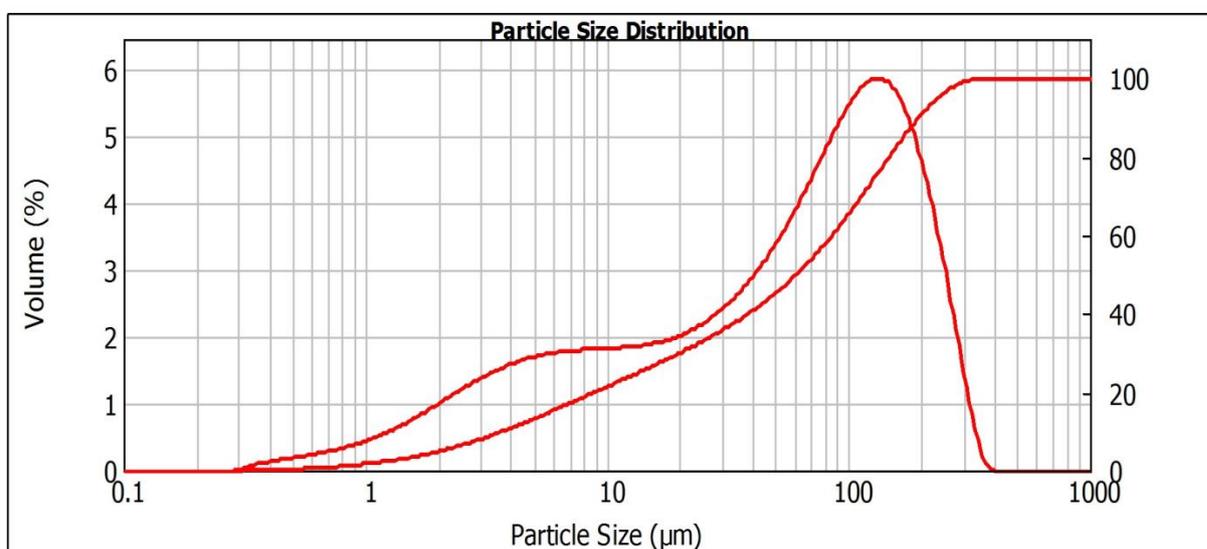


Рисунок 3.12-Гранулометрический состав измельченного материала исходной руды без АУК

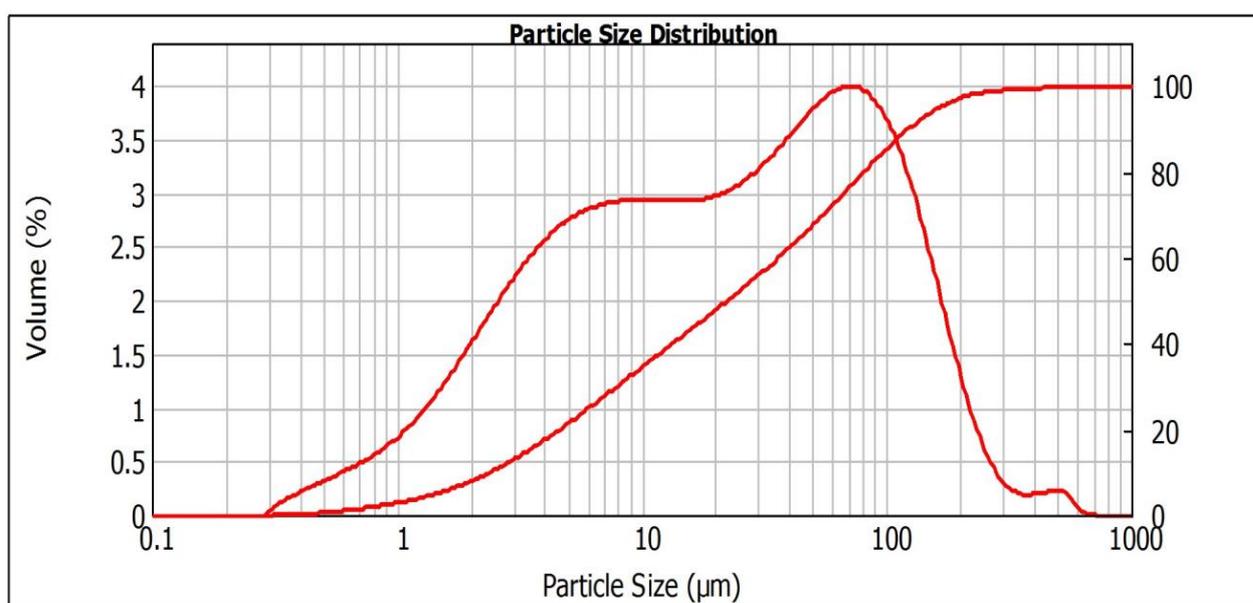


Рисунок 3.13- Гранулометрический состав измельченного материала в среде аминокислоты

На основании того, что эффективность измельчения пробы диктионемовых сланцев определяется площадью удельной поверхности среды, то в этой связи был предложен коэффициент активации ($k_{\text{акт}}$) в соответствии с уравнением Ребиндера.

$$k_{\text{акт}} = \frac{S_{\text{п}}}{S_{\text{д}} \cdot t}, \quad (3.9)$$

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 3.8.

Таблица 3.8 - 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

Результаты исследований по определению влияния времени измельчения на изменение удельной поверхности материала в среде АУК и исходной измельченной руды представлены в виде гистограммы на рисунке 3.14.

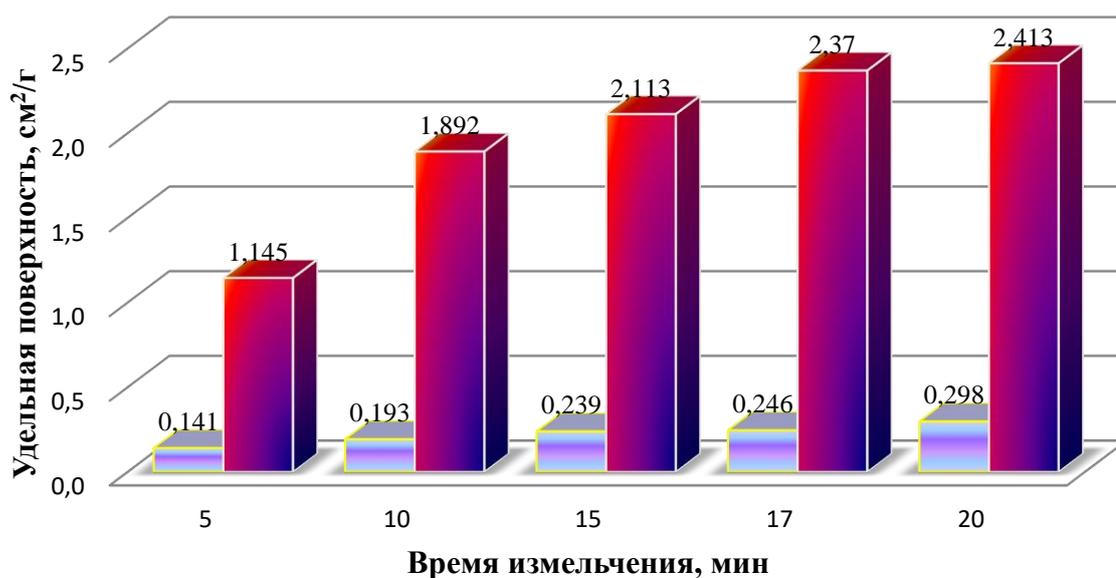


Рисунок 3.14- Зависимость изменения удельной поверхности от времени измельчения

Анализ экспериментальных и литературных данных по механохимоактивации показал, что для повышения эффективности активации редких элементов целесообразно применять аминокусусную кислоту, которая играет роль активатора при измельчении, что предопределяет лучшую сорбцию собирателей при дальнейшей флотации [7].

Предварительная схема проведения исследований измельчения с применением механохимоактивации и дальнейшей флотацией представлена на рисунке 3.15.

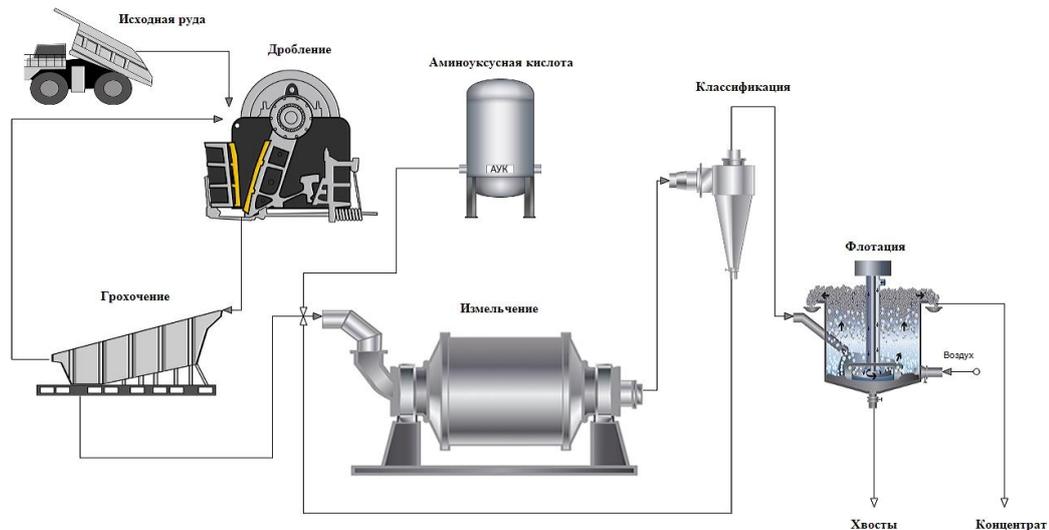


Рисунок 3.15-Схема механохимоактивации

3.4 Выявление зависимости технологических показателей от реагентного режима углеродистой флотации

Эксперименты по углеродистой флотации проводились с применением метода планирования эксперимента.

Метод проведения эксперимента с использованием матрицы планирования позволяет получить статические математические модели процессов, используя факторное планирование, регрессионный анализ и движение по градиенту. С этой целью была построена матрица планирования, соответствующая мелко факторному эксперименту (план Коно на кубе K^0). При этом предполагается, что множество определяющих факторов задано, каждый из факторов управляем, результаты опытов воспроизводятся, опыты равноценны, решается задача поиска оптимальных условий, математическая модель процесса заранее неизвестна.

Применяемая матрица планирования, близкая к D–оптимальный, обладает свойствами равномерности и ротатабельности, имеет малое число опытов. Меньшее число опытов по сравнению с матрицами ротатабельного центрального композиционного эксперимента (РЦКЭ) достигается за счет уменьшения числа опытов, имеющих равные дисперсии выходного параметра. Выбор плана был обусловлен его экономичностью и хорошими статистическими характеристиками [25].

В качестве параметра оптимизации Y рассматривались содержания органического углерода и ценных элементов (ЦЭ) - молибдена, ванадия и элементов платиновой группы в углеродистом концентрате. Выбранные для исследования факторы, а также диапазоны их варьирования, приведены в таблице 3.9

Таблица 3.9 - Факторы и диапазоны их изменения

Выбранный фактор	Обозначение	Уровни факторов		
		-1	0	1
Расход АУК, г/т	X_1	500	750	1000
Расход керосина, г/т	X_2	300	600	1200
Расход Flotanol 7196, г/т	X_0	200	200	200

Эксперименты по исследованию углеродистой флотации с целью выявления содержания в концентрате органического углерода и ЦЭ, проводились по представленной схеме на рисунке 3.16.

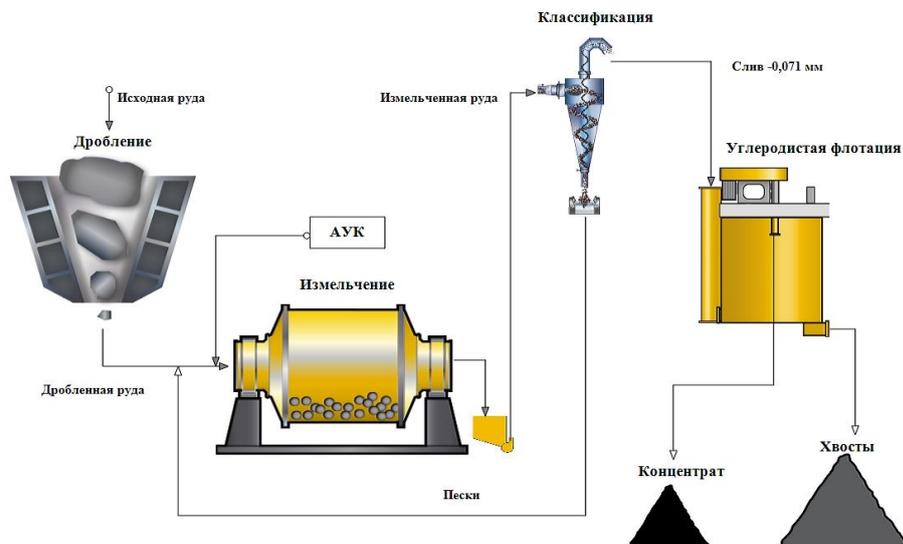


Рисунок 3.16- Схема эксперимента углеродистой флотации

Материал после дробления до крупности $-2+0$ мм измельчался в лабораторной шаровой мельнице до крупности 80% класса $-0,071+0$ мм в среде аминоуксусной кислоты. Эксперименты по флотации проводились с использованием следующих реагентов- в качестве регулятора среды применялась кальцинированная сода с расходом 2000 г/т, собирателя углеродистого вещества – керосин, вспенивателя - Flotanol 7196. [9,96]

Содержание органического углерода определялось в соответствии с предъявляемым стандартом ГОСТ 11022-95 с использованием трубчатой печи СУОЛ-0,25.1/12-М1. Время озоления 30 мин. при температуре печи 850°C . Результаты эксперимента представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 - Результаты эксперимента углеродистой флотации

№ п/п	Описание эксперимента	Наименование продуктов	Выход, %	Содержание Сорг, %
1	Эксперимент 1 АУК- 1000 г/т, керосин -1200 г/т	Концентрат	30,43	21,45
		Хвосты	69,57	16,86
		Исходная руда	100	17,10
2	Эксперимент 2 АУК- 500 г/т, керосин -1200 г/т,	Концентрат	26,93	22,23
		Хвосты	73,07	16,40
		Исходная руда	100	17,10
3	Эксперимент 3 АУК - 1000 г/т, керосин -300 г/т	Концентрат	33,76	22,41
		Хвосты	66,24	15,70
		Исходная руда	100	17,10
4	Эксперимент 4 АУК -500 г/т, керосин -300 г/т	Концентрат	26,82	19,61
		Хвосты	73,18	16,06
		Исходная руда	100	17,10
5	Эксперимент 5 АУК - 1000 г/т, керосин -600 г/т	Концентрат	28,21	20,53
		Хвосты	71,79	16,82
		Исходная руда	100	17,10
6	Эксперимент 6 АУК -500 г/т, керосин -600 г/т	Концентрат	36,83	20,56
		Хвосты	63,17	15,24
		Исходная руда	100	17,10
7	Эксперимент 7 АУК -750 г/т, керосин -1200 г/т	Концентрат	36,65	22,65
		Хвосты	63,35	16,28
		Исходная руда	100	17,10
8	Эксперимент 8 АУК -750 г/т, керосин -300 г/т	Концентрат	32,17	21,83
		Хвосты	67,83	15,68
		Исходная руда	100	17,10
9	Эксперимент 9 АУК -750 г/т, керосин -600 г/т	Концентрат	37,75	21,62
		Хвосты	62,25	16,92
		Исходная руда	100	17,10

Матрица планирования и результаты проведенных экспериментов, а также коэффициенты регрессий зависимости извлечения углерода в концентрат от расхода АУКи расхода керосина приведены в таблице 3.11.

Обработка экспериментальных данных была произведена при помощи программы Statistica.

Таблица 3.11 - Матрица планирования и результаты экспериментов

№	Матрица планирования			Выходные параметры оптимизации				Расчетное значение
	X ₀	X ₁	X ₂	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y _{CP}	Y _R
1	1	1	1	21,97	21,05	21,33	21,45	21,25
2	1	-1	1	22,75	21,78	22,17	22,23	22,38
3	1	1	-1	21,95	23,15	22,12	22,41	22,21
4	1	-1	-1	19,74	18,35	20,75	19,61	19,76
5	1	1	0	20,54	20,19	20,85	20,53	20,93
6	1	-1	0	20,38	20,76	20,55	20,56	20,27
7	1	0	1	23,17	22,35	22,44	22,65	22,71
8	1	0	-1	21,59	21,36	22,54	21,83	21,88
9	1	0	0	23,26	21,14	20,45	21,62	21,50
Коэффициенты регрессии		Критерий Кохрена = 0,4110 Табл. критерий Кохрена = 0,4775 Критерий Фишера = 2,7945 Табл. критерий Фишера = 2,8						
b ₀ =	21,50							
b ₁ =	0,33							
b ₂ =	0,41							
b ₁₂ =	-0,89							
b ₂₂ =	0,80							

В результате обработки данных было получено регрессионное уравнение для прогноза содержания C_{орг} в зависимости от расхода аминокислотной кислоты и керосина:

$$\beta_{\text{Cорг}} = 21,50 + 0,33 \cdot q_1 + 0,41 \cdot q_2 - 0,89 \cdot q_1 \cdot q_2 - 0,90 \cdot q_1^2 + 0,80 \cdot q_2^2, \quad (3.10)$$

где $\beta_{\text{Cорг}}$ - содержание органического углерода в концентрате, %, q_1 - расход АУК, г/т, q_2 - расход керосина, г/т.

На рисунке 3.17 показана графическая визуализация полученного уравнения регрессии (3.10): зависимости содержания $S_{орг}$ в концентрате от расхода АУК и керосина.

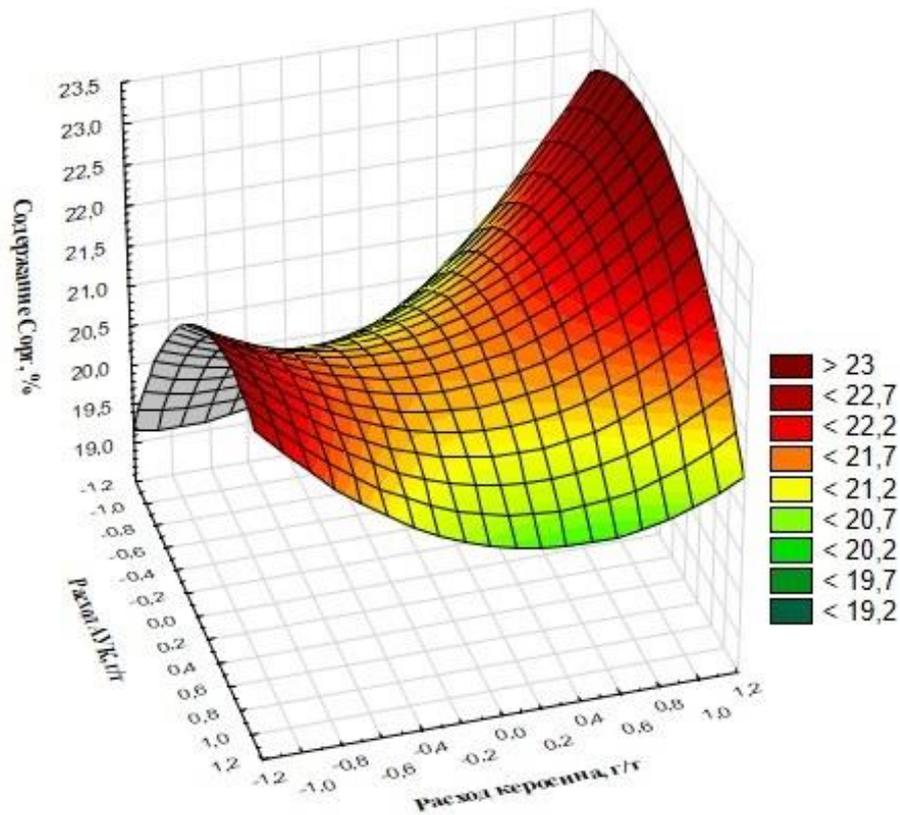


Рисунок 3.17-Зависимость содержания $S_{орг}$ в концентратах от параметров эксперимента

Аналогичным образом были исследованы концентраты углеродистой флотации на выявление содержания ценных элементов – ванадия, молибдена и Σ МПГ (палладий, платина, рутений, иридий). Результаты экспериментов визуализированы на рисунках 3.18 – 3.20 и представлены в таблице 3.12 [8].

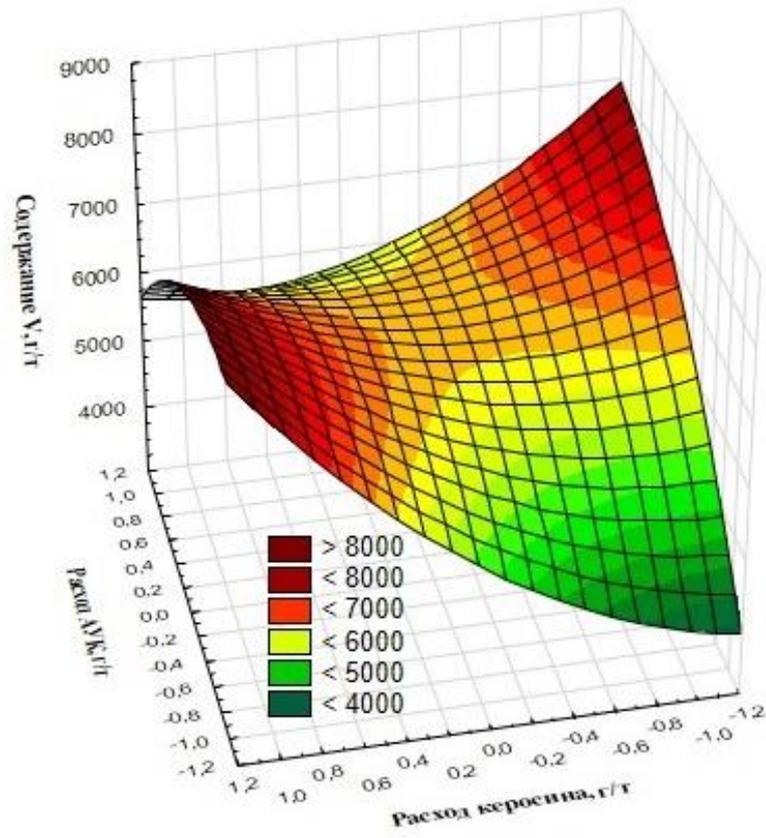


Рисунок 3.18-Зависимость содержания ванадия в концентратах от параметров эксперимента

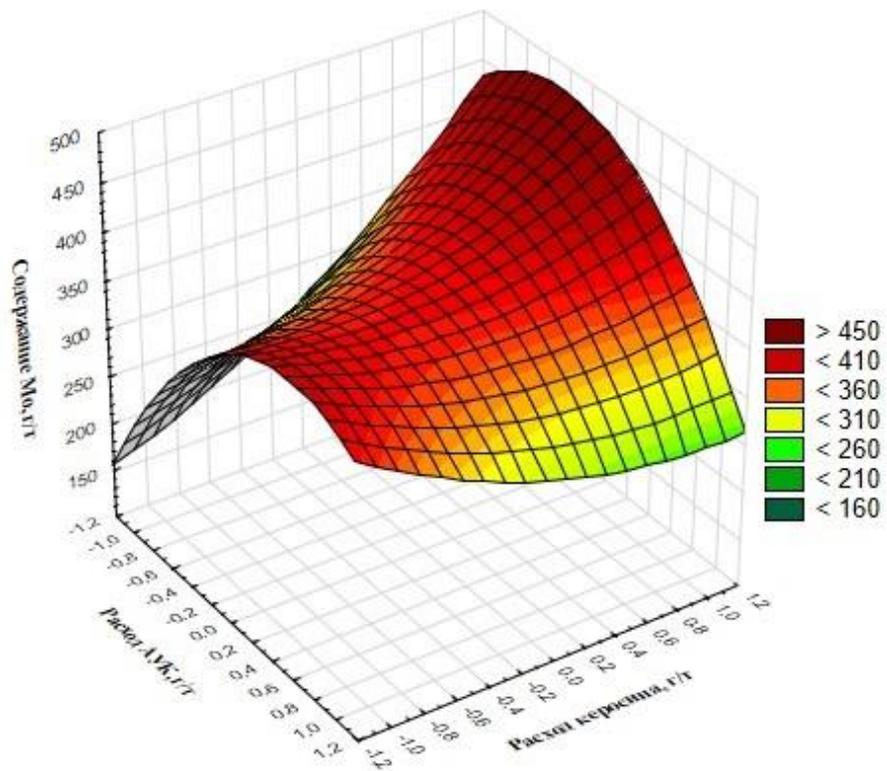


Рисунок 3.19-Зависимость содержания молибдена в концентратах от параметров эксперимента

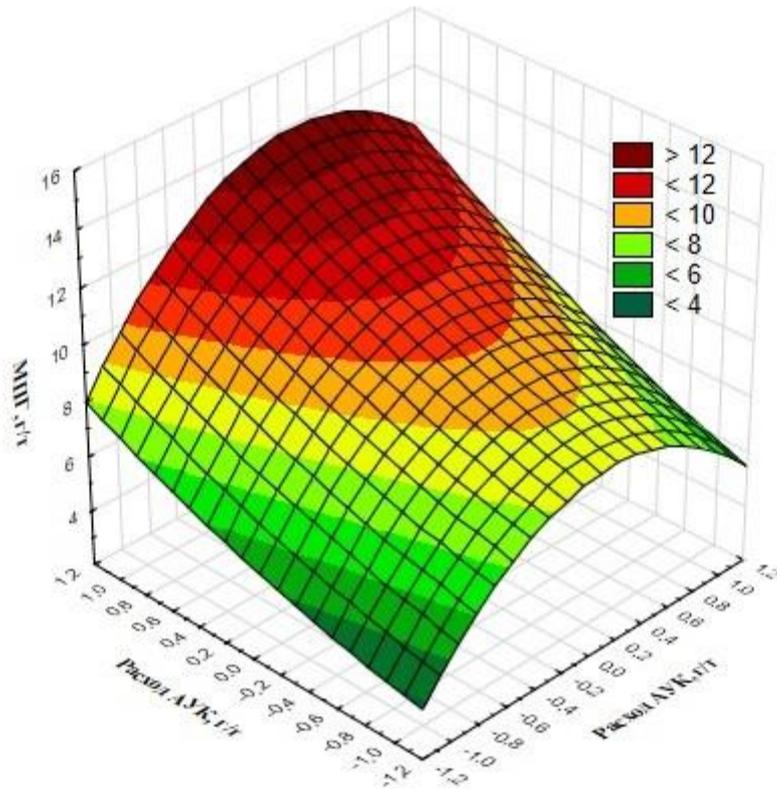
Рисунок 3.20-Зависимость содержания Σ МПГ в концентратах от параметров эксперимента

Таблица 3.12 - Анализ концентратов углеродистой флотации

Название элемента	Содержание, г/т	Уравнение
1	2	3
Ванадий	1. 5570	$\beta_V = 6358,11 + 264 \cdot q_1 + 448,5 \cdot q_2 - 513,67 \cdot q_1^2 + 1183,75 \cdot q_1 \cdot q_2 + 583,83 \cdot q_2^2,$ где β_V - содержание ванадия в концентрате, %; q_1 - расход АУК, г/т; q_2 - расход керосина, г/т.
	2. 7431	
	3. 7510	
	4. 4636	
	5. 6413	
	6. 5842	
	7. 8143	
	8. 6307	
	9. 5792	
Молибден	1. 324	$\beta_{Mo} = 385 + 11,83 \cdot q_1 + 33 \cdot q_2 - 76,5 \cdot q_1^2 + 69,25 \cdot q_1 \cdot q_2 + 24 \cdot q_2^2,$ где β_{Mo} - содержание молибдена в концентрате, %; q_1 - расход АУК, г/т; q_2 - расход керосина, г/т.
	2. 389	
	3. 415	
	4. 203	
	5. 270	
	6. 346	
	7. 460	
	8. 357	
	9. 386	

1	2	3
ΣМПГ	1. 10,3	$\beta_{\Sigma\text{МПГ}} = 10,49 + 1,16 \cdot q_1 + 2,19 \cdot q_2 - 2,59 \cdot q_1^2 + 0,38 \cdot q_1 \cdot q_2 + 0,36 \cdot q_2^2,$ где $\beta_{\Sigma\text{МПГ}}$ - содержание ΣМПГ в концентрате, %; q_1 - расход АУК, г/т; q_2 - расход керосина, г/т.
	2. 8,64	
	3. 5,23	
	4. 5,11	
	5. 12,37	
	6. 7,19	
	7. 15,11	
	8. 10,46	
	9. 6,74	

С использованием метода математического планирования выявлены зависимости влияния реагентного режима (расход АУК и керосина) на технологические показатели процесса углеродистой флотации таких элементов как – органический углерод, ванадий, молибден и ΣМПГ (палладий, платина, рутений, иридий) [115].

Исходная руда (рисунок 3.21) и полученные флотационные концентраты (рисунок 3.22) были исследованы на термогравиметрическом анализаторе (ТГА).

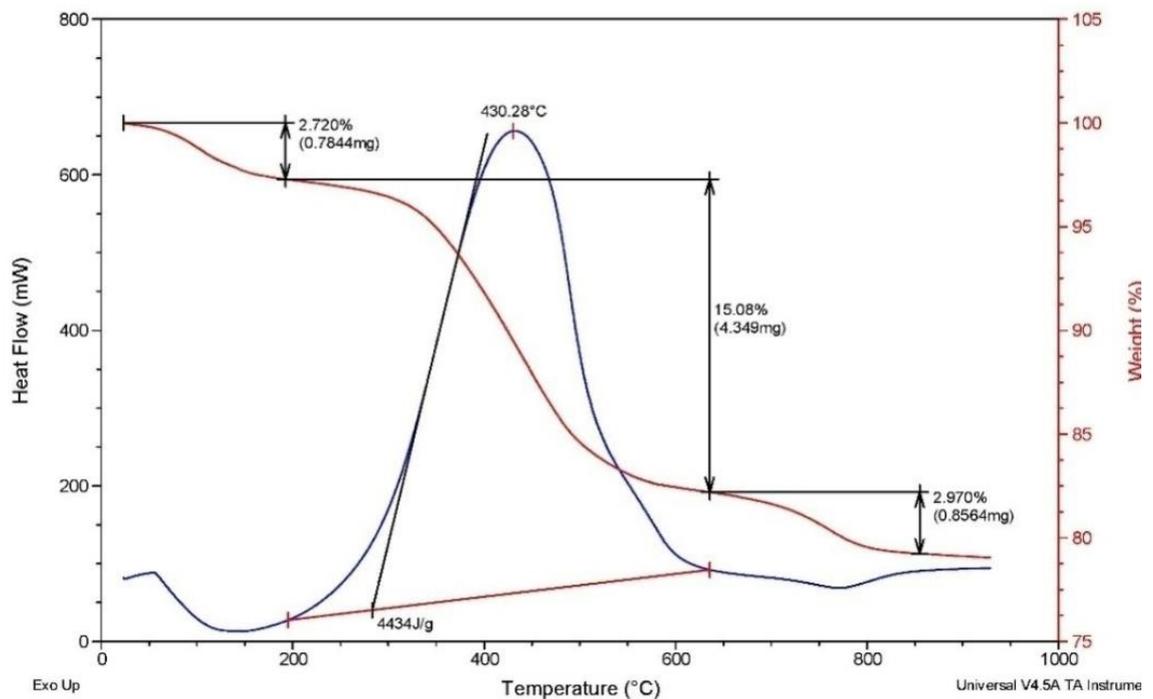


Рисунок 3.21-Термограмма исходной измельченной руды

Наличие эндотермического эффекта при 200 °C на термограмме исходной руды (рисунок 3.21) говорит об удалении адсорбционной воды (потеря массы составляет 2,7 %). Начало воспламенения углерода фиксируется на 400-430°C.

Выгорание углерода продолжается до 850 °С. Потенциальная энергия материала, ширина пиков энтальпии составляет 4434 Дж/г.

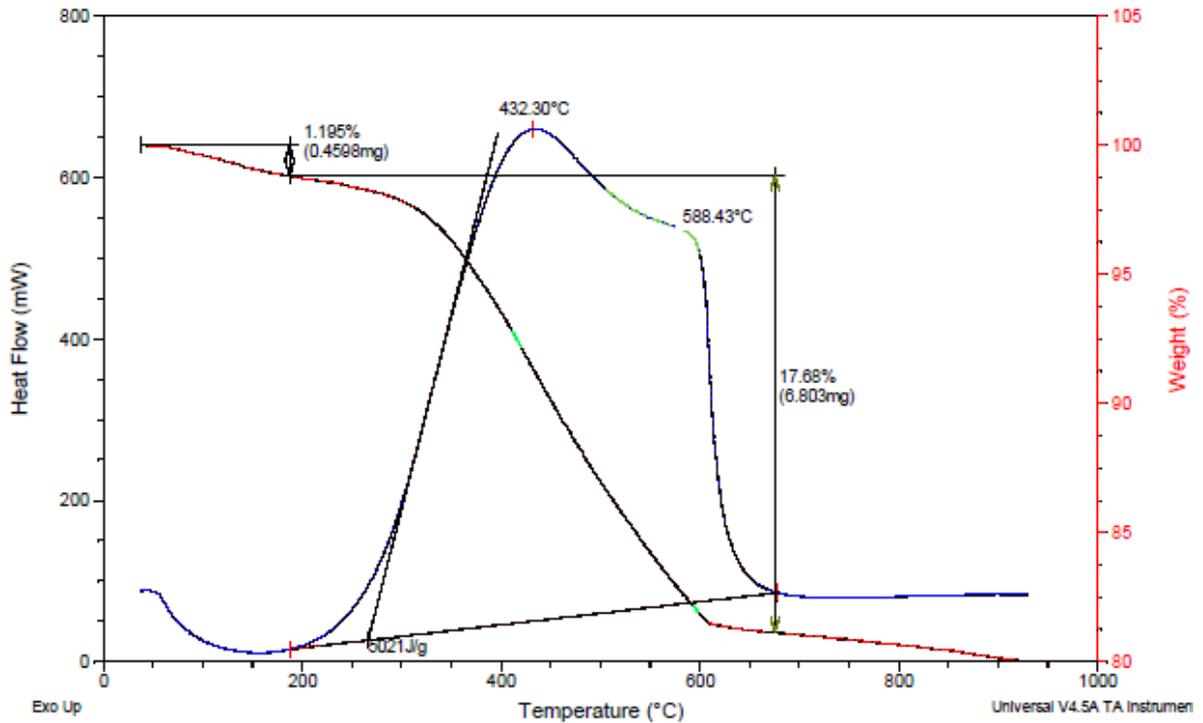


Рисунок 3.22-Термограмма концентрата углеродистой флотации (расход АУК -750 г/т, керосина -1200г/т)

На термограмме концентрата (рисунок 3.22) эндотермический эффект также происходит при 200 °С. Начало воспламенения углерода примерно на 400°С, выгорание при 700 °С. Величина потери массы – 6,8 г (21 % от исходной). В данном случае потенциальная энергия материала составляет 6021 Дж/г, что показывает о повышенном наличии углеродистого вещества в концентрате [4].

Систематизация результатов термогравиметрического анализа представлена в таблице 3.13, а на рисунке 3.23 его графическая интерпретация.

Таблица 3.13 – Результаты термогравиметрического анализа

Показатель	Значения, Дж/г	Уравнение
Энергия Гиббса	1. 5654	$\Delta G = 5442,33 + 143,67 \cdot q_1 + 40,5 \cdot q_2 - 397 \cdot q_1^2 + 146,25 \cdot q_1 \cdot q_2 + 286,5 \cdot q_2^2,$ где ΔG – энергия Гиббса, Дж/г; q_1 - расход АУК, г/т; q_2 - расход керосина, г/т.
	2. 4839	
	3. 5454	
	4. 5224	
	5. 5032	
	6. 5215	
	7. 6021	
	8. 5593	
	9. 5286	

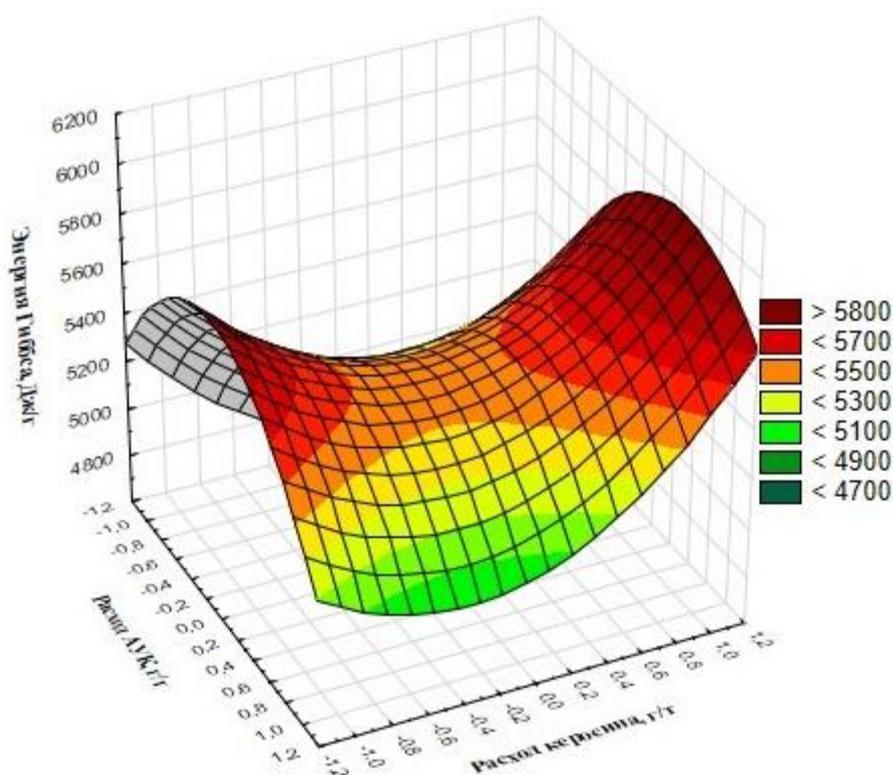


Рисунок 3.18 -Зависимость энергии Гиббса в концентратах от параметров эксперимента

Результаты электронной микроскопии концентратов углеродистой флотации представлены в ПРИЛОЖЕНИИ Б.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3

Основными результатами проведенной работы по исследованию влияния химических добавок на стадии рудоподготовки для эффективного извлечения стратегических металлов на стадиях последующего обогащения являются:

1. Получена зависимость прироста контрольного класса крупности от времени измельчения диктионемовых сланцев;
2. Получено уравнение кинетики измельчения диктионемовых сланцев, позволяющее прогнозировать d_{80} прирост контрольного класса в питании флотации от времени измельчения;
3. 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 аминоксусной кислоты (АУК), которая играет роль активатора

при измельчении, что предопределяет лучшую сорбцию собирателей при дальнейшей флотации.;

4. Предложен коэффициент активации $k_{\text{акт}}$ для оценки наиболее эффективного режима измельчения диктионемовых сланцев с использованием механохимоактивации;

5. Выведено регрессионное уравнение для прогноза содержания $C_{\text{орг}}$ в зависимости от расхода аминоксусной кислоты и керосина;

6. С использованием метода математического планирования выявлены зависимости влияния реагентного режима (расход АУК и керосина) на технологические показатели процесса углеродистой флотации таких элементов как – органический углерод, ванадий, молибден и $\Sigma\text{МППГ}$ (палладий, платина, рутений, иридий);

7. Разработан способ повышения извлечения платиноидов из нетрадиционного платиносодержащего сырья (патент РФ № 2576715 от 10.03.2016 г.) для получения концентрата с повышенным содержанием платиноидов за счет увеличения извлечения ассоциированных с ними металлов.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Анализ результатов глубокого изучения исходной руды во 2 главе позволяет говорить о потенциально новом источнике извлечения рения и других ценных элементов из дикионемовых сланцев.

Рений достаточно редкий металл и наименее распространенный в земной коре. Благодаря особым химическим и физическим свойствам, таким как высокая жаропрочность (при температурах до 2000°C он лучше сохраняет прочность, чем например, Mo, W и Nb), коррозионная стойкость (практически не растворяется в соляной, плавиковой и серной кислотах), а также повышенная тугоплавкость (температура плавления 3170°C), рений востребован в различных областях промышленности.

Рений, в основном, используют в составе сплавов с другими тугоплавкими металлами, из них изготавливают лопатки для газотурбинных двигателей, сопла ракет и самолетов, в деталях сверхзвуковых самолётов, военных и космических ракет.

В связи с тем, что современная сырьевая база рения в России крайне мала, а с каждым годом интерес к данному стратегическому металлу только возрастает, перед исследователями стоит задача в поиске новых источников, подходов и технологически-выгодных переработок минерального сырья с максимально возможным извлечением рения.

4.1 Обзор методов физико-химических воздействий на минералы

Анализ научной - технической литературы по проблемам извлечения редких металлов из черносланцевого сырья позволил выявить и обосновать ведущие направления теоретических и экспериментальных исследований. В них входит использование усовершенствованной комплексной переработки сырья, разнообразного по свойствам и составу. Проблемы извлечения редких металлов из углеродного минерального сырья так же могут быть решены путём использования различных физико-химических воздействий [13,49].

Известные виды воздействий делятся на две условные группы:

- воздействие на минеральную пульпу или минерал,
- воздействие на жидкую фазу и реагенты [3], используемые в технологическом процессе.

В работе [32] приведена классификация основных физико-химических и энергетических воздействий на минеральное сырье различного состава и минеральные пульпы по результатам экспериментально-теоретических исследований, которые проводились в последнее время как в России, так и за рубежом [4].

Наиболее часто встречаются на практике следующие виды воздействий:

- электрохимическая обработка;
- воздействие потоком ускоренных частиц;
- СВЧ-обработка;
- электроимпульсная обработка;
- электрогидродинамическое воздействие;
- воздействие сверхмощными гиперударными волнами;
- воздействие мощными электромагнитными наносекундными импульсами и др.

Электрохимическая обработка

Электрохимическая обработка (ЭХО) - это способ воздействия на водные и гетерогенные системы электрическим током, позволяющий направленно регулировать физико-химические свойства поверхности минералов, химическое состояние реагентов, а также ионный состав природных и технических вод, в том числе жидкой фазы пульпы [33].

Электрохимическая обработка водных систем основана на использовании электроэнергии при проведении процессов электролиза [91]. Элементы системы, осуществляющие процесс электролиза, представляют собой:

- раствор электролита - проводник второго рода, в котором вещества диссоциированы на ионы (вода и пульпа являются растворами электролитов из постоянного присутствия ионов);
- электроды - проводники первого рода, погруженные в раствор электролита;

- внешний источник тока;
- токоподвод - металлический проводник первого рода, соединяющий электроды с источником тока. [78].

Чаще всего данный тип воздействия используется в процессе выщелачивания для извлечения ценных минералов из подвергающейся воздействию руды. Применение электрохимического воздействия нашло широкое распространение в области обогащения сульфидных руд и руд благородных металлов.

Несмотря на высокую эффективность процесса и возможность извлекать полезный компонент из тонковкрапленных руд, электрохимическая обработка все же имеет ряд недостатков [32].

Воздействие потоком ускоренных частиц

При разработке нетрадиционных технологий для интенсификации рудоподготовительных и основных обогатительных процессов все большее применение находит использование энергии пучка ускоренных частиц. [15].

Анализ проведенных ранее исследований в этой области показал, что ионизация(гамма-лучи, ускоренные электроны, нейтроны и др.)повышает эффективность процессов первичной переработки за счет изменения физических, механических и физико-химических свойств минералов [32].

Рассматриваемый метод воздействия имеет ряд преимуществ:

- чистота и безопасность;
- эффективное использование энергии;
- снижение стоимости производства;
- высокая скорость протекания процессов;
- уменьшение теплового и химического загрязнения;
- уменьшение производственных площадей;
- большой срок службы оборудования;
- улучшение качества продукции в ряде случаев;
- возможность непрерывного воздействия [33].

Воздействие на обрабатываемый материал потоком ускоренных частиц часто используется для изменения свойств обогащаемой руды. Повышение

эффективности процесса флотации достигается при обработке сравнительно малыми дозами ($-0,1-0,3$ Мрад), при этом образуются радиационные дефекты в поверхностном слое (50-100 Å) минералов. Это оказывает положительное влияние на адсорбционную способность минеральных частиц, а в случае сульфидов приводит к дифференциации характера смачиваемости их поверхности [32].

Обработка сверхвысокочастотным излучением (СВЧ обработка)

Микроволновая (СВЧ) область - это диапазон частот от 30 ГГц до 300 МГц. В спектре электромагнитного излучения микроволны расположены между ИК-излучением и радиоволнами. Наиболее применяемой в научных изысканиях является частота 2450 МГц, длине волны 12,25 см.

Обработка микроволновыми полями минерального сырья вызывает эффект дезинтеграции материала за счет резкого и неоднородного нагрева (от нормальной температуры до сотен градусов). При этом возникают термомеханические напряжения на границах раздела фаз, которые значительно превышают предел прочности и приводят к растрескиванию руды [39]. Вследствие чего, микроволновая обработка относится к тепловым методам воздействия.

Основное отличие разрушения при измельчении после СВЧ обработки от традиционного механического измельчения заключается в том, что разрушение в первом случае идет по границам раздела фаз, границам срастания кристаллов или микротрещинам, то во втором случае энергия затрачивается, в основном, на разрушение пустой породы. Помимо этого, в результате быстрого испарения воды, которая содержится в порах породы, при СВЧ обработке происходит резкое увеличение давления насыщенного пара внутри пор, вызывая тем самым дополнительное разрушение

Микроволновая обработка (СВЧ) обладает множеством достоинств [18], такими как:

- СВЧ - энергия, которая подводится в процессе, носит объемный характер преобразования в тепловую и механическую в пределах глубины проникновения (0,1-1 м в метровом диапазоне длин волн);

- режим термоудара, а так же переход от вязкого разрушения к наиболее

энергетически выгодному хрупкому разрушению обеспечивается за счет высокой скорости нагрева (до 10^{10} К/с) при больших мощностях на оптимальной частоте;

- малые потери энергии на трение и теплоотвод к окружающим конструкциям;

- бесконтактный способ ввода энергии разрушения в породу с высоким (более 70 %) КПД.

Но помимо достоинств у данного метода имеются и недостатки:

- достаточно высокий расход электроэнергии (до 100 кВтч/т),

- возможное «закрытие» образующихся каналов пробоя и микротрещин из-за плавления минерального вещества при высоких температурах.

Электроимпульсная обработка

Электроимпульсный способ разрушения материалов базируется на эффекте внедрения разряда в твердое тело при приложении импульса высокого напряжения (или эффекте взрывного действия канала разряда при электрическом пробое материала на импульсном высоком напряжении). Если поместить твердый диэлектрик в изолирующую жидкость и наложить на поверхность диэлектрика электродов, обуславливающих неоднородное электрическое поле, и подать на электроды высоковольтный импульс с длительностью фронта в несколько микросекунд, то полный пробой происходит в твердом диэлектрике [77].

Учитывая характер протекания процесса разрушения, его можно классифицировать как электрический взрыв в объеме горной породы. В результате взрыва при электрическом пробое происходит разрыв твердого куска на фрагменты вдоль ослабленных зон, преимущественно по границам зерен минералов, особенно обладающих различной электропроводностью [32].

Этот способ позволяет отделить порции материала от массива или крупного блока, разрушать отдельные куски материала на более мелкие, управлять гранулометрическим составом измельченного продукта .

Преобладающая масса горных пород и руд подвержена электроимпульсному пробую и разрушению за исключением сплошных магнетитовых и полиметаллических руд с сплошной металлической проводимостью [32].

Высокая селективность дезинтеграции, которая способствует высокой степени раскрытия сростков полезных минералов при отсутствии переизмельчения, характерного для механического измельчения, является основным преимуществом. Раскрытие зерен минералов на первых стадиях измельчения позволяет упростить процесс дезинтеграции при одновременном снижении энергетических затрат. Этот факт способствует комплексному обогащению руд с улучшением качества концентратов и существенным повышением извлечения. Применение электроимпульсной переработки особенно перспективно для руд, при измельчении которых необходимо сохранить кристаллы от разрушения.

4.2 Термодинамическое обоснование форм нахождения стратегических металлов с использованием программы HSC Chemistry

Реализация физико-химических способов, основанных на использовании фотолитического воздействия на руду, требует проведения дополнительных системных исследований, включающих изучение изменения физико-химических параметров водно-минеральных сред, повышения активности синтезируемых окислителей и комплексообразователей.

Физико-химические условия водной среды играют важную роль в определении поведения химических элементов в объеме пульпы. Одним из таких условий является окислительно-восстановительный баланс, или концентрация водородных ионов (рН), состав и степень кислотности которых сильно меняются во времени и в пространстве. Таким образом, зная кислотность среды, можно предсказать какие соединения выпадут в осадок, а какие останутся в растворе; и соответственно наоборот: характер выпадающих соединений указывает на величину рН раствора.

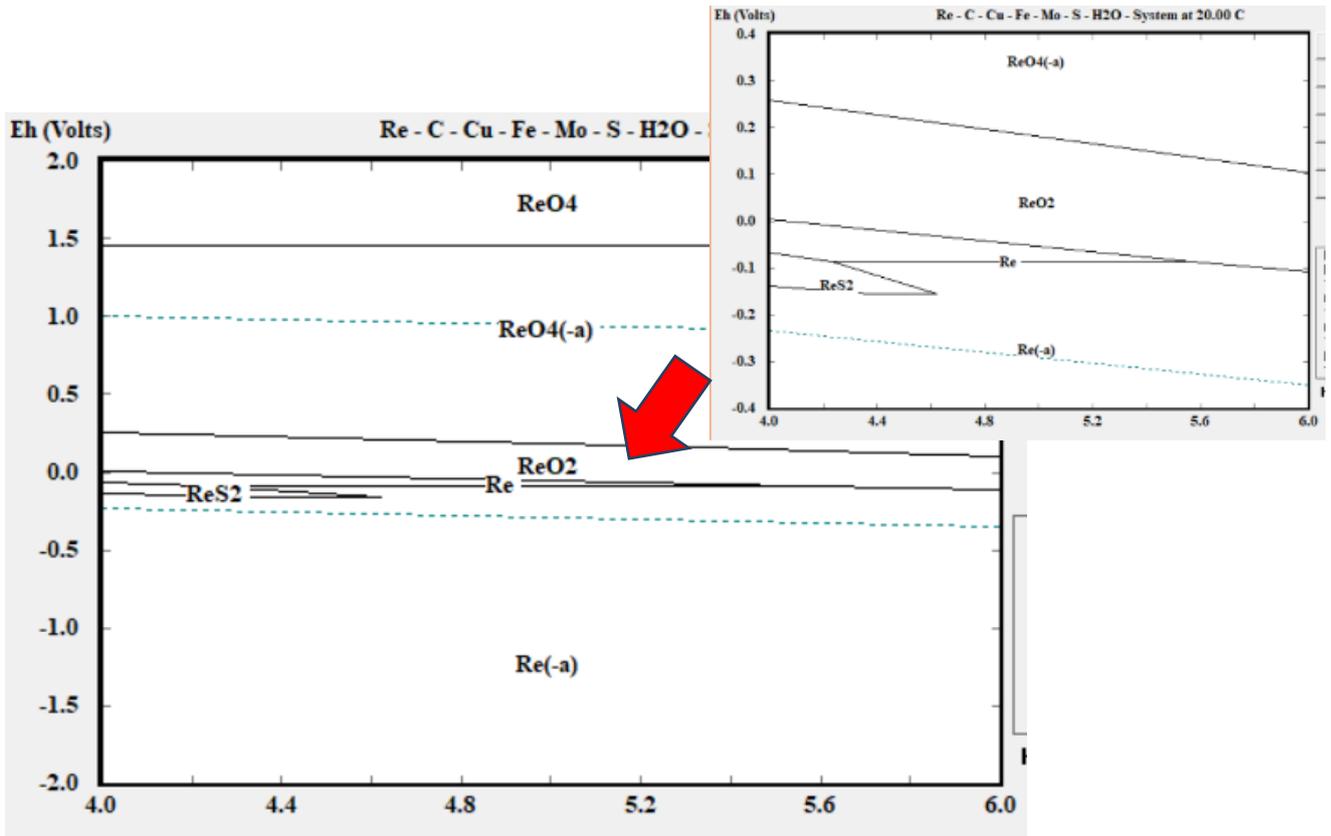
Для эффективного изучения протекания химических процессов и оптимизации условий их проведения, прогнозирования результатов взаимодействий, свойств сложных гетерогенных, многоэлементных систем с учетом химических и фазовых превращений в работе было использовано термодинамическое моделирование в программе HSC Chemistry.

HSC Chemistry. является одной из наиболее эффективных программ, реализующих термодинамические расчеты. HSC CHEMISTRY позволяет минимизировать энергию Гиббса, рассчитать термодинамические равновесия химических реакций (энергию Гиббса, энтальпии, энтропии, константы равновесия, давления паров, потенциалы в вольтах), фазовые равновесия с графическим выводом, а также составить тепловые и материальные балансы технологических процессов, на обслуживание которых она и ориентирована.

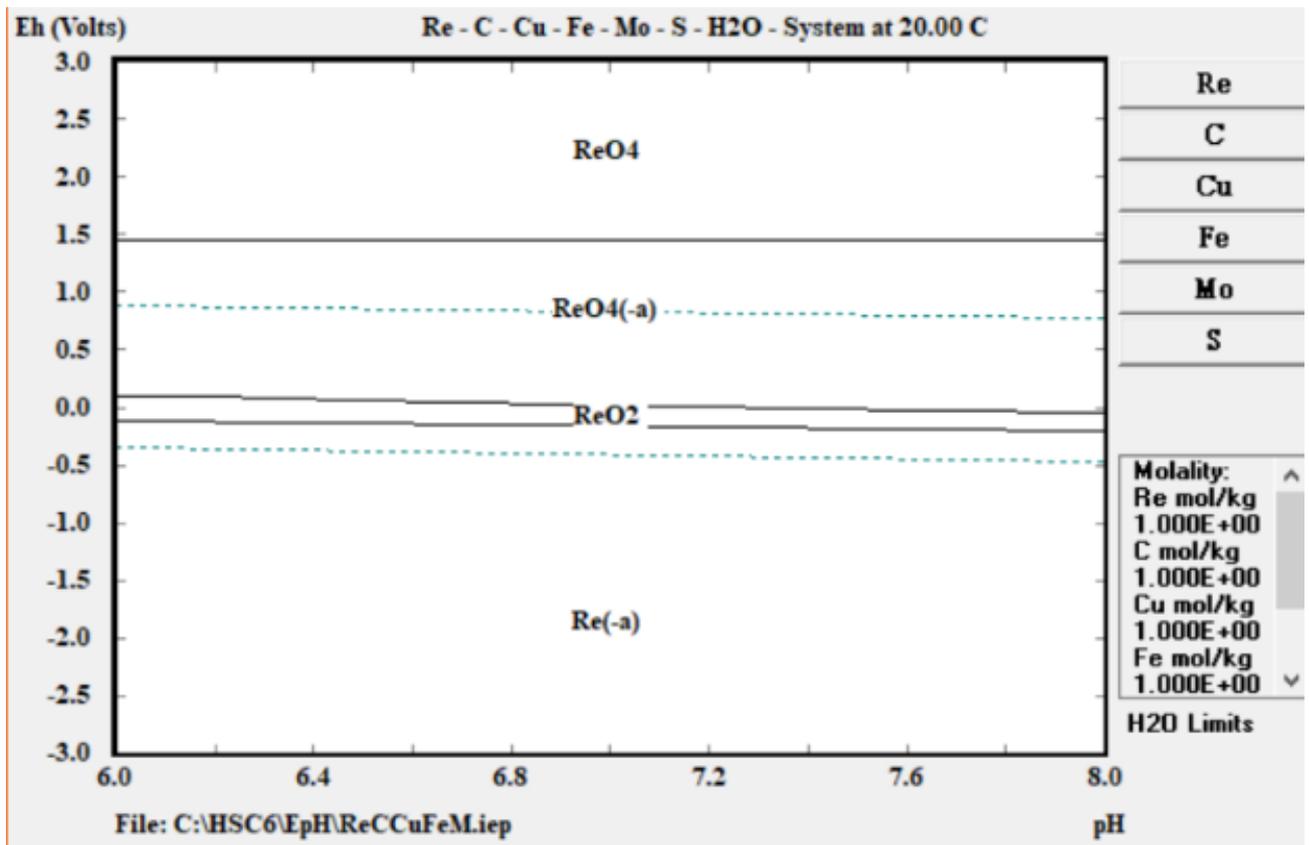
Все расчеты проводятся автоматически с использованием базы данных, которая содержит сведения об энтальпии H , энтропии S и теплоёмкости C_p более 17000 химических соединений. В термодинамической модели комплекса HSC Chemistry не включены модели различных типов растворов. Расчет ведется только в приближении идеального раствора. Не идеальность раствора можно учесть, задавая коэффициенты активности компонента в уравнении Гиббса. Фирма Outotec Research (разработчик программного комплекса HSC Chemistry) постоянно работает над увеличением базы данных, расширением и совершенствованием опций.

Дальнейшие исследования по определению возможности протекания технологических процессов проводились с использованием моделирования диаграмм Пурбе для рения (Re) и ассоциируемых с ним элементов, с применением программного пакета HSC CHEMISTRY.

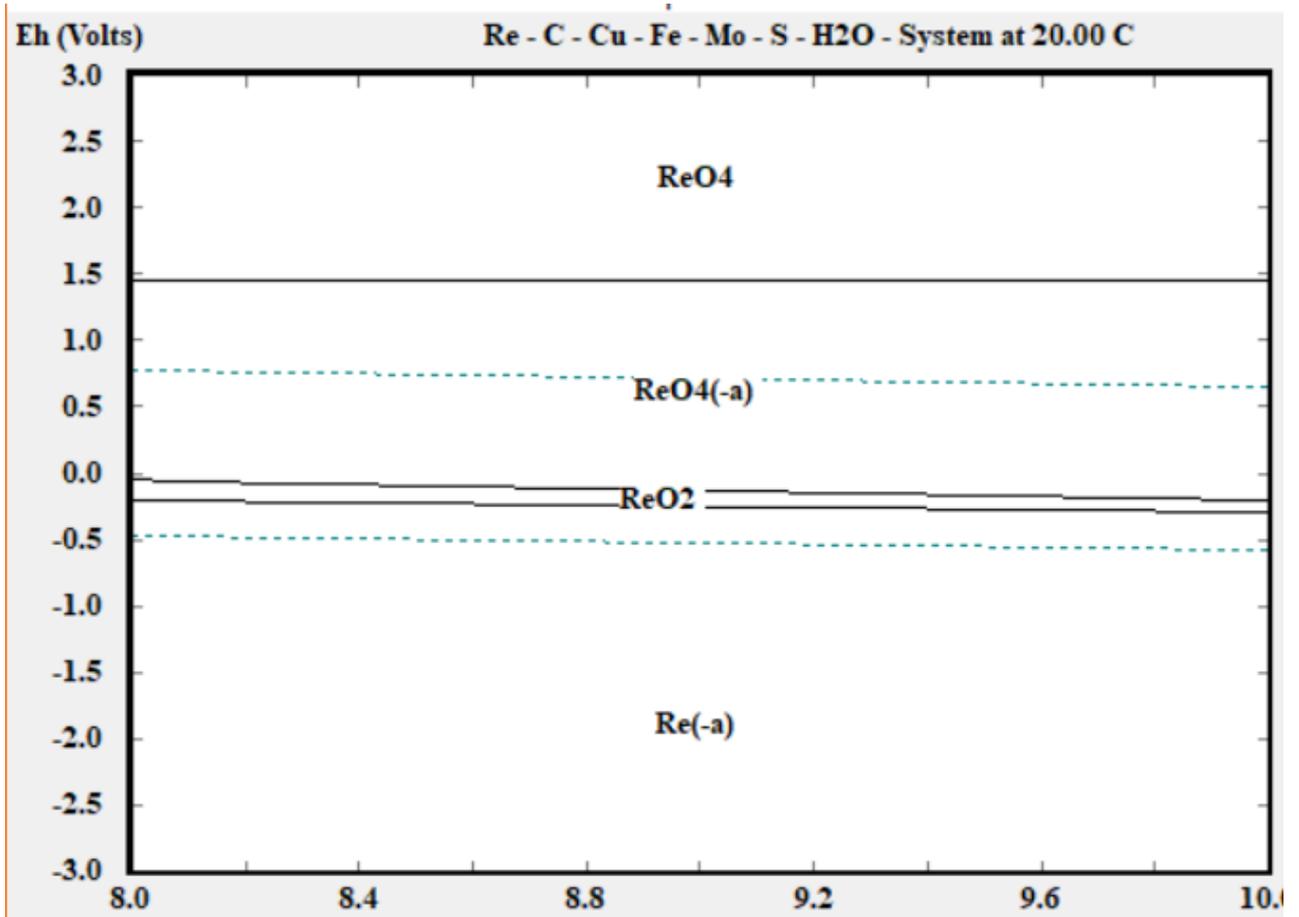
Анализ производился исходя из разных возможностей существования рения в обогащаемой породе: Рассмотрены различные состояния рения в зависимости от изменения pH и Eh среды (рисунок 4.1), а также ассоциируемых с ним элементов, таких как молибден и медь (4.2).



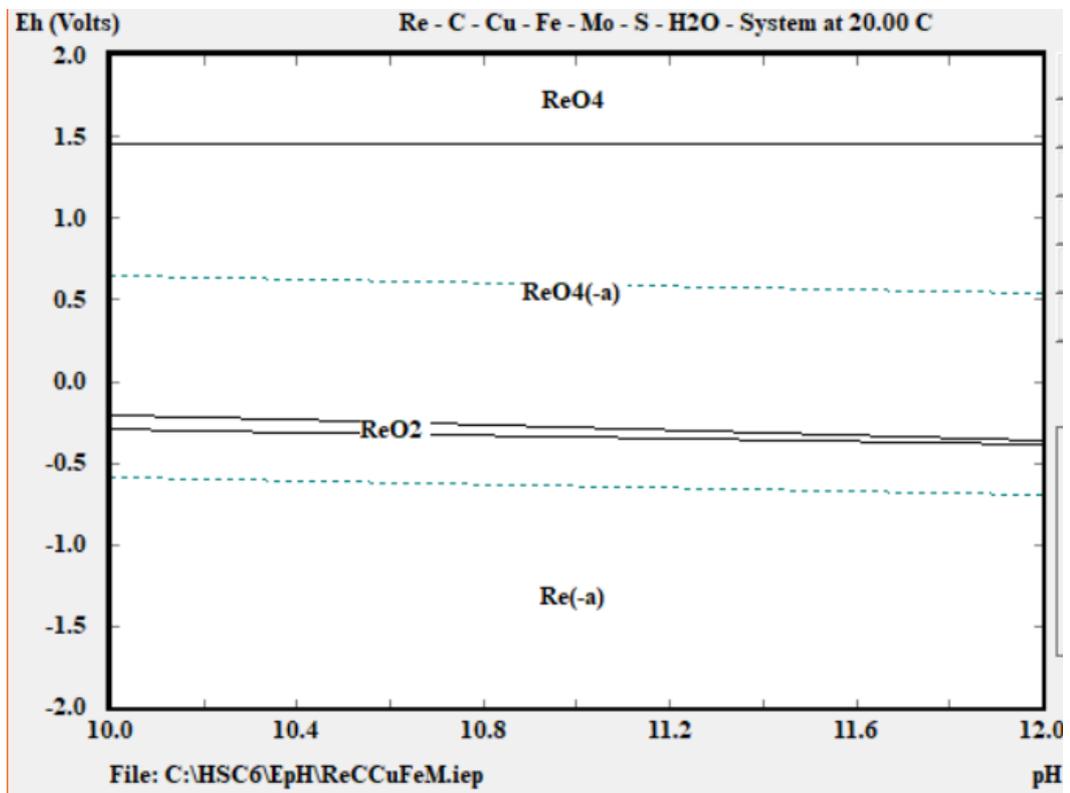
a)



b)



в)



г)

Рисунок 4.1 - Диаграммы Пурбе в диапазоне pH=4-12 для Re при температуре 20°(а-г)

Близость ионных радиусов Re и Mo, определяет возможность их изоморфного замещение в минералах и совместное нахождение в составе руд. Рений часто замещает молибден в структуре минералов. Диаграммы Пурбе для Mo и Cu представлены на рисунке 4.2 (а-б).

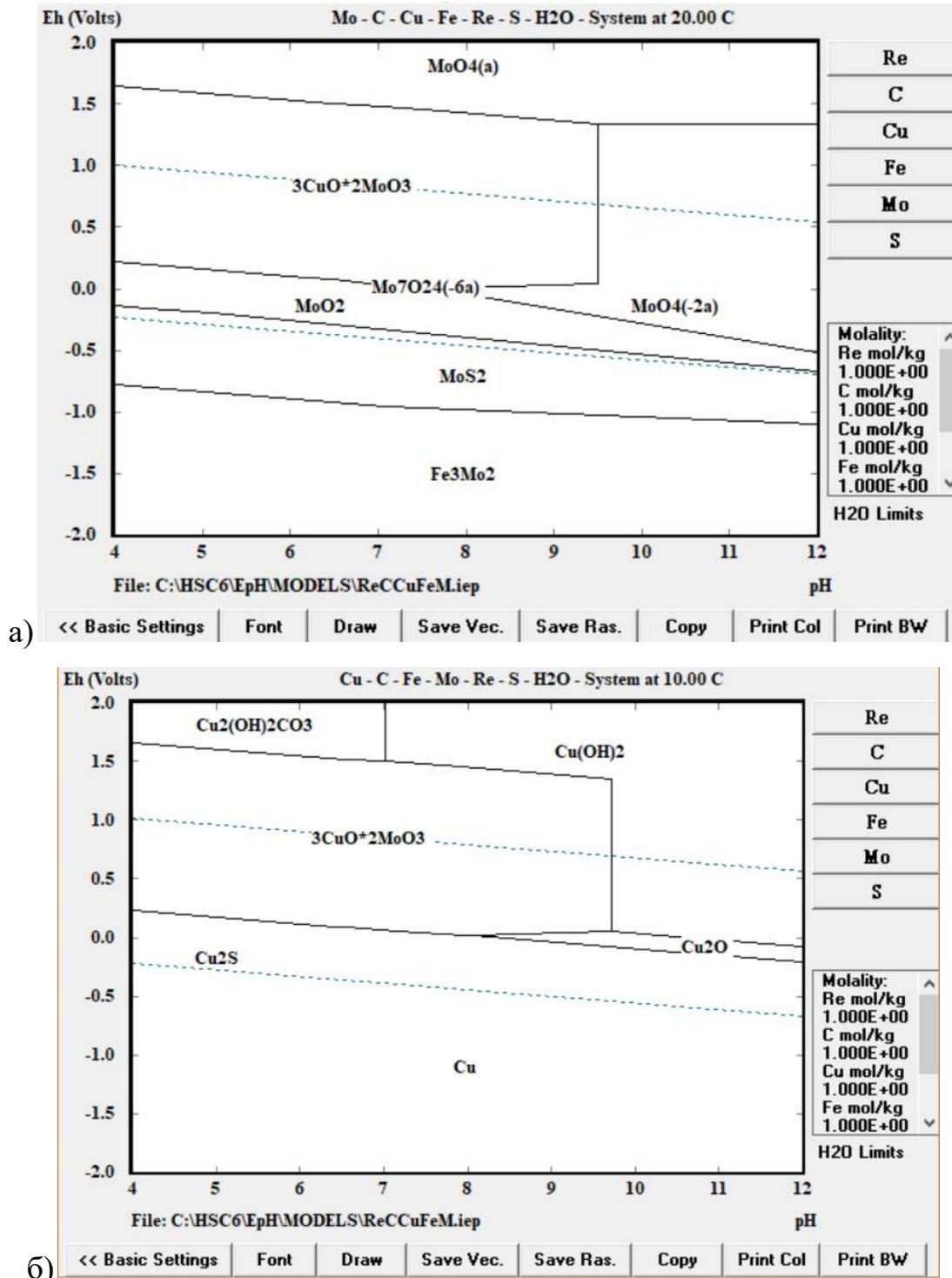


Рисунок 4.2 -Диаграммы Пурбе для соединений: а) молибдена; б) меди

Ключевая проблема эффективного извлечения рения при обогащении минерального сырья, исходя из полученных результатов, состоит в весьма узкой

зоне существования устойчивого соединения оксида рения (IV). Тем не менее моделирование показывает, что возможно повышение эффективности обогащения и существенное препятствие переходу рения в раствор посредством создания избыточного положительного потенциала в системе, тем самым создавая возможность «мгновенного» существования оксида рения (VII - Re_2O_7).

Данные, представленные на рисунках 4.1 и 4.2, позволяют спрогнозировать и, при дальнейшей обработке, создать идеальные условия (рН, Eh) существования формы оксида рения в нерастворимом состоянии.

На основе полученных результатов моделирования для последующего эффективного извлечения ценных элементов (включая рений) в концентрат проведена серия экспериментов по фотохимическому воздействию на водус целью нахождения оптимальных параметров, таких как длина волны и время воздействия ультрафиолетом (УФ).

Воздействие на воду ультрафиолетовой лампой ведет к изменению физико-химических параметров водно-минеральной среды [46]. Происходит реакция молекулярного кислорода с УФ излучением, в результате чего образуется атомарный кислород. Атомарный кислород вступает в реакцию с молекулярным, образуя озон. Наряду с озоном образуется целая серия соединений «активированного кислорода», включающих гидроксил ОН, атомарный кислород, перекись водорода, диоксид водорода H_2O_2 , а также димеры и тримеры перекиси водорода [47].

Реакция фотохимического процесса в жидкой фазе, а также влияние УФ на рН среды представлены на рисунке 4.3. Оборудование для реализации фотохимического процесса в жидкой фазе показано на рисунке 4.4. Визуализация полученных результатов проведенных исследований по определению зависимости рН, Eh среды от времени воздействия УФ приведена на рисунке 4.5.

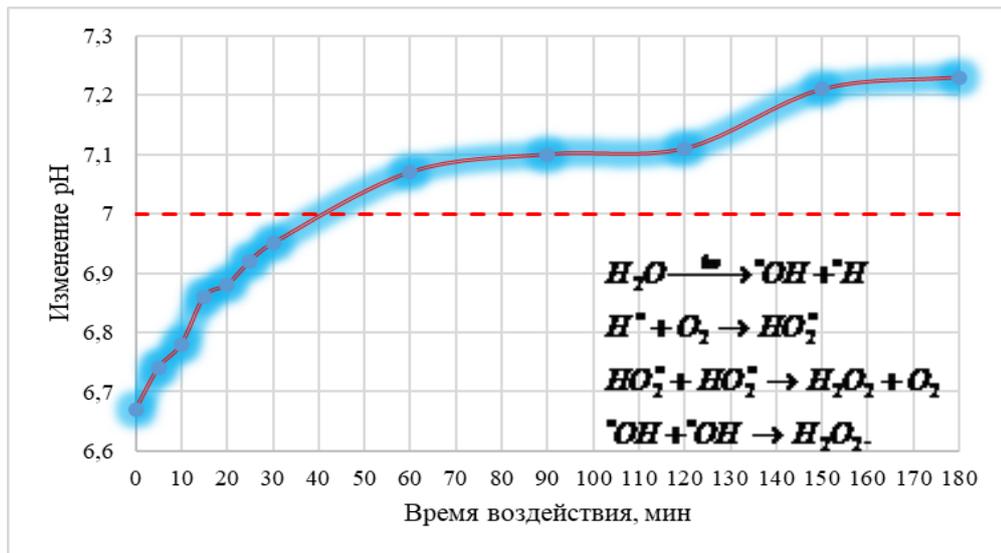


Рисунок 4.3- Реакция фотохимического процесса и влияние УФ на рН среды

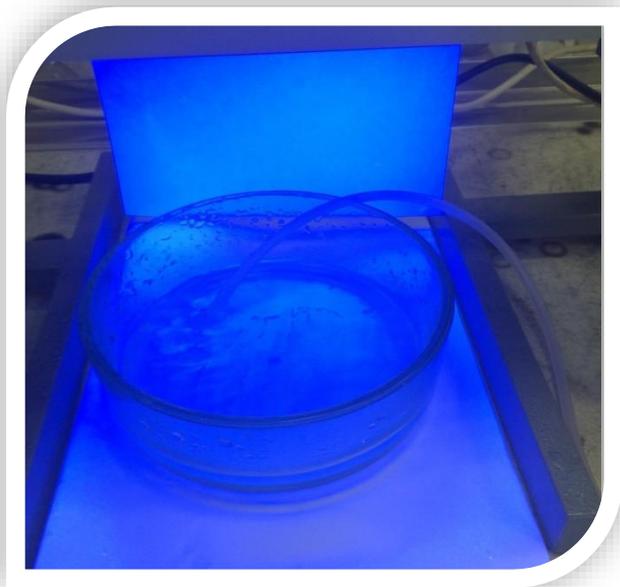


Рисунок 4.4 - Реализации применения фотохимического процесса в жидкой фазе

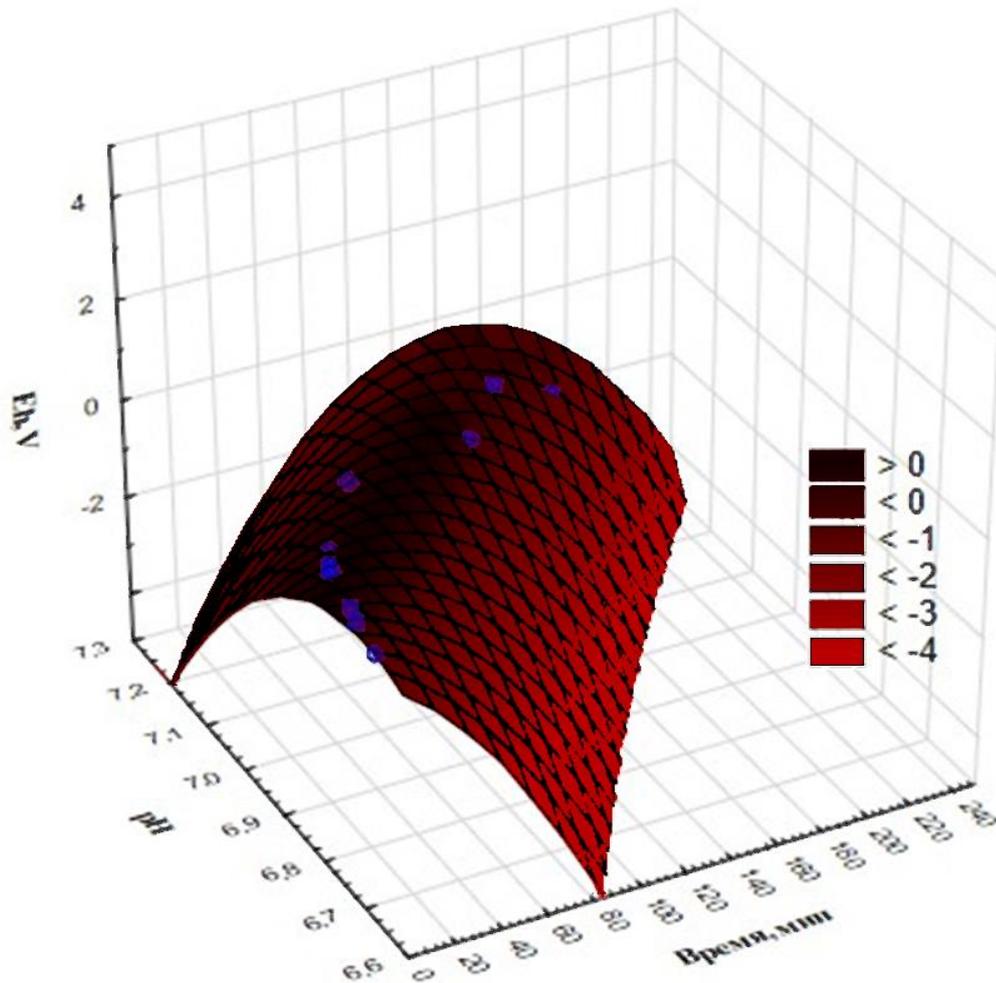


Рисунок 4.4 – Визуализация зависимости рН,Еh среды от времени воздействия УФ

С использованием полученной зависимости рН, Еh среды от времени воздействия ультрафиолета можно спрогнозировать создание идеальных условий для протекания сульфидной флотации с целью извлечения редких металлов.

4.3 Исследование сульфидной флотации с применением фотолитического воздействия

После исследования фотолитического воздействия на воду проведена серия экспериментов по оптимизации сульфидной флотации для повышения извлечения ценных компонентов с использованием матрицы планирования (план Коно на кубе). Варьируемыми факторами являлись время воздействия ультрафиолетового излучения и расход собирателя, а критерием оптимизации - содержание ценных компонентов в концентрате. Диапазон изменения факторов представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Факторы и диапазоны их изменения

Выбранный фактор	Обозначение	Уровни факторов		
		-1	0	1
Время воздействия УФ, мин	X ₁	5	7,5	10
Расход собирателя, г/т	X ₂	100	150	200
Расход депрессора, г/т	X ₀	200	200	200

При предварительном измельчении пробы диктионемовых сланцев в шаровой мельнице с добавкой аминокусусной кислоты (АУК) происходит увеличение удельной поверхности измельченного материала, что предопределяет лучшую сорбцию собирателей при флотации за счет того, что элементы образуют хелатные соединения с комплексообразователями (результаты исследований приведены в главе 3).

Рений образует комплексные соединения с аминными соединениями, которые устойчивы в водных растворах (NH_4ReO_4). Во время флотации добавляют следующие реагенты: депрессор – жидкое стекло с расходом 200 г/т руды, собиратель, содержащий более 95% диизобутилдитиофосфината натрия ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{PS}_2 \cdot \text{Na}$), молекула которого содержит электронодонорные атомы серы и фосфора, что и предопределяет его склонность к комплексообразованию [48], а достаточно длинные алкильные радикалы обеспечивают собирательную активность (расход от 100 до 200 г/т руды), вспениватель – сосновое масло с расходом 40 г/т руды [64].

Схема эксперимента представлена на рисунке 4.6.

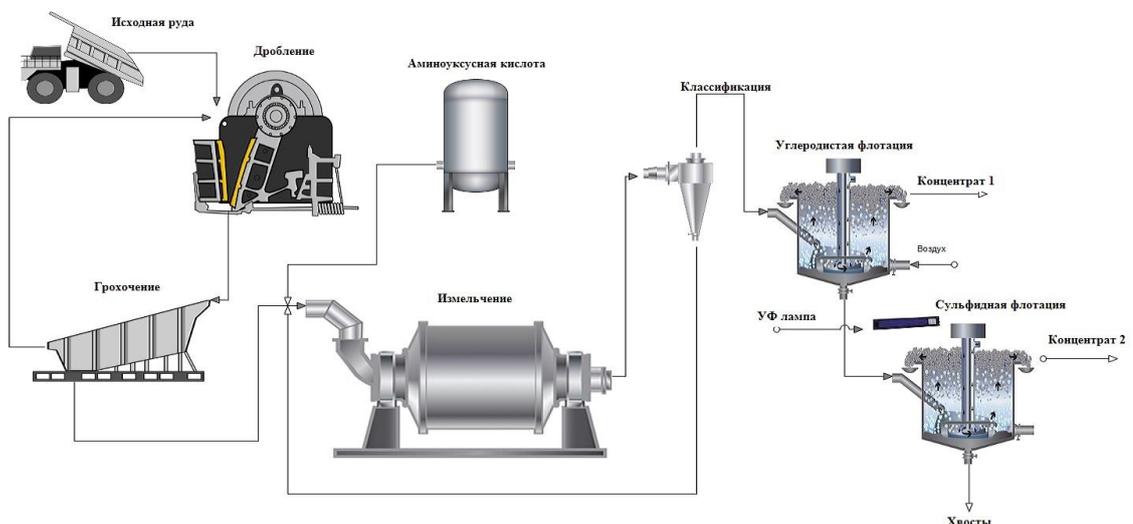


Рисунок 4.1 Схема эксперимента с применением физико-химических воздействий

Матрица планирования эксперимента, а также результаты эксперимента на примере молибдена представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2- Матрица планирования и результаты экспериментов (на примере молибдена)

№	Матрица планирования			Выходные параметры оптимизации				Y _R
	X ₀	X ₁	X ₂	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y _{CP}	
1	1	1	1	269,3	270,3	268,3	269,3	279,31
2	1	-1	1	252	252	252	252	262,83
3	1	1	-1	231,3	230,3	229,3	230,3	224,13
4	1	-1	-1	236,7	236,7	236,7	236,7	231,35
5	1	1	0	262	261	263	262	258,16
6	1	-1	0	259	259	259	259	253,52
7	1	0	1	300,7	302,7	301,7	301,7	280,86
8	1	0	-1	226	225	227	226	237,52
9	1	0	0	256,3	257,3	255,3	256,3	265,62

Полученные концентраты были изучены на масс-спектрометрес индуктивно-связанной (ИСП –МС). По результатам обработки анализов, получены регрессионные уравнения для прогноза содержания некоторых ценных компонентов.

Полученное уравнение (4.1) для молибдена (Mo) в зависимости от времени воздействия УФ и расхода собирателя приведено ниже:

$$\beta_{Mo}=265,62+2,32\cdot t+21,67\cdot q+5,93\cdot t\cdot q+9,78\cdot t^2+6,43\cdot q^2, \quad (4.1)$$

где β_{Mo} – содержание молибдена, г/т; t – время воздействия УФ, мин;

q – расход собирателя, г/т.

На рисунке 4.7 показана графическая визуализация функции зависимости содержания Mo от основных параметров протекания технологического процесса.

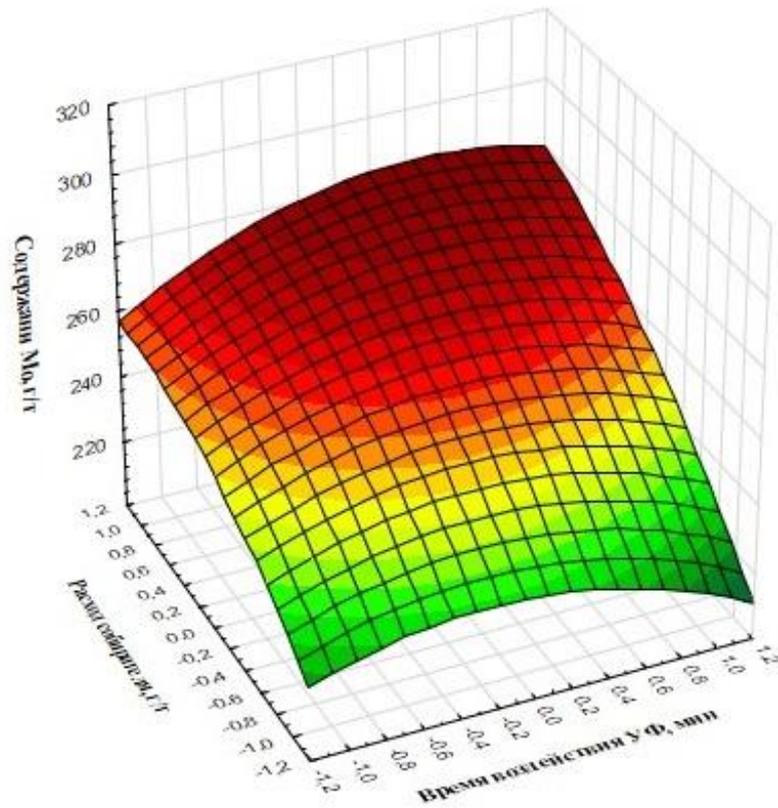


Рисунок 4.4 Зависимость содержания Мо в концентрате от параметров эксперимента

Аналогично обработали данные по остальным элементам, результаты представлены в таблице 4.3 и на рисунке 4.8 (на примере Pd).

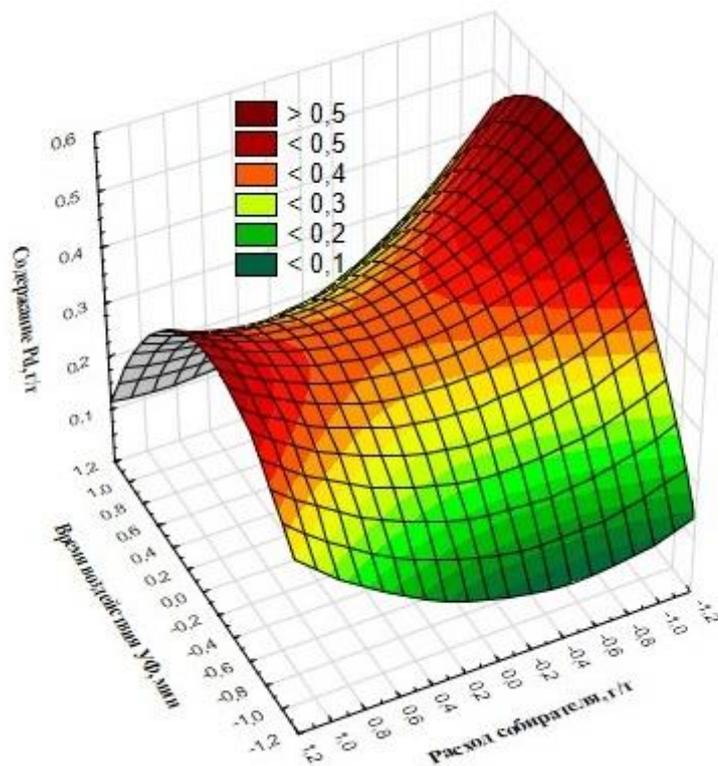


Рисунок 4.5 -Зависимость содержания Pd в концентрате от параметров эксперимента

Таблица 4.3- Объединенные результаты обработки концентратов сульфидной флотации

№	Элемент	Вид уравнения	Коэффициент корреляции
1	Pd	$\beta_{Pd} = 0,46 + 0,12 \cdot q - 2,05 \cdot t - 0,00031 \cdot q^2 + 0,17 \cdot t^2 - 0,004 \cdot q \cdot t$	0,996
2	Y	$\beta_Y = 5,37 + 1,81 \cdot q - 29,91 \cdot t - 0,0049 \cdot q^2 + 2,40 \cdot t^2 - 0,053 \cdot q \cdot t$	0,987
3	La	$\beta_{La} = 15,5 + 0,44 \cdot q - 7,61 \cdot t - 0,0011 \cdot q^2 + 0,82 \cdot t^2 - 0,019 \cdot q \cdot t$	0,989
4	Ce	$\beta_{Ce} = 24,40 + 1,79 \cdot q - 23,69 \cdot t - 0,0041 \cdot q^2 + 2,61 \cdot t^2 - 0,11 \cdot q \cdot t$	0,992
5	Nd	$\beta_{Nd} = 10,10 + 1,02 \cdot q - 12,94 \cdot t - 0,002 \cdot q^2 + 1,38 \cdot t^2 - 0,059 \cdot q \cdot t$	0,989
6	Sm	$\beta_{Sm} = 1,93 + 0,23 \cdot q - 3,02 \cdot t - 0,0005 \cdot q^2 + 0,308 \cdot t^2 - 0,012 \cdot q \cdot t$	0,997
7	Eu	$\beta_{Eu} = 0,45 + 0,043 \cdot q - 0,51 \cdot t - 7,87 \cdot q^2 + 0,054 \cdot t^2 - 0,003 \cdot q \cdot t$	0,993
8	Gd	$\beta_{Gd} = 1,99 + 0,35 \cdot q - 5,12 \cdot t - 0,0008 \cdot q^2 + 0,47 \cdot t^2 - 0,016 \cdot q \cdot t$	0,986
9	Er	$\beta_{Er} = 0,83 + 0,16 \cdot q - 2,72 \cdot t - 0,0004 \cdot q^2 + 0,21 \cdot t^2 - 0,003 \cdot q \cdot t$	0,997

Концентраты сульфидной флотации были изучены с помощью нейтронно-активационного анализа (реактор ВВР-М) с целью выявления содержания рения (Re).

Выведено регрессионное уравнение (4.2) для рения (Re) в зависимости от времени воздействия УФ и расхода собирателя:

$$\beta_{Re} = 14,69 + 0,1683 \cdot t + 1,1017 \cdot q - 0,3775 \cdot t \cdot q - 2,835 \cdot t^2 - 0,835 \cdot q^2, \quad (4.2)$$

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

Визуализация полученного уравнения представлена на рисунке 4.6.

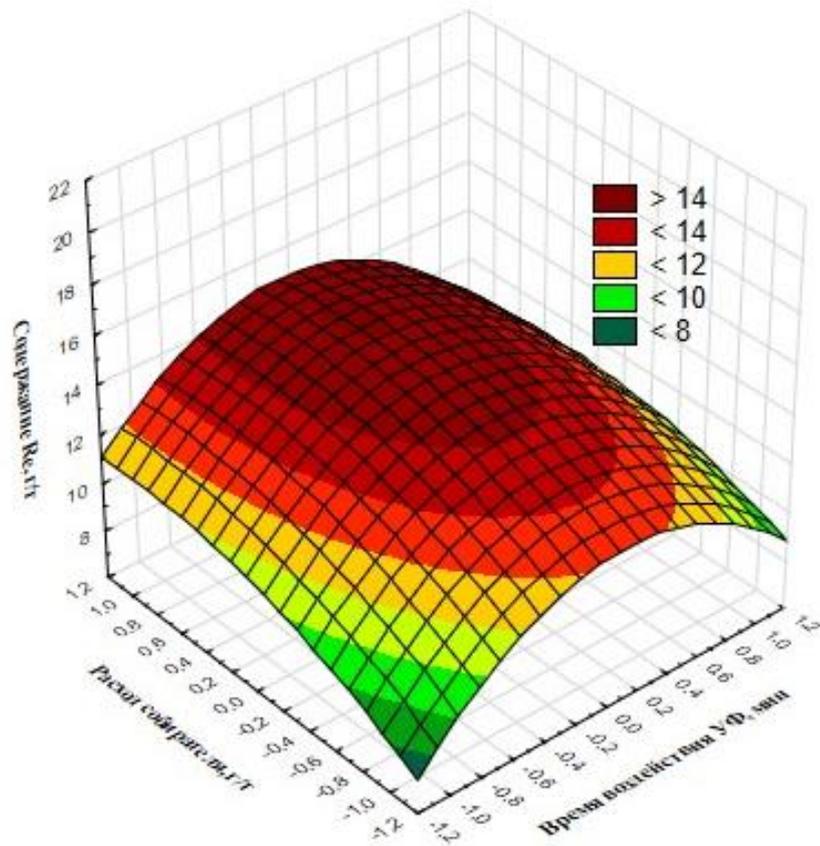


Рисунок 4.6-Зависимость содержания Re в концентрате от параметров эксперимента

В соответствии с полученными результатами установлено, что флотация с предварительной механохимоактивацией и обработкой ультрафиолетом позволяет увеличить извлечение ценных компонентов в концентрат с одновременным снижением потерь, повысить их содержания по сравнению с обычной сульфидной флотацией.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Произведен анализ и классификация основных физико-химических и энергетических воздействий на минеральное сырье различного состава и минеральные пульпы по результатам экспериментально-теоретических исследований, которые проводились в последнее время как в России, так и за рубежом. Анализ воздействий позволил обосновать выбор эффективных физико-химических воздействий на последовательных стадиях трансформации минерального сырья.

2. С помощью термодинамического моделирования в программе HSC Chemistry были спрогнозированы формы нахождения ценных компонентов,

свойства сложных гетерогенных, многоэлементных систем с учетом химических и фазовых превращений. Полученные с помощью моделирования результаты позволили выявить и обосновать область оптимальных условий протекания флотационного процесса извлечения стратегических металлов.

3. Разработан и обоснован комплексный подход к обогащению черносланцевого сырья (патент РФ № 2612162 от 02.03.2017 г.) с использованием фотолиза для модифицирования исходной структуры поверхности, изменения химического и фазового состава приповерхностного слоя на основе интерпретации результатов проведенных исследований и моделирования.

ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ

В настоящее время не имеется общепризнанных научно обоснованных кондиций на минимальные содержания потенциально ценных компонентов (включая рений, МПГ, ванадий, молибден, редкоземельные металлы и др.) в исходных горючих ископаемых (черные сланцы), обеспечивающих экономически эффективное производство их товарных соединений [108].

Но, изучив ряд месторождений черных сланцев, а также проанализировав полученные данные, можно сделать вывод, что содержание ценных компонентов в них выше кларков в земной коре.

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

5.1 Оценка минерально-сырьевой базы и запасов рения в мире

Общие мировые запасы рения, по оценкам USGS (2017 г.) составляют около 13 000 тонн, в том числе 3500 тонн в молибденовом сырье и 9500 т - в медном.

Таким образом, в практическом отношении важнейшими сырьевыми источниками получения первичного рения в промышленном масштабе являются молибденовые и медные сульфидные руды. Первичный рений сегодня производят в США, Чили, Казахстане, Перу, Армении, Китае и ряде других стран (таблица 5.1).

Таблица 5.1- Мировое производство и запасы рения [108]

Страна	Производство, кг		Запасы
	2016	2017	
США	8440	8500	390000
Армения	350	350	95000
Канада	-	-	32000
Чили	27000	27000	1300000
Китай	3000	3000	-
Казахстан	1000	1000	190000
Перу	-	-	45000
Польша	9000	9000	-
Россия	-	-	310000
Узбекистан	1000	1000	-
Другие страны	1800	1800	91000
Всего в мире	51600	52000	2500000

Более 20% рения является вторичным сырьем. При этом, Германия и Соединенные Штаты Америки являются ведущими производителями вторичного рения. Вторичное производство рения также активно развивается в Канаде, Эстонии, Японии и России. В 2014 году было подсчитано, что примерно 10 т рения было получено на основе переработки никелевого лома. В 2014 году рений, полученный из отработанных катализаторов, оценивался примерно в 16 тонн. Следует отметить, что полученный из катализаторов рений, как правило, не включается в общие данные о производстве данного элемента, поскольку зачастую он остается в каталитической промышленности [108].

Вторичный рений так же извлекается из отработанных катализаторов нефтеперерабатывающих заводов, отходов производства металлического рения, лома жаропрочных и специальных вольфрам-, молибден- и никельрениевых сплавов. Для извлечения рения из вторичного сырья применяются различные пиро- и гидрометаллургические методы, основными из которых являются окислительный обжиг, вакуумная плавка, хлорирование и фторирование, а также анодное растворение. Выбор той или иной технологической схемы получения рения в каждом отдельном случае определяется видом сырья, типом сплава и технологическими возможностями.

К наиболее дешевому и быстрому способу получения рения относится переработка деталей двигателя. Количество ренийсодержащих двигателей с

истекшим сроком службы, активно увеличивается, начиная с 2004 года. Оценка возможностей получения рения таким путем затруднительна; однако, по некоторым данным, в 2014 году переработка двигателей позволила получить около 6 тонн рения, что на 33% больше, чем в 2013 году.

Рынок рения представлен тремя видами продукции - перренат аммония (соль аммония и рениевой кислоты), рениевая кислота, металлическая пудра рения и металлические брикеты рения. При этом для каждого вида продукции характерны определенные виды потребления (таблица 5.2).

Таблица 5.2 - Направления потребления различных видов продукции рения [109]

Продукт	Типичное направление потребления
Перренат аммония	Производство рениевой кислоты и рения в металлической форме, производство катализаторов
Рениевая кислота	Производство катализаторов
Металлическая пудра рения	Производство суперсплавов, листов, фольги, полос и проволоки
Металлические брикеты рения	Производство суперсплавов

В течение последних 30 лет наиболее важной сферой применения рения остается производство жаропрочных сплавов и суперсплавов, на долю которой приходится 83,3% потребления рения. Так, например, в этой области рений используют при производстве лопастей и лопаток высокотемпературных турбин для авиационных двигателей, а также простых наземных турбин. Будучи очень прочным к воздействию высоких температур, данный металл продлевает срок службы двигателя и повышает его производительность и эффективность работы. Наибольшая часть оставшейся доли потребления рения (9,3%) приходится на производство катализаторов дегидрогенизации и крекинга нефти. Применение рениевых катализаторов позволяет увеличить производительность установок, повысить выход легких фракций бензина, снизить затраты на катализаторы путем замены большей части платины рением. Прочие области потребления рения, на которые приходятся около 7,4%, представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 - Области применения рения за исключением производства жаропрочных сплавов и катализаторов [22]

Область применения	Направления применения
Электроосветительная и электровакуумная техника	В условиях динамичной нагрузки, а также в ряде других отдельных случаев, при необходимости обеспечения долговечности работ электронных приборов и электроламп, вместо вольфрама используют рений, сплавы рения с вольфрамом или сплавы рения с молибденом и вольфрамом. Рений и сплавы с рением характеризуются следующими преимуществами: лучшие прочностные характеристики; более высокое электросопротивление; меньшая склонность к испарению в вакууме в присутствии следов влаги (сопротивление водородно-водяному циклу); сохранение пластичности в рекристаллизованном состоянии. Из рения и сплавов вольфрама с рением (до 30% Re) изготавливают нити накала, керны катодов и подогревателей, сетки радиоламп. В электронных приборах используют также сплав молибдена и рения (с содержанием 50%), сочетающий высокую прочность с пластичностью
Приборостроение	Рений и его сплавы, отличающиеся высокой твердостью и износостойкостью, применяют в производстве деталей различных приборов, например, опор для весов, осей геодезической аппаратуры, шарнирных опор, пружин и пр. Испытания работы плоских пружин из рения при температуре 800°C и многократных циклах нагрева подтвердили отсутствие остаточной деформации и сохранение начальной твердости.
Сплавы для термопар	В связи с тем, что рений дает возможность измерить температуру до отметки в 2600 °С, этот элемент сегодня нашел активное применение в атомных технологиях при производстве цельнотянутую трубку для тепловыделяющих элементов, которые могут работать даже в условиях гипервысокой температуры до 3000 °С.

Кроме выше перечисленных областей, рений применяется в ювелирном деле при покрытии изделий, авиационной промышленности, кораблестроении, а также медицине при изготовлении специализированного инструмента.

После распада СССР в России практически не осталось сырьевой базы первичного рения. На сегодняшний день в стране отсутствуют подготовленные к эксплуатации источники рения. Средние содержания рения в молибденитовых концентратах наиболее крупных молибденовых месторождений (таблица 5.4) существенно ниже установленных в молибденитах зарубежных «порфириновых» месторождений, из которых он извлекается (от 230-570 до 700-1200 г/т). В связи с этим месторождения молибдена в России пока не являются источниками получения рениевой продукции. Крупнейшее в стране Удоканское месторождение

медистых песчаников, в отличие от Жезказганского в Казахстане, значительно обеднено рением (0,1 г/т) и, в настоящее время, не рассматривается в качестве его потенциального источника. В настоящее время в России производят только вторичный рений на Кыштымском медеелектролитном заводе (КМЭЗ) ЗАО «Русская медная компания». Годовое производство оценивается разными источниками в объемах от 1,5 т до нескольких десятков кг.

Таблица 5.4- Содержание молибдена и рения в рудах и концентратах [108]

Месторождение	Запасы, млн т	Содержание Mo в руде, %	Содержание Re в концентрате, г/т
Сорское	256,6	0,058	50
Агасырское	310,5	0,050	38
Жирекен	74,7	0,10	80
Бугданское	609,8	0,073	Нет данных
Лобаш	203,7	0,069	Нет данных

В последнее время назрела острая необходимость формирования собственной минерально-сырьевой базы (МСБ) рения в России.

5.2 Оценка минерально-сырьевой базы и запасов металлов платиновой группы в мире

К металлам платиновой группы (МПГ) относят 6 элементов Ru – рутений, Rh – родий, Pd – палладий, Os – осмий, Ir – иридий, Pt – платина. Основными МПГ принято считать два металла – платину и палладий.

Масштабы сырьевой базы металлов платиновой группы (МПГ) Российской Федерации значительны, а высокое качество руд позволяет стране занимать вторую позицию в мире после ведущего продуцента - Южно-Африканской Республики, обладающей наиболее значимой сырьевой базой платиноидов в мире. В недрах нашей страны, по данным Государственного баланса запасов полезных ископаемых, заключено более 15 тыс. т платиноидов, при этом только промышленные запасы наиболее крупных эксплуатируемых и осваиваемых месторождений оцениваются в 4 тыс. т МПГ, что составляет пятую часть мировых запасов. Основные лидирующие страны по производству МПГ представлены в таблице 5.5.

Таблица 5.5- Мировое производство и запасы ΣМПГ (платина, палладий) [108]

Страна	Производство, кг		Запасы
	2016	2017	
США	16900	16900	900000
Канада	32600	31000	310000
Россия	102400	102000	3900000
ЮАР	209300	218000	6300000
Зимбабве	26900	27000	1200000
Другие страны	11500	12400	-
Всего в мире	401000	410000	6900000

Среднегодовые цены на иридий, палладий, родий и рутений выросли на 55%, 39%, 51% и 45%, соответственно, по сравнению с 2016 годом. Среднегодовая цена на платину была на 3% ниже, чем в 2017, вследствие снижения спроса на дизельные автомобили, в которых платина используется в катализаторах. Увеличение роста цен на палладий был обусловлен повышением спроса на бензиновые автомобили. Повышение цен на иридий и рутений произошло в результате роста промышленного производства.

В связи с введением более жестких норм на выбросы вредных веществ автомобилей в некоторых странах, спрос на палладий, платину и родий будет увеличиваться, так как они используются при производстве каталитических фильтров - нейтрализаторов.

Основные области применения металлов платиновой группы представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 - Области применения МПГ[22]

Область применения	Направления применения
<p>Автомобильные катализаторы (каталитические фильтры-нейтрализаторы).</p>	<p>Фильтры-нейтрализаторы на основе платины, палладия, родия или их сплавов позволяют максимально полно очистить выхлопные газы и снизить объем вредных выбросов в 1,5-2 раза. При этом они одновременно выполняют несколько функций: "дожигают" неотработанные в двигателе внутреннего сгорания углеводороды, конвертируют вредные и токсичные газовые выбросы (CO, NO_x, SO₂ и др.) в безвредные и/или нетоксичные вещества (углекислый газ - CO₂, молекулярный азот – N₂, кислород – O₂, воду – H₂O, серу и др.), а также задерживают твердые сажистые частицы. Окислительный нейтрализатор (каталитический конвертер) служит ключевым и самым дорогостоящим элементом общей конструкции фильтра. Именно в нем применяются МПГ, нанесенные в тонкодисперсном виде на керамическую пористую основу с сотовой структурой через промежуточный слой носителя с развитой удельной поверхностью.</p>
<p>Ювелирная промышленность</p>	<p>В ювелирной промышленности в больших объемах используют платину и палладий. Известно несколько десятков разновидностей сплавов на их основе. Наиболее часто из платины и палладия изготавливаются часы (Swatch, GrandeSonnerie и др.), украшения с бриллиантами, в т.ч.: кольца, серьги, ожерелья, колечки и другие. Из палладия изготавливают наградные медали Лондонского геологического общества им. Вильяма Волластона (в 1943 г. был награжден академик А.Е.Ферсман) и Американского электрохимического общества [Локерман, 1982]. Из платины выполнен высший орден полководцев нашей страны – Орден Победы.</p>
<p>Нефтепереработка и нефтехимия</p>	<p>Платинометалльные катализаторы эффективно используются практически на всех стадиях нефтепереработки и нефтесинтеза, но наибольшее применение они получили в крупнотоннажных процессах риформинга (платформинга), гидрогенизации, дегидрогенизации и изомеризации [Бутова, Зиндер, 1979].</p>
<p>Азотная промышленность</p>	<p>Основу современной азотной промышленности составляет процесс конверсии аммиака в окислы азота на платинометалльных катализаторах. Сочетание термической стойкости, прочности и высокой каталитической активности и селективности делает технологию получения азотных соединений с использованием МПГ безальтернативной на данный момент.</p>

Электроника, электротехника и энергетика	Из МПГ изготавливают термопары и электрические термометры сопротивления, которые эксплуатируют в экстремальных температурных и химических условиях. Металлы платиновой группы имеют существенные эксплуатационные преимущества при изготовлении высокоплавких предохранителей и пружинящих контактов. Кроме того, ожидают увеличение спроса на ЭПГ в связи с ростом выпуска микросборок и гибридных интегральных схем [Кендалл, 2005].
Стекольная промышленность	Сплавы на основе платины - незаменимый материал при изготовлении стеклоплавильных аппаратов и фильерных питателей, а также бушинговых систем (технологических комплексов) для производства различных типов стеклянных, базальтовых волокон и ровинга (жгутов), а также тиглей для варки монокристаллов, высококачественных оптических и специальных стекол. Платиноиды также входят в состав экологически чистых, без тяжелых загрязняющих металлов стеклоприпоев и глазурей [Пискулов, 2005]
Медицина и стоматология.	Сплавы на основе палладия служат неотъемлемой частью современной стоматологии. Он соответствует жестким требованиям по биосовместимости (биоинертности), отсутствию токсичности и аллергенных реакций, коррозионной стойкости и адгезии к керамике. Также из сплавов МПГ изготавливают иглы для введения ртутных препаратов, хирургические инструменты, которые, не окисляясь, могут стерилизоваться прямо в пламени спиртовой горелки (важно для полевых условий).
Лабораторная посуда и технические изделия.	Благодаря особым свойствам МПГ лабораторная посуда и технические изделия, выполненные из них, находят широкое применение в химической, атомной, оборонной и других промышленности, а также для выполнения лабораторно-аналитических исследований.
Финансовые инструменты	МПГ активно используются в качестве надежных и финансовых инструментов: в качестве валюты, для тезаврации, инвестирования и чеканки монет .

Россия обеспечивает более четверти мирового производства платиноидов. Сырьевая база металлов платиновой группы в России характеризуется высокой степенью неравномерности распределения на территории страны. Подавляющее количество запасов приурочено к сульфидным медно-никелевым месторождениям Красноярского края, а прогнозные ресурсы высокой степени достоверности учитываются только в малосульфидных собственно платиноидных рудах на территории Мурманской области. Мелкие россыпные объекты с попутной платиной разрабатываются также в Республике Саха (Якутия).

5.3 Укрупненная экономическая оценка переработки дикионемовых сланцев

Для многих ценных элементов минимальные содержания в рудном сырье, используемом для их извлечения (таблица 5.7), находятся в сравнительно широком диапазоне, и величины зависят от многих условий (например, комплексности сырья, расположения месторождения, изменения цен на мировом рынке и др.).

Таблица 5.7 - Минимальные содержания редких и других элементов в рудном сырье, используемом для их извлечения (г/т) [92]

Ценный элемент	Содержание	Ценный элемент	Содержание
Sc	100	Nd	700
Ga	20	Sm	120
Ge	10	Eu	50
Zr	≥3000	Gd	120
Nb	100	Tb	35
Mo/Re	1000/0,003	Dy	150
Hf	10-1000	Ho	35
Ta	30-300	Er	70
W	50700	Tm	17
La	700	Yb	90
Ce	1200	Lu	17
Pr	150	Au/Pt	(0,4-0,5)/(0,15-9)

Также нужно учитывать, что большинство ценных элементов в черных сланцах - это редкие рассеянные элементы, которые не имеют собственных месторождений минерального сырья и извлекаются обычно комплексно с несколькими элементами, набор которых, в основном, различен.

В таблице 5.8 сопоставлены данные из таблицы 5.7 и полученные в результате выполнения работы значения содержания ценных компонентов, а именно рения и МПГ, в исходной руде и концентратах флотации.

Таблица 5.8 – Сводная таблица показателей

Элемент	Данные из таблицы 5.7	Содержания в исходной руде (глава 2), г/т	Содержания в концентратах флотации (глава 3-4), г/т	Выход концентрата, %	Извлечение в концентрат флотации, %
Re	0,003	до 2,49	20,1	11,5	92,83
∑МПГ	4,5	до 6,13	15,11	36,65	90,34

Выполнены технико-экономические расчеты для обоснования возможности извлечения стратегических металлов (таблица 5.9), которые базируются на технических решениях, предложенных в диссертационной работе. Для выполнения

расчетов использовались данные предполагаемой обогатительной фабрики. Основным показателем, определяющим экономическую деятельность обогатительной фабрики, является себестоимость переработки 1 т исходной руды или себестоимость 1 т товарного концентрата.

В таблице 5.9 представлены основные показатели переработки диктионемовых сланцев.

Таблица 5.9 – Техничко-экономические показатели для рения и МПГ

Показатели	Ед.изм.	Рениевый концентрат	ΣМПГ концентрат
Производственная мощность по сырью	т/год	100 000	100 000
Продукция (в пересчете на металл)	т/год	0,23	0,55
Цена единицы продукции	руб./г	630	2800
Себестоимость единицы продукции	руб.	453,615	1543,1
Полная себестоимость	руб.	45361500	154310000
Товарная продукция	руб.	63000000	280000000
Прибыль	руб.	17638500	125690000
Налог с прибыли	руб.	3527700	25138000
Прибыль чистая	руб.	14110800	100552000
Рентабельность	%	31,11	65,16
Срок окупаемости	лет	3,21	1,53

Ожидаемые финансовые результаты будущей предполагаемой обогатительной фабрики имеют положительные значения: рентабельность – 31,11 % по рению и 65,16 % по ΣМПГ; срок окупаемости – 3 и 1,5 года соответственно; чистая прибыль предприятия составит по рению - 14 110 800 руб. и 100 552 000 руб. по ΣМПГ.

Научно-технические достижения в области обогащения руд чаще всего позволяют извлекать все, имеющие промышленное значение, компоненты, однако

это не всегда имеет экономическую эффективность. Для оценки эффективности переработки вывели уравнение 5.1:

$$\epsilon = \frac{\sum \beta_i \cdot \epsilon_i \cdot P_i}{\sum \beta_i \cdot P_i}, \quad (5.1)$$

где β_i – содержание i -го компонента в руде, г/т; ϵ_i – извлечение i -го компонента в концентрат, г/т; P_i – стоимость в концентрате, руб./т.

Подставив наши значения из таблицы 5.8 в уравнение 5.1 получим эффективность переработки дикионемовых сланцев.

$$\epsilon = \frac{2,49 \cdot 0,9283 \cdot 630 + 6,13 \cdot 0,9034 \cdot 2800}{2,49 \cdot 630 + 6,13 \cdot 2800} = 90,55 \%$$

На основании полученных результатов можно сделать вывод о возможности рентабельной переработки дикионемовых сланцев для извлечения стратегических металлов, небольшом сроке окупаемости и высокой эффективности переработки - 90,55 %.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Для проведения укрупненной экономической оценки предложенных в диссертационной работе решений исследованы области применения рения и МПГ, а так же сделана оценка минерально-сырьевой базы рения, МПГ и объема их производства как в Российской Федерации, так и в ведущих странах мира.

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная диссертационная работа посвящена разработке эффективных технологий обогащения и переработки черносланцевого сырья, позволяющих расширить базу редких и благородных металлов.

Основные научные и практические результаты диссертационной работы заключаются в следующем:

1. Проведен анализ современной научно-технической, нормативной и методической литературы в области обогащения нетрадиционного углеродистого сырья. Выявлено, что черносланцевые формации являются специфичным объектом оруднения, в котором выявлен широкий спектр стратегических металлов.

2. Изучены особенности вещественного, минералогического состава и физико-химических свойств диктионемовых сланцев. Проведенные исследования показали, что с точки зрения геохимии диктионемовые сланцы – особые образования с мощными геохимическими аномалиями Re, Mo, V, Ni, U, Pt, Pd, и других редких элементов.

3. Выведено уравнение кинетики измельчения, позволяющее прогнозировать прирост контрольного класса крупности от времени измельчения. Исследовано и проанализировано влияние химических добавок на стадии рудоподготовки, с целью эффективного извлечения стратегических металлов на стадиях последующего обогащения.

4. С помощью термодинамического моделирования в программе HSC Chemistry обоснована область оптимальных условий протекания флотационного процесса.

5. Экспериментально доказана эффективность комплексного воздействия механохимоактивации, в процессе рудоподготовки, и фотолиза, в процессе флотации, позволяющая повысить извлечение ценных компонентов из диктионемовых сланцев.

6. Проведена укрупненная экономическая оценка, рассчитаны основные технико-экономические показатели, выявлена потенциальная стоимость ожидаемых извлекаемых запасов рения и МПГ из диктионемовых сланцев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамов А.А.* Теоретические основы оптимизации селективной флотации сульфидных руд. М.: Недра, 1978, 280 с.
2. *Абрамов А.А.* Флотационные методы. 2008. 530 с.
3. *Авдохин В.М., Абрамов А.А.* Окисление сульфидных минералов в процессах обогащения. М.: Недра, 1989. - 230 с.
4. *Адушкин В.В., Андреев С.Н., Попель С.И.* Кавитационное выделение нано- и микромасштабных фракций из полиминеральных микрочастиц // Геология рудных месторождений. 2007. - Т. 49. — № 3. - С. 227-234.
5. *Александрова Т.Н., Александров А.В., Николаева Н. В., Ромашев А.О.* Переработка тяжелых нефтей и природных битумов с учетом их реологических свойств. - Санкт-Петербург - 2017 - 180 с.
6. *Александрова Т.Н., Ромашев А.О., Янсон У.М.* Исследование возможности извлечения редких элементов из черносланцевых пород.// Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал), Москва, №4 2015 г., с.124-128.
7. *Александрова Т.Н., Ромашев А.О., Павлова У.М.* Извлечение платиноидов из нетрадиционного платиносодержащего сырья.//Материалы Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы геологии и эксплуатации месторождений платиновых металлов (I научные чтения памяти проф. В.Г. Лазаренкова)», 25.05.16 г., Санкт- Петербург, Горный университет – СПб: Изд-во СПГУ 2016, с. 150-153.
8. *Александрова Т.Н., Павлова У.М.* Перспективные методы извлечения редких металлов из диктионемовых сланцев. //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.
9. *Александрова Т.Н., Янсон У.М.* Некоторые стратегические металлы в диктионемовых сланцах и перспектива их извлечения.// Горный информационно-

аналитический бюллетень (научно-технический журнал), Москва, №5 (специальный выпуск 19) 2015г., с.222-229.

10. *Альтгаузен М.Н.* Металлоносные чёрные сланцы венд-нижнепалеозойского возраста // Oil Shale-Горючие сланцы. Таллин, 1992, 9/3, С.194-207.

11. *Арбузов С.И., Ершов В.В., Рихванов Л.П.* и др. Редкие элементы в углях Кузнецкого бассейна. // Кемерово - 2000, 245 с.

12. *Аренс В.Ж., Лобанов Д.П., Фазлуллин М.И.* Комбинирование традиционных и физико-химических способов добычи и переработки рудоминерального сырья // Горный журнал. – 2011. – №4. – С.79-82

13. *Аренс В.Ж., Гридин О.М., Крейнин Е.В.* Физико-химическая геотехнология. – Москва: Горная книга, 2010. – 574 с

14. *Балахонова А.С.* Ренивое оруденение диктионемовых сланцев прибалтийского бассейна (Ленинградская область): дис. к. г.-м. наук: 25.00.11 - Санкт-Петербург, 2014. - с.38-41

15. *Бланк Т.В., Гольдберг Ю.А.* Механизмы протекания тока в омических контактах металл—полупроводник // Физика и техника полупроводников. — 2007.- Т. 41.-Вып. 11.-С. 1281-1308

16. *Борисов Л.В.* и др. Аналитическая химия рения. Москва. Наука. 1974

17. *Бочаров В.А.* Новые научные подходы к выбору композиций сульфгидрильных собирателей, механизму их действия и обоснованию условий селективной флотации сульфидных минералов / В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина, Д.А. Алексейчук. // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2013. №10. С. 59-66

18. *Бунин И. Ж.* Теоретические основы воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на процессы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперстных минеральных комплексов и извлечения благородных руд: дис. док.тех.наук: 25.00.13 / Бунин Игорь Жанович. - М. , 2009. - с.63 - 86.

19. *Буряк В.А., Михайлов Б.К., Цымбалюк Н.В.* Генезис, закономерное размещение и перспективы золото – и платиноносности черносланцевых толщ // Руды и металлы. 2002. № 6. С. 25–36.

20. *Буслаева Т.М.* Химия и технология платиновых металлов / Буслаева Т.М М.: 1999. -79 с.
21. *Варшал Р.М., Велюханова Т.К., Кощеева И.Я., Галузинская А.Х., Павлуцкая В.И., Софронова И.С.* Комплексообразование как причина концентрирования платиновых металлов углеродистым веществом пород и потерь этих металлов в аналитических операциях // Геология и генезис месторождений платиновых металлов / Под ред. Лаверова Н.П. и Дистлера В. В. М: Наука, 1994. С. 277.
22. *Венецкий С.И.* О редких и рассеянных. Рассказы о металлах. "Металлургия", 1980. - 96 с.
23. *Вялов В.И., Балахонова А.С. (ФГУП «ВСЕГЕИ»), М.И. Гамов, Ю.А. Попов, А.В. Наставкин (ЮФУ).* Минералого- геохимические особенности черных сланцев Прибалтики в связи с их комплексной металлоносностью // Руды и металлы. 2013. № 6. С. 14-18.
24. *Вялов В.И., Миронов Ю.Б., Неженский И.А.* «О металлоносности диктионемовых сланцев Прибалтийского бассейна» // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. М.: 2010. №5. С. 19-23.
25. *Глазунов Л.А.* О гидрофобизации минералов при флотации. Цв. металлургия. 1999. №8-9. С.21-24
26. *Глембоцкий В.А.* Основы физико-химии флотационных процессов. М.: Недра. 1980. 471 с.
27. *Голик В.И., Заалишвили В.Б., Полухин О.Н.* Механохимическое выщелачивание металлов//ГИАБ. – 2014. – №7. – С. 104-111
28. *Гурская Л.И.* Платинометальное оруденение черносланцевого типа и критерии его прогнозирования. Санкт-Петербург: Изд-во ВСЕГЕИ. 2000. С. 88-125.
29. *Додин В.В., Чернышев Н.М., Яцкевич Б.Ф.* Платинометальные месторождения России. Санкт-Петербург: Наука. 2000. С. 35-40, С.694-701.
30. *Додин Д.А., Чернышов Н. М. и др.* Платиноносные углеродсодержащие провинции России//Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тез. докл. междуна. симп. Петрозаводск,1998. С.114.

31. *Долгополов В.Ф., Петров Н.Н.* Благородные и редкие металлы в урановых рудах экзогенных месторождений Республики Казахстан // Актуальные проблемы урановой промышленности: сб. докл. II междунар. науч.-практ. конф. – Алматы, 2005. - с.144-150.
32. *Емельянов В.И., Сумбатов А.А.* Кристаллизационно-деформационная неустойчивость и образования упорядоченных структур при лазерной кристаллизации // Поверхность. Физика, химия, механика. — 1988. — № 7. -с. 122-131
33. *Жучков А.И., Курец В.И., Лобанова Г.П. и др.* Исследование разрушения кимберлитов электроимпульсным способом // Известия вузов. Горный журнал. 2004. - № 1. - С. 996-101.
34. *Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М.* Аналитическая химия металлов платиновой группы. М.: Едиториал УРСС, 2003. -стр. 22.
35. *Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Тубденова Б.Т.* К поиску режимов селективной флотации сульфидных руд на основе сочетания собирателей различных классов // ФТПРПИ. 2010. - №1. - 97-103.
36. *Кайтмазов Н.Г., Пыхтин Б.С., Фомичев В.Б. и др.* Вовлечение в переработку сырья техногенного происхождения // Цветные металлы. 2001. №6. -С. 41-24.
37. *Клер В. Р., Ненахова Ф. Я., Шпирт М. Я. и др.* Металлогения и геохимия угленосных и сланцесодержащих толщ СССР. Закономерности концентрации элементов и методы их изучения. М.: Наука, 1988. 256 с.
38. *Козлов А.П.* Современные методы минералого-технологических исследований – основа прогнозирования и разработки высокоэффективных технологий обогащения нетрадиционного минерального сырья.// Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья (Плаксинские чтения - 2012) материалы Международного совещания. РАН, - 2012. с. 16-18.
39. *Колесник В.Г., Басова Е.С., Урусова Е.В., Юлдашев Б.С.* Применение СВЧ-обработки при измельчении сульфидных золотосодержащих руд. // Цветные металлы. 2003, №2. - С. 16-19.

40. *Коровин С. С., Букин В. И., Федоров П. И. и др.* Редкие и рассеянные элементы / Под общ. ред. Коровина С. С. - Химия и технология. - М.: МИСИС, Т. 3, 2003. - 440 с.
41. *Кортаева И.Я., Бронникова Н.А.* Некоторые аспекты определения платины и платиноидов в черных сланцах. //Аналитика и контроль. 2001.Т.5. № 4 с.399-405
42. *Кривцов А.И.* Характеристика рудообразующих систем состояние проблемы //В кн. Основные проблемы рудообразования и металлогении. М, Наука. С.200-210.
43. *Кулебакин В.Г.* Применение механохимии в гидрометаллургических процессах. Новосибирск: Наука, 1988. - 272 с.
44. *Кулебакин В.Г., Жижжаев А.М., Ульянова О.А.* Теоретические и практические аспекты применения механической активации. // Сборник научных трудов. Институт химии и химической технологии СО РАН. -Красноярск, 2001. С. 111-117.
45. *Лавров Н.П., Дистлер В.В.* Потенциальные ресурсы месторождений платиновых металлов в контексте стратегических интересов России // Геология рудных месторождений. 2003. Т. 45. №4. С. 291-304.
46. *Лавров А.Ю.* Эффективность использования фотохимических и электрохимических процессов при извлечении золота из бедных руд и техногенного минерального сырья //Вестник Забайкальского горного колледжа имени М.И. Агошкова: Агошковские чтения.–Чита: ЗабГК, 2013. – № 6. – С. 22-25
47. *Лавров А.Ю.* Разработка физико-химических геотехнологий на основе комплексной активации минеральной среды и рабочих растворов//Вестник ЗабГУ. – 2015. – № 6. – С. 25-36
48. *Матвеева Т.Н., Иванова Т.А., Громова Н.К., Ланцова Л.Б.* Перспективность применения реагентов-комплексобразователей для эффективного извлечения ртутьсодержащих минералов из комплексных руд – Красноярск, 2006.
49. *Медведев А.С.* Выщелачивание и способы его интенсификации. М.: МИСиС, 2005, 240 с.
50. *Медведев А.С.* Состояние и перспективы развития редкометаллической промышленности России. В книге: Состояние и перспективы цветной металлургии

России, Украины и Казахстана. // Под ред. Карабасова Ю.С., Медведева А.С., М.: МИСиС, 2006, 400 с. (с. 315-348)

51. *Мельников М.Я., Иванов В.Л.* Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Учебное пособие – М.: Изд-во Московского университета, 2004. -125 с.

52. *Меретуков М.А.* Золото и природное углеродистое вещество. М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2007 . 112 с.

53. *Митрофанов С.И.* Селективная флотация. М.: Недра. 1967. 584 С

54. *Михайлов В.А.* Диктионемовые сланцы Прибалтийского бассейна – перспективный объект промышленного освоения на уран и другие полезные ископаемые / В.А.Михайлов, В.Я.Чернов, В.К.Кушнеренко // Мат. по геологии месторождений урана, редких и редкоземельных металлов // М.: ВИМС, 2006. – Вып. 149. – С. 92-98.

55. *Небера В.П.* О достижениях и новых направлениях развития горной науки в области физико-химической геотехнологии добычи урана//Горный журнал. – 2011. – №7. – С. 108-111

56. *Некрасов И. Я.* Экспериментальное изучение условий образования минералов редких и благородных металлов // Эксперимент в решении актуальных задач в геологии. М.: Наука. 1986. - С.348-386.

57. *Палант А.А.* Металлургия рения. М.: Наука, 2007. — 298 с.

58. Патент №2381073, 10.02.2010. Курков А.В., Пастухова И.В. Способ флотации руд редких металлов и олова // Патент RU № 2381073

59. Патент № 2493272, 20.09.2013. Школьник В.С., Жарменов А.А., Козлов В.А., Кузнецов А.Ю., Бриджен Н.Ж., Смирнов К.М. Способ переработки черносланцевых руд с извлечением редких металлов // Патент RU № 2493272

60. Патент №2455237,10.07.2012. Олейникова Г.А., Панова Е.Г, Вялов В.И., Кудряшов В.Л., Сербина М.Н., Фадин Я.Ю. Нанотехнологический способ извлечения рения из пород и руд черносланцевых формаций и продуктов их переработки //Патент RU № 2455237

61. Патент №2474683, 10.02.2013. Способ выщелачивания благородных металлов их техногенного сырья / Лавров А.Ю., Секисов А.Г., Резник Ю.Н., Конарева Т.Г., Трубачев А.И., Королев В.С.
62. Патент № 2461637, 20.09.2012 Способ переработки техногенного минерального сырья с извлечением промышленно ценных и/или токсичных компонентов / А.Г. Секисов, Ю.Н. Резник, А.Ю. Лавров, Ю.И. Рубцов, Т.Н. Александрова.
63. Патент №2576715, 10.03.2016. Способ повышения извлечения платиноидов из нетрадиционного платиносодержащего сырья / Т.Н. Александрова, А.О. Ромашев, У.М. Павлова.
64. Патент № 2612162 , 02.03.2017. Способ флотационного извлечения редких металлов /Т.Н. Александрова, А.О. Ромашев, Н.В. Николаева, У.М. Янсон.
65. *Петров Г.В.* Концентрирование платиновых металлов при переработке традиционного и нетрадиционного платинометалльного сырья. Санкт-Петербургский горный ин – т. /СПб, 2001. С.28
66. *Петров О.В.* Минерагенические особенности черносланцевых формаций / О.В. Петров, Н.Н. Соболев, А.М. Карпунин, С.В. Бузовкин, Ю.Б. Миронов, И.Н. Мозолева // Региональная геология и металлогения. – 2007. – № 32. – С. 126-134.
67. *Петрянов-Соколов И.В.* Популярная библиотека химических элементов. М.: Наука Кн.2, 3-е издание, 1983. – 573 с.
68. *Плаксин И.Н.* Металлургия благородных металлов. – Москва: Metallurgizdat, 1958
69. *Плаксин И.Н., Шафеев Р.Ш., Чантурия В.А.* Взаимосвязь энергетического строения кристаллов минералов с их флотационными свойствами // Тр. VIII Междунар. конгр. по обогащению полезн. ископаемых. Л.: Механобр. 1969. Т. 2. С.235-245.
70. *Полькин С.И.* Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов. Учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп.— М.: Недра, 1987.

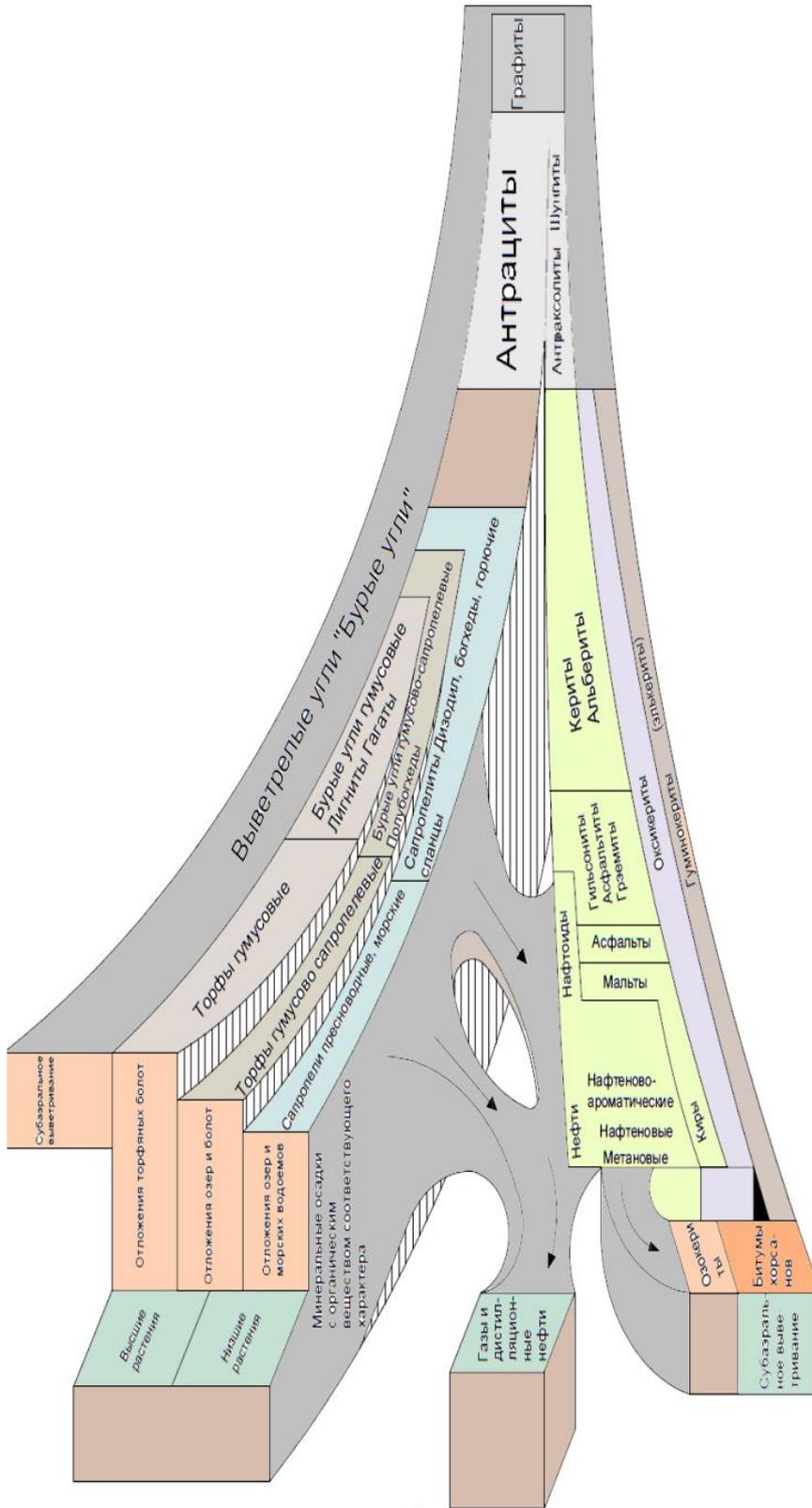
71. *Поплавко Е.М., Иванов В.В., Орехов В.С., Тархов Ю.А.* Особенности металлоносности горючих сланцев и некоторые предположения об их генезисе. М.: Геохимия. 1978. №9. С.1411- 1418.
72. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. - 392 с.
73. *Ребиндер П.А.* О природе трения твердых тел. М. 1971.С. 8–20
74. *Ромашев А.О., Янсон У.М.* Исследование возможности извлечения ценных компонентов из нетрадиционного черносланцевого сырья. // Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. Материалы 11 Международной научной школы молодых ученых и специалистов. 24-28 ноября 2014 г. - Москва: ИПКОН РАН, 2014, с.302-305
75. *Рубцов Ю.И.* Интенсификация технологий извлечения благородных металлов. – Улан-Удэ: БНУ СО РАН, 2004. – С. 33–45
76. *Румянцева С.А. и др.* Гранулометрические характеристики минеральных пульп и их изменение при обработке мощным ультразвуком. В кн.: Применение ультразвука в металлургии. М.: Металлургия, 1997. -С.84- 87
77. *Рязанцева М.В., Богачев В.И.* Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на электрофизические свойства и электродный потенциал пирита и арсенопирита // ФТПРПИ. 2009. №5. С.102-113.
78. *Секисов А.Г., Рубцов Ю.И., Лавров А.Ю.* Кучное и кучнокюветное выщелачивание золота с использованием фотоэлектроактивированных растворов//Золотодобывающая промышленность. – 2013. – № 1. – С. 18-26
79. Справочник по обогащению руд. В 3-х т. – М.: «Недра», 1974. – Т. 2, ч. 2. – 451 с
80. *Тимошенко Л.И. и др.* Новый реагент-интенсификатор для флотации руд цветных металлов // Материалы конгресса обогатителей стран СНГ. 2003. Т. I. - С.73-74.
81. *Трач Г.Н., Бескин С.М.* Ресурсный потенциал рения территории России // Разведка и охрана недр. М.: 2011, №6. С. 26-33.

82. *Трошкина И.Д., Шиляев А.В., Абдрахманов Т.Г. и др.* Рений в нетрадиционном сырье: распределение и возможность извлечения // Разведка и охрана недр. М.: 2011. С. 80-90.
83. *Трубецкой К.Н., Каплунов Д.Р., Рыльникова М.В.* Развитие ресурсосберегающих и ресурсовоспроизводящих геотехнологий комплексного освоения месторождений полезных ископаемых. – Москва: ИПКОН РАН, 2014. – С. 196
84. *Фаллер А. В.* Современное состояние мирового рынка металлов платиновой группы. Прогноз развития // Молодой ученый. — 2018. — №14. — С. 200- 205
85. *Чантурия В.А.* Исследование роли энергетического состояния минералов и окислительно-восстановительных свойств водной фазы в процессе флотации // Дисс. . докт. техн. наук. -М.: 1974.
86. *Чантурия В.А., Лунин В.Д.* Электрохимические методы интенсификации процесса флотации. М.: Наука, 1983. - 146 с.
87. *Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е.* Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: Изд. дом «Руда и металлы». 2008. 270 С.
88. *Чантурия В. А., Недосекина Т. В., Степанова В. В.* Экспериментально-аналитические методы изучения влияния реагентов-комплексобразователей на флотационные свойства платины // ФТГТРПИ. – 2008. – №3.
89. *Чантурия В.А., Недосекина Т.В., Матвеева Т.Н., Иванова Т.А.* Оптимизация реагентных режимов флотационного обогащения платиносодержащих медно-никелевых руд // Горный журнал. – 2005. - № 9-10. С. 69-73.
90. *Чантурия В.А, Козлов А.П.* Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья // Материалы Международной научной конференции. Красноярск, 2017. - с. 3-6.
91. *Шепелев И.И.* Повышение раскрытия минералов с использованием электрофизического метода воздействия на пульпу. // Минеральное сырье и природа.: Тез. докл. Новосибирск, 1988. - С. 115-116.
92. *Шпирт М.Я., Рашевский В.В.* Микроэлементы в горючих сланцах.- Москва: Кучково поле, 2010 -384с .

93. Физическая химия озона/под ред. В.В. Лунина. – М.: Изд-во МГУ, 1998 – 480 с
94. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимия черных сланцев. Л.: Наука, 1988. – 272 с.
95. Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Элементы -примеси в черных сланцах. Екатеринбург, 1994 - 304 с.
96. Aleksandrova T. N., Nikolaeva N. V., Pavlova U. M. New approaches to the beneficiation of overburden carbonaceous rocks // 16th International Multidisciplinary Scientific Geoconference, Sgem 2016: Science and Technologies in geology, exploration and mining, № 2, T , 2017. pp. 1121 - 1125.
97. Aleksandrova T. N., Nikolaeva N. V., Aleksandrov A. V., Pavlova U. M. Beneficiation of carbonaceous rocks// International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM, № 17, T 11, 2017. С 781 - 788.
98. Andrew L. M., Doug N. H. Mineral processing plant design, practice, and Control proceedings. Vol. 1 / B. Flintoff, J. Herbst // Models and simulators for selection sizing and design. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 2002
99. Arenc V.Zh., Lobanov D.P., Fazlullin M.I., Tolkunov B.L. Combining traditional and geotechnical methods in the integrated use of ores and minerals. – Metallurgist, 2010. – Т. 54. – №7-8. – P. 487-490
100. Avvakumov E., Senna M., Kosova N. Soft Mechanochemical Synthesis: a Basis of New Chemical Technologies, Boston / Dordrech London: Kluwer Acad. Publ. 2001. - 207 p
101. Balaz P., Dutcova E. Fine milling in applied mechanochemistry // Minerals Engineering. - 2009. - V. 22. - P. 681 - 694
102. Bulatovic S.M. Handbook of flotation reagent. - Elsevier Science & Technology Books, 2007. – 446 p
103. Chen F. Technical note bubble size measurement in flotation machines // F. Chen, C.O. Gomez, J.A. Finch // Minerals Engineering, 2001. №4. P. 427-432

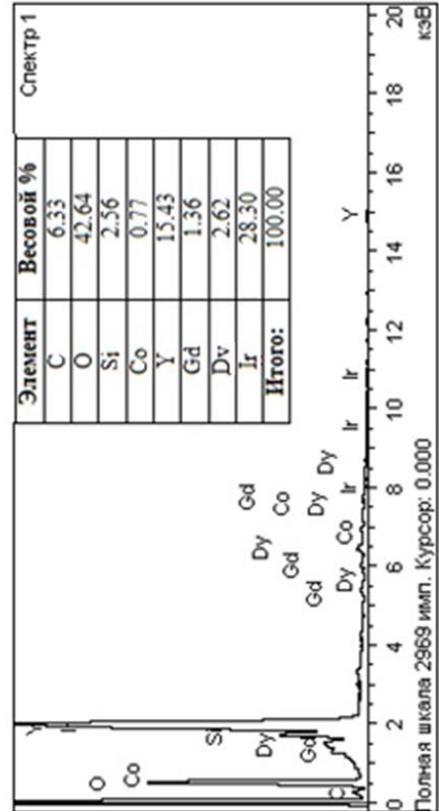
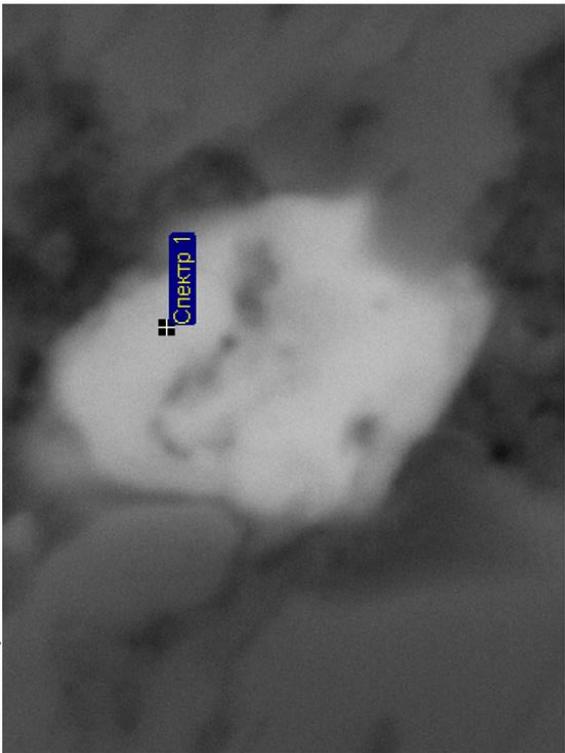
104. *Chen N., Covener R.M.* Ores in metals-rich shales of Southern China. – U.S. Geol. Surv., 1989, Circular 1037, p. 7
105. *Cytec.* Mining Chemicals. Handbook. – Meriden, Horton Printing Company, 2002. – 295 p
106. *Ishida H., Nuntadusit C., Kimoto H., Nakagawa T., Yamamoto T.* Cavitation bubble behavior near solid boundaries // Fourth International Symposium on Cavitation. 2001. 5 p
107. Patent 5,942,098. USA International Class C 25 B 001/00, C 25 C 001/20 Method of treatment of water and method and composition for recovery of precious metal / A. Sekissov, A. Paronyan, V. Kouzin, N. Labekyan. Filed 12.04.96
108. *Polyak, Désirée E.* 2014 Minerals Yearbook: Rhenium [Advanced release] / Désirée E. Polyak – U.S. Geological Survey, 2014
109. *Rhenium.* U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2017
110. *Sergent R., Thanstrom K.* Process for metal recovery and compositions useful therein. // US Pat. 4637865 (1987).
111. *Schrader R., Kutzer H., Hoffmann B.* Über die mechanische Aktivierung von Kaolinit // Tonind. Zeit. 1970. Bd. 94. S. 410–412
112. *Schnell, H.* Uranium from unconventional sources. Technical Meeting On Uranium from Unconventional Resources, 4–6 November. IAEA Headquarters, Vienna, Austria. 200.
113. *Somasundaran P., Wang D.* Solution Chemistry: Minerals and Reagents. Developments in Mineral Processing 17 Series Editor: B.A. Wills - Elsevier. 2006. 220 P.
114. *Wills B.A.* Mineral processing technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery / B.A. Wills, T. Napier-Munn. - Elsevier Science & Technology Books, 2006. – 444 p
115. *Yanson U.M.* Intensification of valuable components extraction from the unconventional black-shale raw materials // International University of Resources. Scientific Reports on Resource Issues, Freiberg, Volume 1, 2015, pp. 69-71

ПРИЛОЖЕНИЕ А

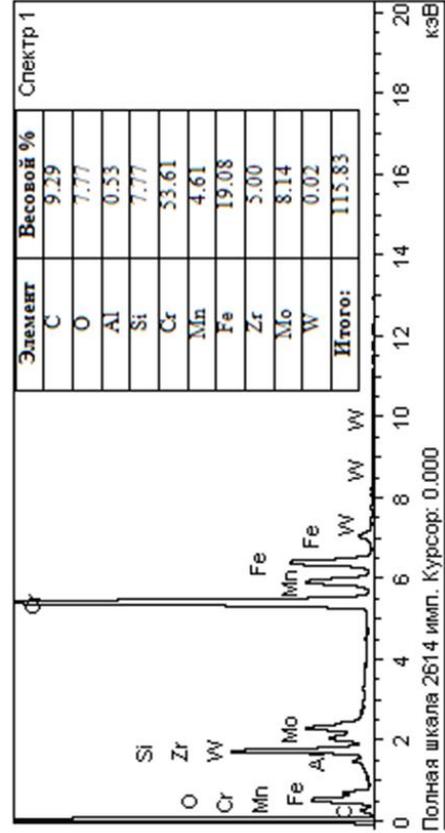
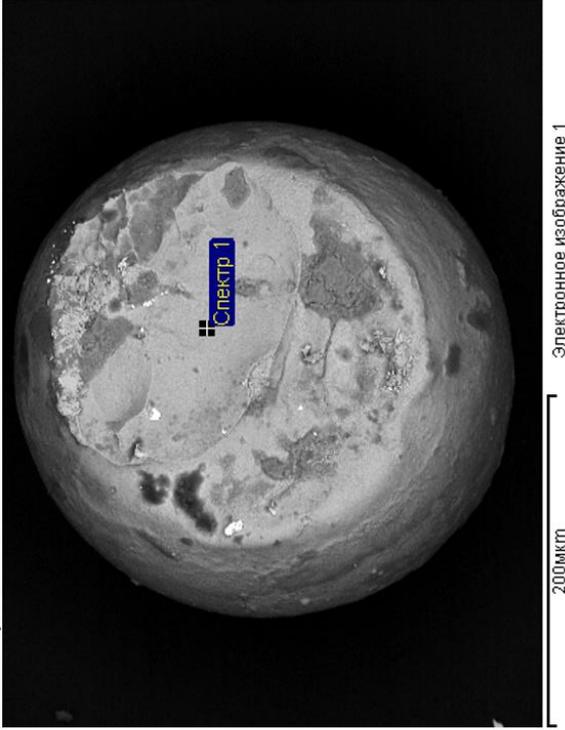


ПРИЛОЖЕНИЕ Б

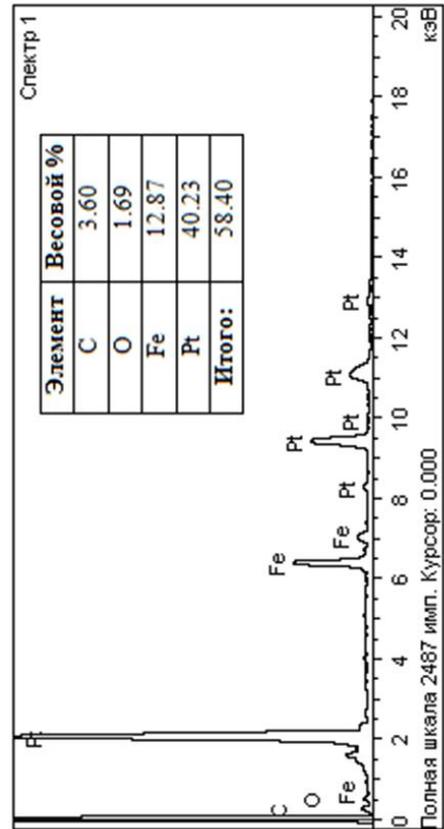
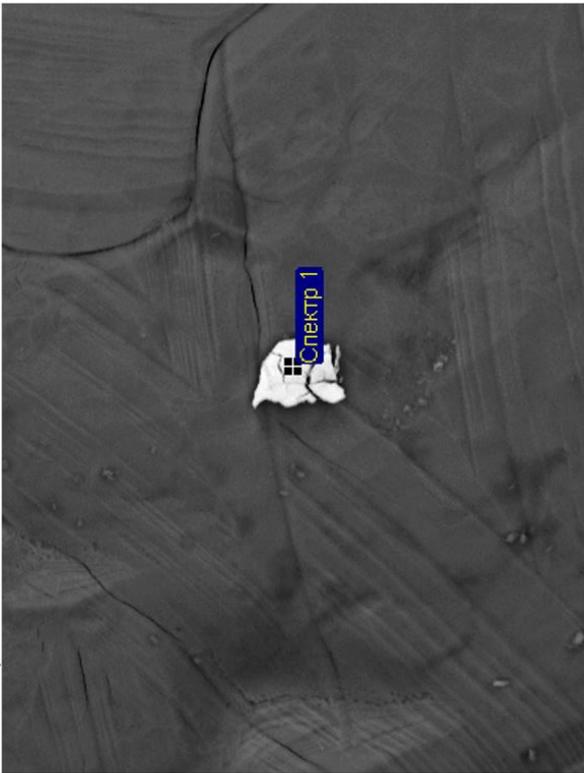
А)



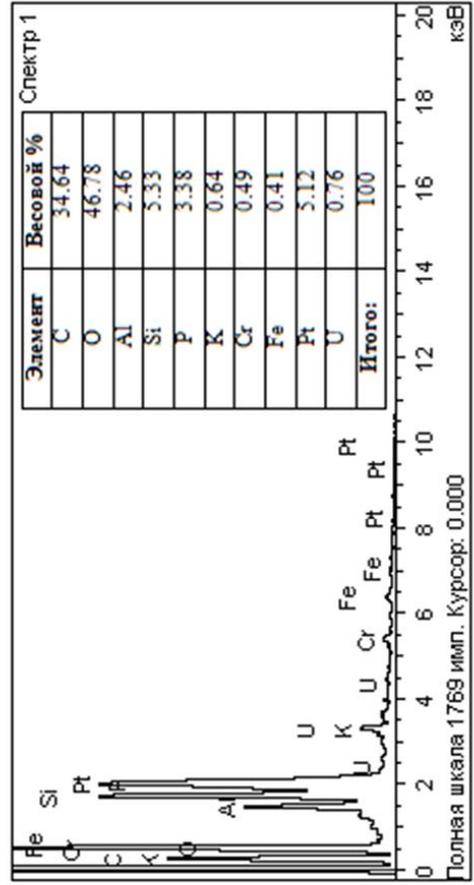
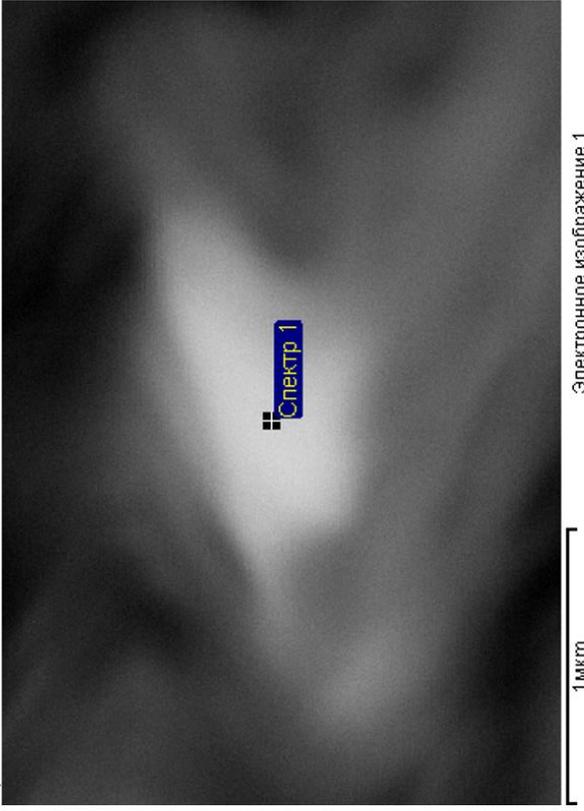
Б)



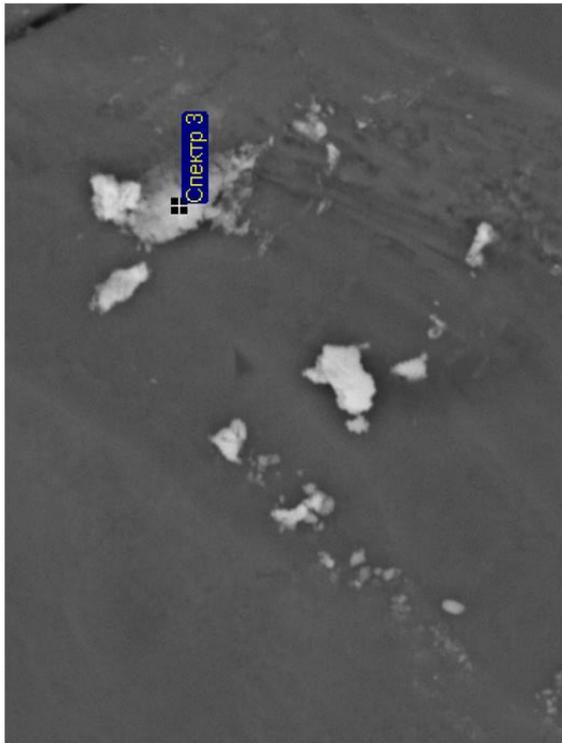
B)



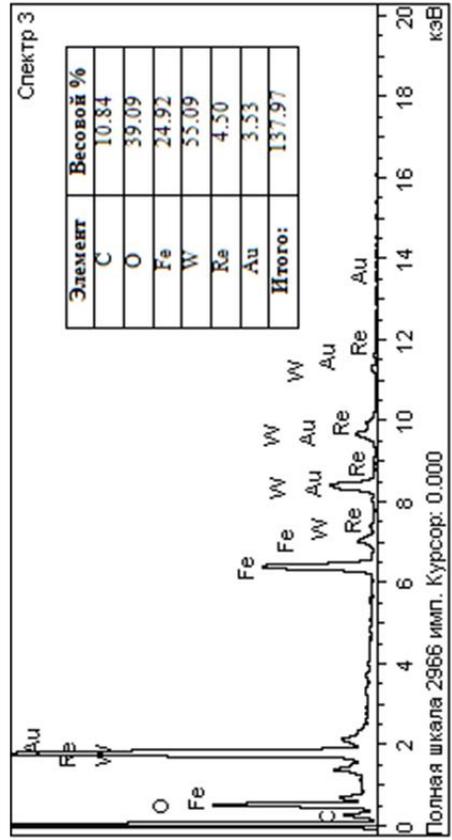
D)



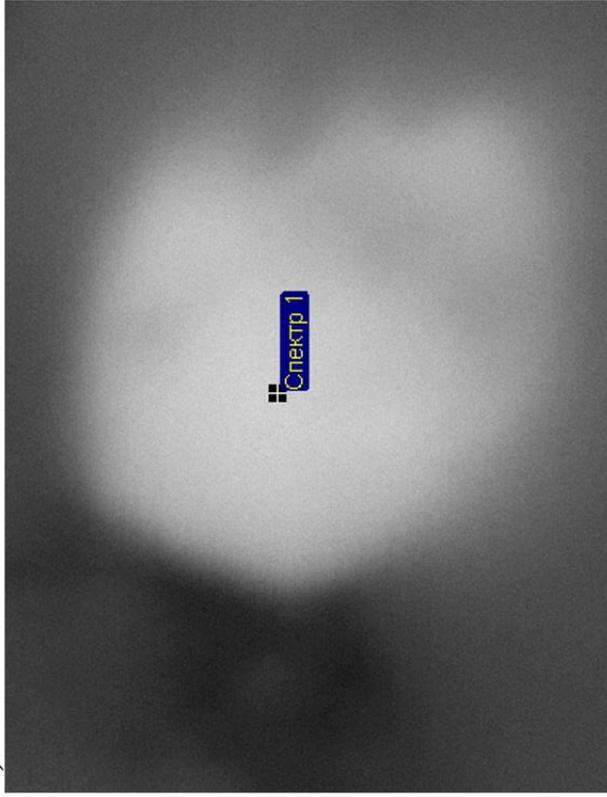
Д)



Электронное изображение 1



Е)



Электронное изображение 1

