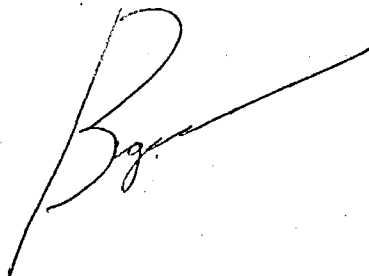


На правах рукописи



РАФИЕНКО ВЛАДИМИР АЛЕКСЕЕВИЧ

РАЗРАБОТКА И ОБОСНОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ
ПЕРЕРАБОТКИ ТРУДНООБОГАТИМЫХ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

Специальность 25.00.13 – "Обогащение полезных ископаемых"

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

5 ДЕК 2013



005541679

Москва 2013

Диссертация выполнена в ФГБОУ ВПО «Московский государственный горный университет» (МГГУ)

Научный руководитель

кандидат технических наук, доцент
Юшина Татьяна Ивановна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Морозов Валерий Валентинович,
заведующий кафедрой «Химия»
ФГБОУ ВПО «Московский государственный
горный университет»

кандидат технических наук, доцент
Муклакова Анастасия Николаевна,
доцент кафедры «Горное дело» ФГБОУ
ВПО «Московский государственный
открытый университет»

Ведущая организация

ФГУП Государственный институт горно-
химического сырья (ГИГХС)

Защита состоится "25" декабря 2013 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.128.08 при Московском государственном горном университете по адресу: 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, 6

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московского государственного горного университета

Автореферат разослан "25" ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор



Шек Валерий
Михайлович

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Перспективным направлением освоения шунгитового сырья является производство качественных концентратов, находящихся все большее применение в виде сорбентов, наполнителей при производстве резины и пигментов. При этом большая часть шунгитовых пород не отвечает необходимым требованиям к конечной продукции по химическому и минеральному составу.

Несмотря на перспективность применения шунгитовых добавок в химической и лакокрасочной промышленности, их промышленное производство сдерживается из-за отсутствия эффективной технологии получения шунгитовых продуктов с требуемой крупностью и химическим составом.

Решение задачи обогащения шунгитовых пород с получением высококачественной продукции для резиновой и лакокрасочной промышленности требует расширения знаний о минеральном и фракционном составе, структурно-текстурных особенностях сырья, выявления основных закономерностей дезинтеграции, вскрытия и извлечения примесей в подготовительных и обогатительных процессах.

Достижение поставленной цели возможно на основе применения современных методик исследования вещественного состава и строения шунгитовых пород, изучения процессов рудоподготовки и обогащения, в т.ч. исследования и применения современных процессов вибрационного грохочения, аэроклассификации, струйного измельчения и химического выщелачивания.

Целью работы является научное обоснование и выбор схемы и технологического режима обогащения шунгитовых пород с получением высококачественных концентратов для химической промышленности.

Идея работы. Комбинирование способов механического обогащения и химического выщелачивания для последовательного удаления алюмосиликатных, сульфидных и карбонатных примесей из шунгитовых продуктов оптимальной степени раскрытия.

Задачи исследований:

- разработка классификации и методики технологической оценки шунгитовых пород;
- исследование состава и строения алюмо-силикатно-натриево-карбонатных шунгитовых пород, обоснование и выбор комбинированной технологии их переработки с получением высококачественных шунгитовых концентратов;
- установление механизма и закономерностей окисления и выщелачивания сульфидных минералов из шунгитовых продуктов;
- разработка и опытно-промышленные испытания режима и схемы обогащения шунгитовых пород с получением высококачественных концентратов

Методы исследований. Рентгенометрический, термогравиметрический методы анализа руд, дифференциально-сканирующая калориметрия, дисперсионный

анализ продуктов измельчения, потенциометрические исследования, химический анализ продуктов обогащения и жидкой фазы, лабораторные и укрупненные технологические испытания процессов грохочения, струйного измельчения и химического выщелачивания, математическое планирование и обработка результатов экспериментов.

Научные положения, разработанные соискателем, и их новизна.

1. Теоретически обоснованы и разработаны технологическая классификация и методика технологической оценки шунгитовых пород на основе измерений массовых долей углеродистого вещества и примесей, представленных силикатами, алюмосиликатами, карбонатами, серой и железом, обеспечивающие выбор схем и способов управления качеством, комплексного обогащения шунгитовых пород и прогнозирование номенклатуры и качества товарной продукции.

2. Вскрыты особенности состава и строения алюмо-силикатно-натриево-карбонатных шунгитовых пород, заключающиеся в присутствии алюмосиликатных и карбонатных минералов в форме составной части брекчиевого цемента и в форме тонковкрапленных зерен кальцита и доломита в кремниво-углеродистой массе; сульфидных минералов – в форме средне- и тонковкрапленных зерен в кремниво-углеродистой массе. Обоснован выбор комбинированной технологии переработки шунгитовых пород с получением высококачественных шунгитовых концентратов, предусматривающей механическое удаление алюмосиликатных и части карбонатных минералов в операциях классификации, а тонковкрапленных сульфидных и карбонатных минералов – методом химического выщелачивания.

3. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена закономерность увеличения скорости окисления в 2,5–4 раза пирита, находящегося в омическом контакте с углеродистой матрицей шунгита, достигающей максимума в интервале pH от 3,5 до 4. Установлен механизм интенсификации окислительного выщелачивания сульфидных минералов из измельченных шунгитовых продуктов, заключающийся в уменьшении пассивации поверхности пирита продуктами окисления и анодном смещении потенциала на 0,07 - 0,1 В вследствие формирования смешанного потенциала пирита и углеродистой матрицы шунгита.

4. Разработаны технологический режим и схема обогащения шунгитовых пород, включающие операции дробления и грохочения, измельчения песковой фракции в струйных мельницах, а также операции удаления шламовых фракций и кислотного выщелачивания карбонатных и сульфидных минералов, обеспечивающие получение шунгитового товарного концентрата с заданной крупностью (-0,5 мм) и требуемым содержанием карбонатных и сульфидных минералов (не более 0,5%)

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов подтверждаются удовлетворительной сходимостью результатов измерений, воспроизводимостью зависимостей выходных параметров при варьировании условий экспериментов, достижением максимальной эффективности процессов в

экспериментально обоснованных интервалах варьирования рН среды, а также положительными результатами укрупненных технологических испытаний.

Научное значение работы заключается в определении особенностей состава, обосновании способов и установлении зависимостей и закономерностей обогащения шунгитовых пород с применением процессов обесшламливания и химического выщелачивания.

Практическое значение работы заключается в разработке эффективного технологического режима и схемы обогащения шунгитовых пород, обеспечивающей получение шунгитовых концентратов для производства сорбентов, лако-красочной и резиновой продукции.

Реализация результатов работы. Разработанные технологический режим и схемы переработки труднообогатимых шунгитовых пород включены в техническое задание на проект опытной обогатительной фабрики.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международном конгрессе обогатителей стран СНГ (Москва, МИСиС, 2007 - 2011), на научно-технич. конференции «Научеомкие химические технологии - 2013», МИТХТ им. М.В.Ломоносова (Москва, 2013); на V Уральском горнопромышленном форуме, (Екатеринбург, 2013); Научных симпозиумах «Неделя горняка» (2007 - 2011), научных семинарах кафедры ОПИ МГГУ (2010 - 2013).

Публикации. Основные положения диссертации опубликованы в 10 работах, из них 4 статьи – в журналах из перечня ВАК Минобрнауки России.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы из 128 наименований, содержит 30 рисунков и 18 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Задача повышения эффективности переработки труднообогатимых шунгитовых пород требует применения современных методов, предусматривающих комбинирование механических и гидрометаллургических способов обогащения. Перспективным направлением решения поставленной задачи является применение современных методов изучения сырья и исследования механизма извлечения из руд и концентратов примесей. Значительный вклад в развитие данного направления внесли: И.Н. Плаксин, И.А. Каковский, В.М. Авдохин, В.А.Чантурия, С.И. Ануфриева, Ю.К. Калинин, В.В. Морозов, Е.Г. Ожогина, Т.И. Юшина и другие российские ученые.

1. Технологическая классификация и методика технологической оценки и управления качеством шунгитовых пород

Существенные колебания содержания углеродистого вещества и примесей в шунгитовых породах значительно усложняют схему их переработки и требуют

применения способов и средств управления качеством рудной массы на основе специальной классификации пород по химическому составу и технологическим свойствам, учитывающим требования к конечной продукции и возможности применяемой обогатительной технологии.

Существующие технологические схемы предполагают только переработку богатых шунгитовых продуктов с содержанием углеродистого вещества от 25-45%. Как правило, более богатые по углеродистому компоненту шунгитовые породы направляются потребителю без обогащения, а породы с содержанием углеродистого вещества менее 25% находят применение лишь в строительной отрасли и также не требуют обогащения (табл.1).

Таблица 1

Предлагаемая технологическая классификация основных типов и групп шунгитовых пород по углеродистому веществу и химическому составу примесей

Типы	Название групп	Химический состав основных компонентов, %					Продукция
		C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	
Богатые по углероду							
I	Высокошунгитовые	65-98	10-20	0,1-0,5	0,1-0,5	0,5-1,0	Минеральная краска, удобрение, сорбент
II	Среднешунгитовые	45-65	15-40	0,5-1,0	0,1-1,0	0,5-1,0	Карбид кальция, удобрения
III	Шунгитовые	25-45	35-65	1,0-3,0	0,1-1,0	0,5-1,0	Наполнитель резин и красок
Бедные по углероду							
IV	Малошунгитистые	15-25	40-75	7,0-9,0	0,1-1,0	0,1-1,0	Строительные материалы
V	Бедношунгитистые:						
	-силикатные	0,5-15	70-95	1,0-5,0	0,1-0,5	0,1-1,0	Флюсы
	-алюмо-силикатные	0,5-15	30-45	10-20	0,5-3,0	1,0-3,0	Керамзит
	-силикатно-натриевые	0,5-15	30-60	10-15	5,0-30	0,1-0,5	Силикат натрия
	-алюмо-силикатно-карбонатные	0,5-15	30-60	10-20	1,0-5,0	15-25	Цемент
	-карбонатные	0,5-15	20-40	5-10	0,5-1,0	20-60	Хлористый кальций, известь

Из всего разнообразия каждая из вышеописанных шунгитовых и шунгитистых пород имеет специфические свойства, определяющие область применения, поэтому методологически их необходимо разделить на несколько типов и групп и определить при этом свойства и область применения.

Графическая интерпретация классификации может быть представлена в виде диаграммы C – Si – L (рис.1). Верхняя часть треугольника символизирует богатые шунгитовые породы, содержащие от 65 до 98% углеродистого вещества, а нижняя

часть треугольной диаграммы – это бедные шунгитистые породы с содержанием углеродистого вещества от 0,5 до 15%.

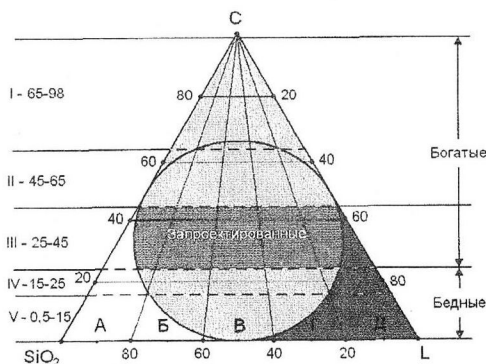


Рис. 1. Диаграмма технологической классификации шунгитовых пород с учётом химического состава

Бедные шунгитовые породы (рис.1) подразделяются на бедные силикатные породы (область А), алюмо-силикатные (Б), алюмо-силикатно-натриевые (В), алюмо-силикатно-карбонатные (Г), карбонатные (Д). Малошунгитистые и бедношунгитистые породы (правая сторона диаграммы, типы IV и V) характеризуются большим содержанием карбонатов и алюмосиликатов.

Часть диаграммы (слева внизу) соответствует шунгитистым породам с большим содержанием оксида кремния. Эти породы относятся к IV и V типам с содержанием углеродистого вещества от 0,5 до 15% и возможно даже до 25%, а содержание оксида кремния в этих породах составляет от 70 до 95%.

Использование продуктов с большим содержанием оксида кремния весьма перспективно в химической промышленности в качестве наполнителя резин и красок. Однако в большинстве случаев это невозможно, поскольку имеющиеся примеси (карбонаты, сульфиды, железо и т.д.) существенно снижают качество товарной продукции или удорожают производственный процесс.

На практике в шунгитовых породах редко присутствуют ярко выраженные разновидности (области вблизи вершин диаграммы). Кроме того, в процессе добычи и транспортирования идет непрерывное усреднение горной массы. Состав добываемых пород, как правило, ограничен окружностью, в которую входят шунгитовые породы II и III типы. К примеру, для Зажогинского месторождения, доля пород, состав которых ограничен окружностью на диаграмме составляет 75-80% всего объёма. Усредненные в ходе горных работ и транспортирования шунгитовые

породы содержат 25-45% углеродистого вещества. Эта область на диаграмме находится в средней по высоте части треугольника.

Для выбора схемы переработки и номенклатуры конечной продукции из шунгитовых пород предложена методика их технологической оценки. Суть методики состоит в предварительном химическом и минералогическом анализе блоков руд, подготовленных к добыче, расчете и анализе плановых суммарных показателей добываемой горной массы и используется при выборе схемы управления качеством. Эта же методика применяется при анализе массового потока шунгитовой породы, поступающей на обогатительную фабрику.

Поступившая партия шунгитовых пород перед переработкой анализируется на содержание углеродистого вещества (табл. 2). По процентному содержанию углеродистого вещества определяется тип пород: бедные (менее 25%), проектные (25-45%) или богатые (более 45%).

Далее в породах с богатым и проектным содержанием углеродистого вещества определяются массовые доли железа и серы. При массовой доле железа и серы в пределах требований к готовой продукции (0,3-0,5%) технологическая схема их переработки включает операции мелкого дробления и измельчения. В обратном случае необходимо применение процессов обогащения.

В бедных породах дополнительно проводится анализ на содержание SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , по содержанию которых с использованием диаграммы C-Si-L, определяется разновидность пород и область их применения (табл. 2). Бедношунгитистые руды после операции дробления представляют собой конечную товарную продукцию и выводятся из технологической схемы.

Проведение анализа на железо и серу для этих пород нецелесообразно, поскольку предполагаемые пути их применения не требовательны по сере.

Таблица 2.

Параметры оценки химического состава шунгитовых пород

Типы пород		Содерж. углерода, %	Анализируемый химический состав		
Класс	Подкласс		C	SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O	Fe, S
Богатые	Высоко- и средешунгитовые	Более 45	+	-	+
	Шунгитовые	25-45	+	-	+
Бедные	Малошунгитистые	15-25	+	+	-/+
	Бедношунгитистые, в т.ч.	0,5-15			
	-силикатные		+	+	-
	-алюмо-силикатные	0,5-15	+	+	-
	-силикатно-натриевые	0,5-15	+	+	-
	-алюмо-силикатно-карбонатные	0,5-15	+	+	-
-карбонатные	0,5-15	+	+	-	

2. Исследование особенностей минерального состава и строения алюмосиликатно-натриево-карбонатных шунгитовых пород

Для решения задачи получения высококачественной шунгитовой продукции были проведены минералогические исследования, задачей которых являлось определение форм присутствия загрязняющих примесей и выбор способов обогатительной переработки с получением высококачественных продуктов.

Основными текстурными разновидностями шунгитовых пород являются массивные, брекчиевые и слоистые, которые характеризуются несколько различающимся составом и содержат кремнезём различной крупности. В отдельных участках месторождения резко увеличиваются массовые доли глинистых минералов, сульфидных и окисленных минералов железа, карбонатов магния и кальция. Их суммарная массовая доля может достигать 40%.

Для установления различий в составе и свойствах основных типов пород были проведены исследования с применением метода термогравиметрии (ТГ/ТГ) и дифференциально-термического анализа (DTA/DSC) на установке STA-409 фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур от 20 до 1000°C со скоростью 10°/мин в тиглях из оксида алюминия без притока свежего воздуха.

Результаты исследований показали (рис. 2), что кривые ТГ у массивной и брекчированной пород сходны и характеризуются снижением при температуре 180-200°C и плавным возрастанием в интервале температур 200-250°C. Такая форма кривой характерна для пиритсодержащих пород и обусловлена первоначальным разложением серы сульфидных минералов и дальнейшим образованием окислов железа (более характерно выражено для массивных пород). При повышении температуры свыше 250°C кривая ТГ на обоих пробах медленно снижается, что обусловлено разложением углеродистого вещества.

Характер кривых ДТА в пробах существенно различен. В массивной шунгитовой породе кривая ДТА медленно возрастает, в то время как в брекчированной она падает, что обусловлено наличием в брекчиевых породах выраженной фазы брекчиевого цемента. На всех пробах при температуре 420-480°C отмечается снижение кривых ДТА (наиболее резкое для брекчиевых пород), что обусловлено разложением карбонатных минералов.

Структурные особенности фазового состава шунгитовых пород были также проанализированы с помощью рентгенометрической установки. Результаты исследований показали, что шунгитовые породы и продукты состоят в основном из кремниевую-углеродистой фазы, содержащей тонкодисперсную элементарную серу, средне- и тонковкрапленные зерна сульфидных минералов, кальцита и доломита, а также четко выраженных образований брекчиевого цемента, состоящего из алюмосиликатных и карбонатных минералов, содержащих окисленные минералы железа.

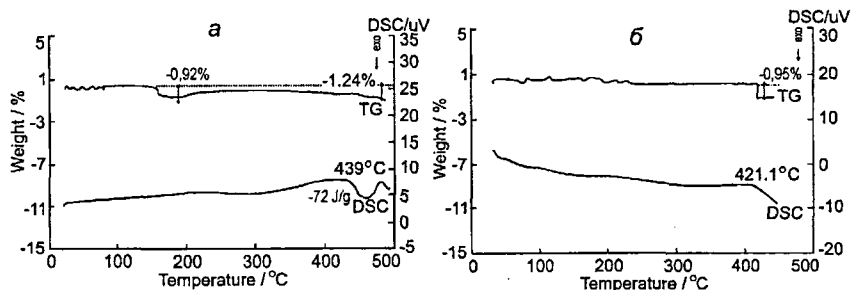


Рис. 2. Кривые термического (TG) и дифференциально-термического (DSC) анализа:
 а – массивной шунгитовой породы, б – брекчиевой шунгитовой породы

Результаты химического анализа показали, что массовая доля железа в целом по всем пробам меняется от 1 до 6,6%. Железосодержащие минералы представлены в виде магнетита, гидрогетита, пирита, силиката двухвалентного железа. Содержание общей серы колеблется от 0,66 до 4%. Доля элементарной серы составляет от 20 до 40 % от общей серы и сосредоточена преимущественно в углеродистом веществе. Максимальное содержание сульфидных минералов характерно для массивной шунгитовой породы, где относительная доля железа в форме пирита составляет 55%. В других разновидностях шунгитовых пород (брекчиевых и слоисто-выветренных) относительная доля пирита составляет менее 40%. Форма присутствия в них железа в форме гидрогетита и магнетита возрастает до 59%.

Для определения возможных путей повышения качества шунгитовых продуктов и концентратов был проведен химический анализ различных классов крупности усредненной пробы мелкодробленной шунгитовой породы. Анализ полученных результатов (табл. 3) показал, что фракция – 100 мкм характеризуется повышенной массовой долей серы, железа, магния, кальция.

Таблица 3

Содержание загрязняющих примесей в мелкодробленном шунгитовом продукте

Класс, мм	Выход, %	Масс. доля углеродистого в-ва, %	Массовая доля примесей, %				
			Fe	S	Ca	Mg	CO ₂
-5 - +1	45,8	36,7	2,05	2,78	0,78	0,35	1,45
-1 - +0,5	34,2	34,5	2,15	2,8	0,85	0,38	1,47
-0,5 - +0,1	10,2	33,4	2,34	2,9	0,88	0,4	1,56
-0.1 (шлам)	9,8	12,5	7,40	3,2	4,88	2,1	7,7
-5 - +0,1 (пески)	90,2	35,2	2,12	2,80	0,82	0,37	1,47
итого	100	29,3	2,64	2,84	1,22	0,54	2,08

Результаты проведенных расчетов показывают, что за счет удаления из шунгитовой породы класса -100 мкм возможно снижение массовых долей загрязняющих примесей в песковой фракции (класс -5 - +0,1) на 20-35%.

Микроскопические исследования показали, что при крупности измельчения -100 мкм более 95% сульфидной серы находится в раскрытой форме.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что эффективным путем повышения качества шунгитовых продуктов может быть применение процессов обесшламливания (например, операций аэро- или гидроклассификации), позволяющих удалить тонкодисперсные минеральные составляющие, что позволит улучшить состав и свойства продуктов и расширить сферу их применения.

3. Исследование процесса окислительного выщелачивания сульфидных минералов из измельченных шунгитовых пород

Минералогические и физико-химические исследования показали возможность вскрытия и удаления пирита и других сульфидных минералов при сочетании процессов тонкого измельчения и кислотного выщелачивания шунгитовых продуктов.

Механизм кислотного выщелачивания предполагает окисление элементарной серы и сульфидных минералов (пирита, халькопирита и др.) посредством кислорода воздуха в присутствии водной фазы.

Необходимо отметить, что равномерно распределенная в углеродистом веществе элементарная сера доступна для воздействия кислорода и воды в значительно меньшей степени, чем сульфидные минералы образования, имеющие среднюю вкрапленность около 10 мкм и часто сформированные в хорошо заметные самостоятельные образования размером до нескольких миллиметров.

Для установления общих закономерностей окисления серосодержащих минералов, в первую очередь пирита, и выбора наилучших условий для процесса окислительной десульфуризации шунгитовых продуктов был изучен механизм окисления пирита и определена интенсивность его протекания в различных условиях. Для решения поставленной задачи был применен метод электрохимических поляризационных кривых.

Поляризационные кривые снимались на электродах из пирита, выделенного из пиритных прожилок шунгитовых пород Зажогинского месторождения.

Полученные поляризационные кривые характеризуется наличием областей, в которых скорость анодной реакции определяется скоростью стадии переноса электрона (экспоненциальная зависимость i от φ при φ от -0,2 до 0,1 В, рис.3) и скоростью отвода продуктов реакции от поверхности (отклонение от экспоненциальной зависимости i от φ при φ более 0,1 В, рис.3).

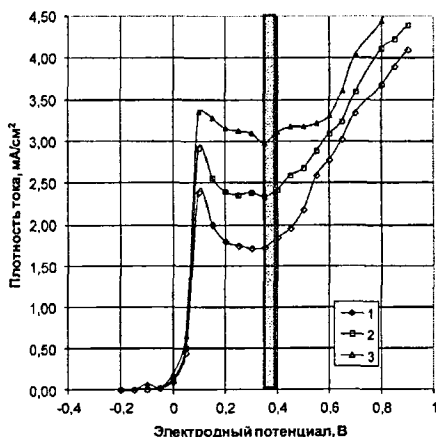


Рис.3. Поляризационные кривые пиритного электрода в растворах с различным значением pH среды: 1 – pH = 6,4; 2 - pH = 5,4; 3 - pH = 4,5;

□ - область потенциалов пиритного электрода, измеренных в водных вытяжках шунгитовых пород

Анализ поляризационных кривых показал, что окисление минерала происходит в условиях пассивации анодных процессов экранирующими поверхность нерастворимыми продуктами реакций окисления, наиболее вероятным из которых является гидроксид железа (+3). Именно образование нерастворимых соединений препятствует интенсивному окислению пирита, затрудняя перенос компонентов протекающей электрохимической реакции к границе раздела фаз.

Эффективным путем снижения интенсивности образования гидроксидных соединений на поверхности пирита является подкисление среды. Как видно из поляризационных кривых (рис.3), снижение pH среды вытяжек с 6,4 до 4,5 вызывает увеличение анодного тока с 1,75 до 3 мА/см².

Другим важным фактором, определяющим интенсивность и полноту процесса окисления, является степень измельчения шунгитовой породы. Изучение закономерностей окисления шунгитовых пород проводилось на пробе с содержанием углеродистого вещества 62,1%, содержанием кремнезёма – 28,6%, массовой долей серы 3,4%, в т.ч. массовой долей пиритной серы - 2,4%, других сульфидных минералов - 0,5%, элементарной серы - 0,5%. Исследования проводились на трёх пробах различной крупности: песковой фракции воздушного классификатора (крупность 40-70 мкм), песково-пылевой фракции операции циклонирования (крупность 10-40 мкм) и из пылевидной фракции из рукавных

фильтров (средняя крупность (0-10 мкм). Проба помещалась в реактор с мешалкой и подвергалась окислению посредством кислорода воздуха.

Результаты измерений показывают, что в ходе опыта происходит смещение рН жидкой фазы в кислую область (рис. 4,а), причем с уменьшением крупности фракции шунгита скорость окисления - закисления жидкой фазы существенно возрастает. Полученные результаты показывают необходимость проведения процесса окислительного выщелачивания пирита из шунгитовых продуктов при максимальной степени их измельчения, определяемой крупностью конечной продукции.

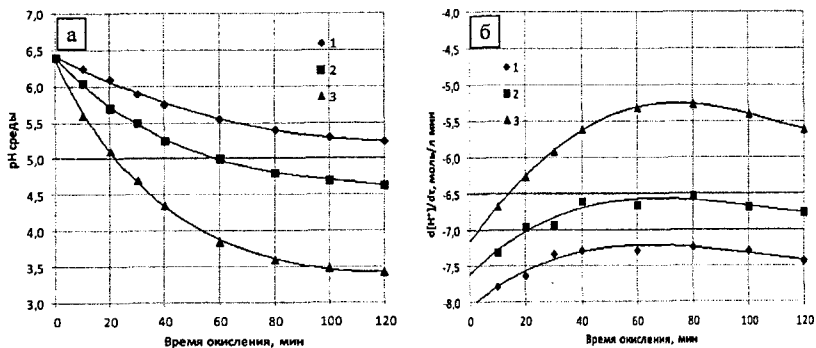


Рис. 4. Зависимости изменения рН (а) и скорости изменения рН (б) от времени окисления пробы: 1 – песковая фракция - измельченный продукт; 2 – песково-пылевая фракция (из циклонного осадителя); 3 - пылевидная фракция (из рукавного фильтра)

Анализа закономерностей изменения скорости окисления серосодержащих минералов был проведен по критерию скорости изменения концентрации водородных ионов ($d[H^+]/dt$). Использование этого критерия вместо критерия скорости перехода в раствор сульфоксидных ионов представляется нам вполне обоснованным ввиду высокого коэффициента корреляции (0,96) между этими параметрами и значительно более простым приборно-методическим обеспечением измерений рН среды. Кроме того, использование в качестве критерия $d[H^+]/dt$ может более эффективно вследствие учета глубины окисления ионов серы и железа, что не достигается при использовании в качестве критерия окисления скорости перехода в раствор серосодержащих ионов.

Анализ результатов опытов показал, что скорость окисления серосодержащих минералов с течением времени в начальный интервал времени возрастает (рис.4б).

Через 60-80 мин опыта скорость окисления стабилизируется и снижается. Снижение скорости окисления обусловлено накоплением продуктов реакции окисления.

Для подтверждения закономерности ускорения скорости окисления пирита при снижении pH среды были поставлены опыты по окислению шунгитовой песковой фракции (класс -100 мкм) кислородом воздуха в широком диапазоне начальных pH жидкой фазы, создаваемых добавками серной кислоты. Результаты опытов (рис.3а) показывают, что во всех экспериментах с течением времени в результате окисления пробы имеет место постепенное снижение pH жидкой фазы.

Представление обобщенных результатов опытов на графике в координатах pH – логарифм скорости образования водородных ионов показывает общую зависимость $d[H^+]/dt$ от кислотности среды, выражающуюся в увеличении скорости образования ионов водорода от $1,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л·мин до $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л·мин при снижении pH среды от 6,2 до 3,85 (рис.5). При аппроксимации результатов обобщающей степенной функцией 3-го порядка достигнуто значение коэффициента детерминированности 0,91, что указывает на наличие устойчивой закономерности увеличения скорости окисления пирита при повышении кислотности среды в исследованном интервале pH от 6,2 до 3,85.

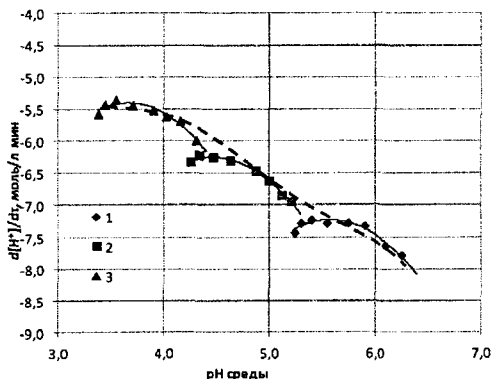


Рис.5. Зависимости скорости окисления от pH жидкой фазы суспензии при различных начальных значениях pH: 1 – 6,4; 2 – 5,3; 3- 4,4; пунктирная линия – аппроксимирующая кривая

Анализ результатов (табл.4) также показывает, что в области pH среды 3,5 - 4,0 достигается максимальная скорость окисления (скорость образования ионов водорода $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л·мин), что позволяет рекомендовать эту область pH для дальнейших исследований процесса выщелачивания с целью поиска наиболее эффективных режимов гидрохимического повышения качества шунгитовых концентратов.

Для установления причин высокой окисляемости пирита нами были проведены сравнительные исследования на пиритсодержащей пробе шунгитовой породы, измельченной до крупности – 100 мкм и на монофракции пирита, отобранной из того же месторождения и измельченной до крупности – 10 мкм. Количество и средняя крупность пирита (2,5 мкм) в обеих пробах были одинаковыми.

Как видно из табл. 4, окисление пробы чистого пирита эквивалентной крупности, взятого в эквивалентном количестве протекает со значительно меньшей скоростью. Так, сопоставление значений параметра $d[H^+]/dt$ при начальном $pH = 4$ позволяет сделать вывод, что скорость окисления пирита из зерен, находящихся в контакте с углеродистой матрицей шунгитовой породы, в 2,8 - 3 раза превышает скорость окисления пирита из монофракции пирита.

Таблица 4

Скорости подкисления среды $d[H^+]/dt$ при окислении пробы шунгита и пирита при различной щелочности среды

Продукт	pH	E, мВ	$d[H^+]/dt$, моль/л·мин
Шунгитовая порода, крупность -100 мкм	6	399	$3 \cdot 10^{-8}$
	5	427	$2,3 \cdot 10^{-7}$
	4,5	442	$8,5 \cdot 10^{-7}$
	4	465	$3,0 \cdot 10^{-6}$
	3,5	470	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Пиритная фракция, -10 мкм	6	301	$1,3 \cdot 10^{-9}$
	5	345	$8,3 \cdot 10^{-8}$
	4,5	375	$3,2 \cdot 10^{-7}$
	4	394	$9,6 \cdot 10^{-7}$
	3,5	430	$9,9 \cdot 10^{-7}$

Обосновать высокую скорость окисления пирита в шунгитовом веществе и интенсивный переход серы в раствор можно исходя из оценки характера влияния на электродный потенциал пирита потенциала углеродисто-силикатной массы шунгитовой породы. Как видно из табл. 4, в исследуемом интервале pH электродный потенциал шунгита существенно превышает электродный потенциал пирита (на 70-100 мВ). Зерна пирита, находящиеся в омическом контакте с углеродистым веществом шунгита, приобретают потенциал, являющийся смешанным потенциалом относительно потенциала пирита и углеродистого материала. В условиях омического контакта минералов с разными электродными потенциалами более электроотрицательный минерал (пирит) увеличивает скорость окисления, в то время как скорость окисления более электроположительного минерала (углеродистой матрицы) снижается.

Таким образом, в результате проведенных исследований обоснован механизм и экспериментально подтверждена закономерность увеличения в 2,5–4 раза скорости окисления пирита, находящегося в омическом контакте с углеродистой матрицей шунгита, достигающей максимума в интервале рН от 3,5 до 4. Установлен механизм интенсификации окислительного выщелачивания сульфидных минералов из измельченных шунгитовых продуктов, заключающийся в уменьшении пассивации поверхности пирита продуктами окисления при подкислении среды и анодном смещении потенциала на 0,07 - 0,1 В вследствие формирования смешанного потенциала пирита и углеродистого вещества шунгита.

4. Разработка схемы и технологического режима обогащения шунгитовых пород

При использовании шунгитовых продуктов в качестве наполнителя в резиновой промышленности необходим продукт крупностью от 20 до 75 мкм, а при производстве пигментов максимальный размер частиц не должен превышать 10 мкм. Массовая доля углеродистого вещества должна составлять от 25 до 45%, серы - не более 0,5%, железа – не более 0,6%, карбонатов – не более 1%.

Для выбора оптимального температурного режима процесса окисления сульфидных минералов и серы были проведены опыты по окислению пиритсодержащей шунгитовой пробы в водной среде в присутствии кислорода при различных температурах.

Результаты исследований показали, что при окислении пробы, подогретой до температуры 40 – 70°C, рН среды снижается в большей мере, чем при 25°C (табл. 5). Характерно, что при подогреве более 70°C наблюдается снижение интенсивности окислительных процессов, что может быть обусловлено снижением концентрации кислорода в жидкой фазе суспензии.

Таблица 5

Величины рН при окислении пробы шунгита и измельченного пирита при различной температуре (начальное рН = 4,4)

Продукт	T, °C	рН	E, мВ
Шунгитовая порода, крупность -100 мкм, крупность вкраплений пирита -10 мкм	25	3,4	459
	40	3,3	465
	60	3,25	455
	70	3,15	450
	80	3,2	414
Пиритная фракция, крупность -10 мкм	25	3,8	378
	40	3,7	387
	60	3,6	390
	70	3,5	385
	80	3,6	360

Оптимальным температурным режимом, согласно полученным данным, является подогрев реакционной смеси до 60 - 70 °С.

Дальнейшие исследования проводились на специализированном технологическом оборудовании и ставили задачу поиска рациональных технологических режимов десульфуризации шунгитовых продуктов с целью получения высококачественных концентратов.

Рекомендуемая технологическая схема (рис.6) включала подготовительные операции двухстадиального дробления (до крупности -10 мм), сушки и предварительной классификации (рассева), обесшламливания, струйного измельчения, многопродуктовой классификации, обеспыливания. При переработке шунгитовых пород с высокой массовой долей загрязняющих примесей применяется операция кислотного окислительного выщелачивания.

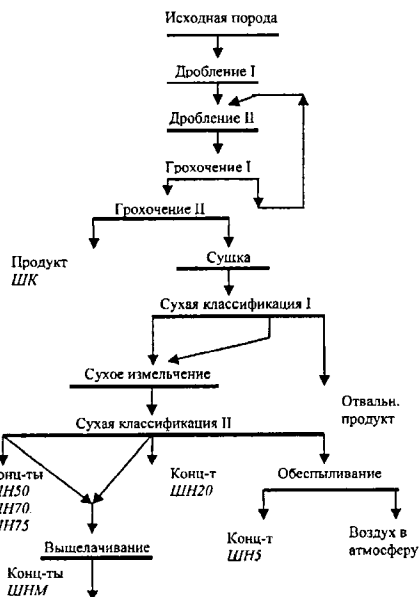


Рис. 6. Усовершенствованная технологическая схема производства шунгитовых продуктов

Альтернативный способ снижения массовой доли серы в шунгитовых продуктах предполагал кислотное выщелачивание серосодержащих соединений в среде, насыщенной кислородом, в присутствии сульфата железа. Суспензия шунгитовой крошки (тонкодробленного шунгита) первоначально насыщалась кислородом, а затем поступала в автоклав, в котором при интенсивном

перемешивании сульфидные минералы окислялись. При этом в жидкой фазе суспензии должны поддерживаться сильно окислительная среда и pH не более 3, для чего вводились серная кислота и железный купорос. Однако известная технология имела ограниченные возможности по снижению массовой доли серы в конечном продукте (до 0,8%).

В результате проведенных и представленных выше исследований была обоснована возможность прямого окисления измельченных шунгитовых продуктов кислородом воздуха при pH 3,5-4,0 без подачи железного купороса. Условием протекания интенсивного окисления и десульфуризации является весьма тонкое измельчение шунгитовой породы (до крупности 95% кл. -100 мкм), интенсивное насыщение пульпы кислородом воздуха и подогрев пульпы до температуры 50-70⁰С.

Укрупненная лабораторная установка для проведения технологических исследований включала бункер и дозатор измельченной шунгитовой породы 1,2, чан приготовления пульпы 3, чан – реактор 6 с системой подогрева пульпы 7 и компрессионной установкой для подачи воздуха 8, сгуститель 9 и фильтр-пресс 10 для разделения шунгитового концентрата и фильтрата (рис. 8). Слив и фильтрат имеют конечное значение pH около 3,5, и может использоваться повторно в качестве выщелачивающего агента.

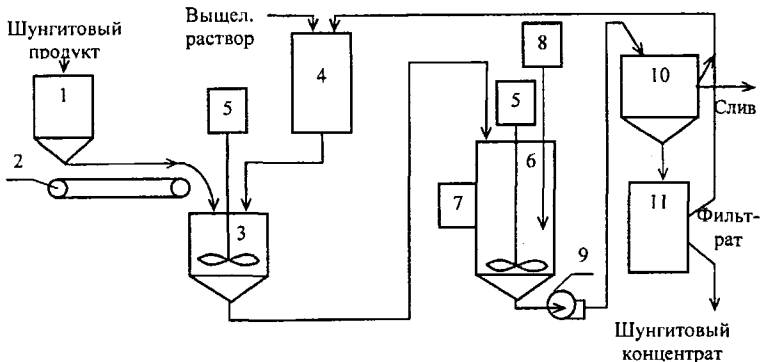


Рис.7. Схема установки для десульфуризации шунгитового продукта: 1 – бак исходного продукта; 2 - ленточный дозатор; 3 – бак приготовления пульпы; 4 – дозатор раствора серной кислоты; 5 – мешалка; 6 – чан – реактор; 7 – нагреватель; 8 – нагнетатель воздуха; 9 – перекачивающий насос; 10 – сгуститель, 11 - пресс-фильтр

Результаты проведенных технологических испытаний показали эффективность разработанной технологии и возможность получения высококачественного шунгитового концентрата, удовлетворяющего самым высоким требованиям по массовой доле серы и карбонатов (табл.6).

Таблица 6

Основные параметры и показатели процесса доводки шунгитового продукта с получением высококачественного шунгитового концентрата

№№	Параметр или показатель	При прежней технологии	При новой технологии
1	Содержание серы в породе	3,1	3,15
2	Крупность дробления-измельчения, мм	-2	-0,1
3	Расход кислоты, г/т	15	10
4	Расход железного купороса, г/т	50	-
5	pH среды	2,5	3,6
6	Продолжительность обработки, час	3,0-3,2	3,5-3,8
7	Массовая доля серы в концентрате, %	0,8	0,3
8	Массовая доля CO ₂ в концентрате, %	0,5	0,3

Разработанная технологическая схема и регламент технологии обогащения пород Загогинского месторождения рекомендованы для повышения качества и повышения стоимости шунгитового концентрата, предназначенного в качестве сорбентов, наполнителей в резинотехнических изделиях и пигментов.

Для снижения расхода свежей воды и серной кислоты разработана схема замкнутого водооборота, адаптированная к технологии мокрой очистки воздуха, поступающего с операции сушки шунгитового концентрата (рис.8).

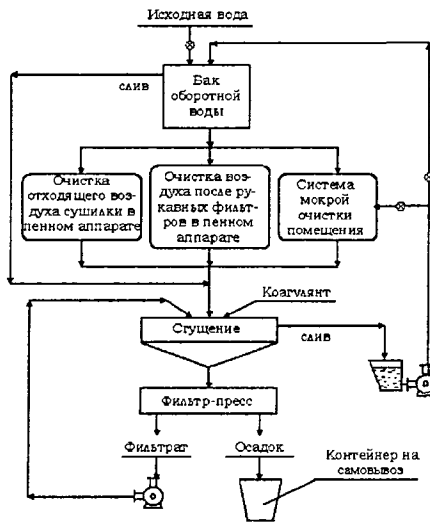


Рис. 8. Схема внутреннего замкнутого водооборота при обогащении шунгитовых пород

Собранные в пенном аппарате пыль и растворённые сернистые газы в виде водяной смеси поступают на внутренний замкнутый водооборот производственного комплекса. Эти оборотные воды характеризуются заметным закислением (до $\text{pH} = 3,5 - 4$), что позволяет использовать их в процессе кислотного выщелачивания и заметно снизить расход серной кислоты (табл.6).

Расчетный экономический эффект от внедрения рекомендованной технологии обогащения шунгитовых пород Зажогинского месторождения составляет более 15 млн. руб. в год.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе дано новое решение актуальной научной задачи разработки и обоснования комбинированной технологии комбинированной переработки труднообогатимых шунгитовых пород, позволяющей путем применения научно обоснованных технологических режимов и схем обесшламливания и выщелачивания получить высококачественные тонкодисперсные шунгитовые концентраты с требуемой массовой долей серы, железа и карбонатных минералов.

Основные результаты, полученные лично автором, заключаются в следующем:

1. Разработана методика технологической оценки шунгитовых пород на основе измерений массовых долей углеродистого вещества и примесей, представленных кремнеземом, алюмосиликатами, карбонатными минералами, свободной и сульфидной серой и минералами железа, обеспечивающая выбор рациональной номенклатуры и качества товарной продукции, а также методов комплексного обогащения и последующей переработки исходного сырья.

2. Теоретически обоснована и разработана технологическая классификация шунгитовых пород, предназначенная для выбора схем и режимов управления качеством, схем и режимов обогащения шунгитовых пород и выбора рациональной номенклатуры и качества товарной продукции.

3. Вскрыты особенности состава и строения алюмо-силикатно-натриево-карбонатных шунгитовых пород, заключающиеся в преимущественном присутствии алюмосиликатных и карбонатных минералов в форме составной части брекчиевого цемента, в форме средне- и тонковкрапленных зерен (до 1 мм) кальцита и доломита в углерод-силикатной массе; сульфидных минералов – преимущественно в форме средне- и тонковкрапленных зерен (до 1 мм) пирита в углерод-силикатной массе и прожилков в брекчиевом цементе.

4. Неравномерное по крупности распределение загрязняющих минералов алюмо-силикатно-натриево-карбонатных шунгитовых пород и преобладание пирита обосновывают выбор комбинированной технологии обогащения с получением

высококачественных шунгитовых концентратов, предусматривающей механическое удаление алюмосиликатных и части карбонатных минералов в процессах грохочения, измельчения и классификации, а тонковкрапленных сульфидных и карбонатных минералов – методом химического выщелачивания.

5. Теоретически обоснована и экспериментально установлена закономерность увеличения скорости окисления пирита, находящегося в омическом контакте с углеродистой матрицей шунгита при снижении pH от 6,5 до 3, достигающей максимума (в 2,5–4 раза относительно чистого пирита) в области pH 3,5 - 4.

6. Установлен механизм интенсификации окислительного выщелачивания пирита из измельченных шунгитовых продуктов, заключающийся в уменьшении в кислой среде пассивации поверхности минерала продуктами окисления и анодном смещении его потенциала на 0,07 - 0,1В в результате формирования смешанного коррозионного потенциала находящихся в омическом контакте пирита и углеродистой матрицы шунгита.

7. Разработаны технологический режим и схема обогащения шунгитовых пород, включающие операцию дробления и грохочения с использованием вибрационных грохотов, удаления шламовых фракций, измельчение песковой фракции в струйных мельницах и кислотное выщелачивание карбонатных и сульфидных минералов в интервале pH от 3,5 до 4 с получением шунгитового товарного концентрата заданной крупности и требуемым содержанием карбонатных и сульфидных минералов (не более 0,5%).

8. Разработаны схема и регламент замкнутого водооборота при обогащении шунгитовых пород, предполагающие проведение операции воздухоочистки с использованием пенных аппаратов, сопровождающейся подкислением оборотной воды до pH 3,5-4, что делает ее пригодной для использования в процессе выщелачивания шунгитовых продуктов.

Основные положения диссертационной работы опубликованы в следующих трудах:

1. Рафиенко В.А. К вопросу термического разложения сульфидов в шунгитовых породах // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2007. - №8. - С. 89-90.

2. Рафиенко В.А. О механизме выщелачивания сульфидов из шунгитовых пород // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2007. - №9. - С.38-48.

3. Юшина Т.И., Рафиенко В.А. Технология переработки шунгитовых пород с получением дисперсных шунгитовых концентратов высокого качества // Горный журнал. - 2013. -10. - С. 94-98.

4. Рафиенко В.А., Юшина Т.И. Разработка технологии переработки шунгитовых пород с получением дисперсных шунгитовых концентратов высокого качества // Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2013. - №10. - С. 102-110.

5. Рафиенко В.А., Юшина Т.И. Повышение качества шунгитовых концентратов с применением процесса кислотного выщелачивания // Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельные статьи (специальный выпуск) . - 2013. - №11. - 16с.

6. Рафиенко В.А. Технология переработки шунгитовых пород. М.: Геос. - 2008. - 214 с.

7. Рафиенко В.А., Ануфриева С.И. Углеродистые соединения: шунгитовые породы и особенности их промышленного использования. М.: Наука, 2008. – 71 с.

8. Рафиенко В.А., Ануфриева С.И. Новая классификация шунгитовых пород по химическому составу и технологическим свойствам. VI Конгресс обогатителей стран СНГ. М.: МИСиС, 2007. – С 119-122.

9. Рафиенко В.А. Разработка направлений комплексного использования шунгитовых пород // Инновационные технологии обогащения минерального и техногенного сырья: материалы научно-технической конференции V Уральского горнопромышленного форума, 1-3 октября 2013 г., Екатеринбург. Изд-во УГГУ, 2013. - С. 244-247

10. Рафиенко В.А. Разработка условий для удаления примесей из шунгитовых пород // IX Международная конференция «Новые идеи в науках о Земле», Москва, МГРИ-РГГРУ: - М.: МГРИ-РГГРУ, 2013. - т.3. - С.342-343.

Вклад автора в работы, выполненные в соавторстве, состоял в разработке методик исследований, организации и непосредственном участии в выполнении исследований, анализе и обобщении результатов, в разработке рекомендаций и промышленном внедрении.

Подписано в печать 21.11.2013. Формат 60×90/16. Бумага офсетная
1,0 п. л. Тираж 100 экз. Заказ № 2734



**ИЗДАТЕЛЬСТВО
МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО ГОРНОГО УНИВЕРСИТЕТА**

*Лицензия на издательскую деятельность ЛР № 062809
Код издательства 5X7(03)*

Отпечатано в типографии Издательства Московского государственного
горного университета

Лицензия на полиграфическую деятельность ПЛД № 53-305

**119991 Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 6; Издательство МГГУ;
тел. (499) 230-27-80; факс (495) 737-32-65**