

Код МРНТИ

И.К. Умарова, О.Г. Хайитов

Ташкентский государственный технический университет им. Ислама Каримова (г. Ташкент, Узбекистан)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Аннотация. Для изучения вещественного состава горючих сланцев проведены спектральный, химический и минералогический анализы. В качестве методов обогащения исходных сланцев приняты гравитационные, флотационные, пирометаллургические и гидрометаллургические. Результаты анализа гравитационного обогащения на концентрационном столе показывают, что извлечение сульфидов низкое. По результатам опытов флотации видно, что флотационным методом разделение органических компонентов в горючих сланцах не достигается. Пирометаллургические исследования проводились при конечных температурах 350°C, 550-600°C, 850-900°C с выдержкой времени 10-15 минут после окончания выделения жидкой фазы пиролиза. Результаты пирометаллургических исследований показывают, что максимальное извлечение изучаемых элементов достигается при выщелачивании золы.

Ключевые слова: сланец, месторождения, нефть, газ, органические компоненты, гравитация, флотация, пирометаллургия, гидрометаллургия, пирит.

Жангыш тактатастарды кешенді өңдеу кезінде сульфидті минералдарды алу мүмкіндігін зерттеу

Аңдатпа. Жангыш тактатастардың заттық құрамын зерттеу үшін спектрлік, химиялық және минералогиялық талдаулар жүргізілді. Бастапқы тактатастарды байыту әдістері ретінде гравитациялық, флотациялық, пирометаллургиялық және гидрометаллургиялық зерттеу әдістері қабылданды. Концентрациялық үстелдегі гравитациялық байытуды талдау нәтижелері сульфидтердің шығарылуының төмен екенін көрсетеді. Флотация тәжірибелерінің нәтижелері бойынша флотация әдісімен жангыш тактатастарда органикалық компоненттерді бөлу байқалмағаны байқалады. Пирометаллургиялық зерттеулер пиролиздің сұйық фазасын бөлу аяқталғаннан кейін 350°C, 550-600°C, 850-900°C соңғы температураларда 10-15 минут уақыт ұстамдылығымен жүргізілді. Пирометаллургиялық зерттеулердің нәтижелері зерттелетін элементтердің максималды шығарылуына күлді шаймалау арқылы қол жеткізілетіндігін көрсетеді.

Түйінді сөздер: шифер, кен орындары, мұнай, газ, органикалық компоненттер, ауырлық, флотация, пирометаллургия, гидрометаллургия, пирит.

Investigation of the possibility of extraction of sulfide minerals in the complex processing of oil shales

Abstract. Spectral, chemical and mineralogical analyzes were carried out to study the material composition of oil shale. Gravity, flotation, pyrometallurgical and hydrometallurgical research methods are adopted as methods of enrichment of the initial shale. The results of the concentration table gravity analyzes show that the recovery of sulfides is low. According to the results of flotation experiments, it can be seen that the separation of organic components in oil shale is not observed by the flotation method. Pyrometallurgical studies were carried out at final temperatures of 350 °C, 550-600 °C, 850-900 °C with a time delay of 10-15 minutes after the end of the separation of the liquid phase of pyrolysis. The results of pyrometallurgical studies show that the maximum extraction of the studied elements is achieved with ash leaching.

Key words: oil shale, deposits, oil, gas, organic components, gravity, flotation, pyrometallurgy, hydrometallurgy, pyrite.

Введение

Нефть и природный газ в настоящее время являются основными видами сырья для энергетики и химической промышленности. Вместе с тем, постоянный рост энергопотребления, увеличение цен на энергоресурсы, истощение традиционных нефтяных и газовых запасов, высокие инвестиционные затраты на создание инфраструктуры на вводимых в эксплуатацию месторождениях и увеличение расходов на транспортировку требуют расширения сырьевой базы и совершенствования технологий переработки. Поэтому, наряду с разработками в области энерго- и ресурсосберегающих технологий, все большее внимание уделяется поиску новых источников углеводородного сырья и его переработке^{1, 2} [1]. С этой точки зрения большую ценность представляют твердые горючие ископаемые (ТГИ), в первую очередь, уголь и горючие сланцы. Горючие сланцы являются одним из перспективных видов органического сырья, которые могут в значительной степени компенсировать, а в будущем и заменить нефтепродукты и газ. В отличие от других видов ТГИ, горючие сланцы содержат значительное количество водорода в органическом веществе. Возможность получения из горючих сланцев жидких и газообразных

Таблица 1

Результаты химического анализа горючего сланца Байсунского месторождения

Кесте 1

Байсын кен орнының жангыш тактатасын химиялық талдау нәтижелері

Table 1

Results of chemical analysis of the oil shale of the Baysun deposit

Элементы	Содержание, %	Элементы	Содержание, %
SiO ₂	27,53	K ₂ O	1,4
Fe ₂ O ₃	4	P ₂ O ₅	1,23
FeO	1,98	S _{общ}	3,32
TiO ₂	0,29	ППП	42,26
MnO	0,075	Сумма	99,71
Al ₂ O ₃	8,04	CO ₂	3,74
CaO	8,12	SO ₃	2,16
MgO	1,2	H ₂ O	3,7
Na ₂ O	0,26		

¹Попов В.С., Борминский С.И., Макейчева Н.А. и др. Разработка комплексной безотходной технологии переработки эоценовых горючих сланцев Южного и Западного Узбекистана. – Ташкент, 2007. – 232 с.

²Разработка и использование горючих сланцев. // Труды 1 симпозиума ООН по разработке и использованию запасов горючих сланцев. – Таллин, 2000. – Вып. 59. – 390 с.

Таблица 2
Результаты химического анализа горючего сланца
Актауского месторождения

Кесте 2
Ақтау кен орнының жанғыш тақтасын
химиялық талдау нәтижелері

Table 2
Results of chemical analysis of the Aktau
oil shale deposit

Элементы	Содержание, %	Элементы	Содержание, %
SiO_2	43,6	K_2O	1,27
Fe_2O_3	3,15	P_2O_5	0,8
FeO	2,52	$S_{общ}$	2,72
TiO_2	0,69	ППП	24,56
MnO	0,035	Сумма	99,435
Al_2O_3	12,45	CO_2	0,66
CaO	2,8	SO_3	0,7
MgO	4,5	H_2O	5
Na_2O	0,34		

углеводородов, близких по составу и свойствам к нефтепродуктам и природному газу, позволяет рассматривать их как важные стратегические ресурсы.

Горючие сланцы являются многокомпонентным сырьем, состоящим как из органического вещества (керогена), так и из неорганической части, представленной в основном силикатными минералами и сульфидами [2].

Целью проведенных исследований является разработка экономически эффективных и экологически безвредных технологических процессов выделения сульфидных минералов при комплексной переработке горючих сланцев на основе изучения поведения составляющих горючих сланцев в условиях гравитационных, флотационных, пирометаллургических и гидрометаллургических исследований³.

Объектом исследования служили горючие сланцы Байсунского (Сурхандарьинская область) и Актауского месторождений (Навоийская область).

Методика исследования

Пробы представляют собой послойный пластинчатый шайбообразный достаточно твердый материал. Представленный сланец черно-серого цвета, тонкозернистый, легкоизмельчаемый материал типичной сланцевой текстуры. Материалы для проведения исследования измельчались до $-0,315+0,0$ мм и $-0,5+0,0$ мм.

Для изучения вещественного состава горючих сланцев проведены спектральный, химический и минералогический анализы. Результаты химического анализа исследуемой пробы руды, выполненного в химической лаборатории ГП «НИИМР», приведены в табл. 1-2.

В результате минералогического анализа выявлено, что в пробах присутствуют рудные минералы:

пирит, мельниковит-пирит, пиролюзит, арсенопирит, гидроксиды железа.

В качестве методов обогащения исходных сланцев использовались гравитационные, флотационные, пирометаллургические и гидрометаллургические⁴ [3, 4].

Гравитационное обогащение сланца проводилось на лабораторном концентрационном столе марки ЗОКС. Перед обогащением исходный сланец измельчали в лабораторной мельнице марки 200×300 75А-МЛ при весовом соотношении Т:Ш = 1:8. В опытах варьировалась крупность материала, обогащаемого на столе.

Флотация осуществлялась в лабораторных флотомашинах 240-ФЛА с камерой емкостью 3 л, конструкции «Геоприборцветмет» с камерой емкостью 1 л.

Пирометаллургические исследования осуществлялись в реторте Фишера и муфельной печи.

Таблица 3
Результаты опытов гравитационного обогащения
пробы Байсунского месторождения крупностью
 $-0,315 + 0$ мм

Кесте 3
Бейсун кен орнының ірілігі $-0,315+0$ мм сынамасын
гравитациялық байыту тәжірибелерінің
нәтижелері

Table 3
Results of experiments on gravitational enrichment of a
sample of a beach deposit with a size of $-0,315 + 0$ mm

Продукты обогащения	Выход	
	г	%
Концентрат	211	0,98
Промпродукт	2340	10,90
Хвосты	13340	62,13
Шламы	5579	25,99
Руда (21500 г)	21470	100,00

Таблица 4
Результаты опытов гравитационного обогащения
пробы Байсунского месторождения крупностью
 $-0,5 + 0$ мм

Кесте 4
Байсун кен орнының ірілігі $-0,5 + 0$ мм
сынамасының гравитациялық байыту
тәжірибелерінің нәтижелері

Table 4
Results of experiments on gravitational enrichment of a
sample of a beach deposit with a size of $-0,5 + 0$ mm

Продукты обогащения	Выход	
	г	%
Концентрат	136	2,83
Промпродукт	463	9,65
Хвосты	4200	87,52
Руда (5000 г)	4799	100,00

³Горючий сланец [электронный ресурс]: <https://www.geolib.net/>

⁴Turner T. YPF Raises Argentina Shale Oil Resources To 22.8 Bln Barrels. // The Wall Street Journal. – 2012 (February 8) [electronic resource]

Таблица 5
Результаты опытов флотации с перечистками
пенного продукта

Кесте 5
Көбікті өнімді қайта тазалаумен флотация
тәжірибелерінің нәтижелері

Table 5
Results of flotation experiments with re-cleaning
of the foam product

Продукты обогащения	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		Mo	V	Mo	V
Исходный горючий сланец					
Концентрат	2,2	0,096	0,240	2,8	2,6
Промпродукт 2	5,4	0,086	0,200	6,1	5,4
Промпродукт 1	20,8	0,081	0,231	22,3	24
Хвосты	71,6	0,073	0,190	68,8	68
Исх. сланец	100	0,076	0,200	100,0	100
Кокс					
Концентрат	5,8	0,216	0,540	12,3	11,2
Промпродукт 2	6,9	0,07	0,252	4,7	6,2
Промпродукт 1	7,1	0,052	0,209	3,6	5,3
Хвосты	80,2	0,101	0,270	79,4	77,3
Исх. сланец	100	0,102	0,280	100,0	100
Шлак					
Концентрат	1,2	0,55	0,452	8,8	1,9
Промпродукт 2	2	0,085	0,383	2,7	2,6
Промпродукт 1	12,9	0,077	0,378	13,3	16,8
Хвосты	83,9	0,067	0,272	75,2	78,7
Исх. сланец	100	0,075	0,290	100,0	100

Опыт гравитационного обогащения руды был проведен по схеме: сланец дробился и измельчался до класса $-0,5; -0,315$ мм и обогащался на концентрационном столе. Результаты опытов приведены в табл. 3-4. Извлечение сульфидов Байсунского месторождения по классу крупности $-0,315+0$ мм составило 10,65%, по классу крупности $-0,5+0$ мм – 22,12%; Актауского месторождения при крупности $-0,5+0$ мм – 13,98%.

Результаты анализа гравитационного обогащения на концентрационном столе показывают, что извлечение сульфидов низкое. Удельный вес горючего сланца от 1,9-2,1 г/см³. Из-за незначительной разницы в удельном весе между ценным компонентом и породой разделение незначительное и проба легко смывается потоками воды⁵ [5].

Опыты флотации изучаемых продуктов проводились с керосином и вспенивателем Т-80. Руда измельчалась до различной крупности. Результаты опытов показаны в табл. 5. Навеска исходного материала в опытах составляла 200 г.

При комплексной переработке горючих сланцев месторождений Байсун и Актау целесообразно использовать пирометаллургические и гидрометаллургические методы обогащения.

Результаты

По результатам опытов видно, что флотационным методом разделения органических компонентов в горючих сланцах не происходит.

По результатам данной серии опытов можно сделать вывод, что максимальное извлечение органических соединений получено при подаче собирателя 512 г/т и вспенивателя 288 г/т. Результаты опытов флотации приведены в табл. 5.

Пирометаллургические исследования проводилось на лабораторной установке «Реторта Фишера»⁶. Установка позволяет проводить обжиг сырья без доступа воздуха с улавливанием жидкой фракции путем конденсации возгонов. Каждую пробу разделили на 3 части по 50 г (класс крупности – 10 мм) и на установке проводили эксперименты при конечных

Таблица 6
Результаты пиролиза, проведенные при средних
температурных режимах (350°C)

Кесте 6
Орташа температуралық режимдерде (350°C)
жүргізілген пиролиз нәтижелері

Table 6
Pyrolysis results carried out at medium temperature
conditions (350°C)

Месторождения	Навеска, г	Выход				
		Жидкая фаза		Полукокс		Газ. фаза
		г	%	г	%	
Байсун	50	5,0	10,0	40,2	80,4	9,6
Актау	50	5,4	10,8	42,1	84,2	5,0

Таблица 7
Результаты пиролиза, проведенные при высоких
температурных режимах (550-600°C)

Кесте 7
Жоғары температура жағдайында жүргізілген
пиролиз нәтижелері (550-600°C)

Table 7
Pyrolysis results carried out at high temperature
conditions (550-600°C)

Месторождения	Навеска, г	Выход				
		Жидкая фаза		Полукокс		Газ. фаза
		г	%	г	%	
Байсун	50	7,7	15,4	35,2	70,4	14,2
Актау	50	8,6	17,2	37,9	75,8	7,0

⁵Carolus M., Crawford P., Mohan H., Biglarbigi K. Economics, barriers and risks of oil shale development in the United States. // USAEE. – 2008 [electronic resource]

⁶US Energy Information Administration. // Review of Emerging Resources U.S. Shale Gas and Shale Oil. – 2011 (July) [electronic resource]

⁷Kulkarny P. Woodford growing revenues by farming to oily shale. // Global Data. – 2012 (Jan.) [electronic resource]

температурах 350°C; 550-600°C; 850-900°C с выдержкой времени 10-15 мин после окончания выделения жидкой фазы пиролиза^{8, 9}. Результаты (табл. 6-8) показывают, что максимальное извлечение изучаемых элементов достигается при выщелачивании золы, несколько ниже показатели при выщелачивании полукокса.

Заключение

При комплексной переработке горючих сланцев месторождений Байсун и Актау определена целесообразность использования пирометаллургических и гидрометаллургических методов обогащения:

1) термическое разложение без доступа воздуха исходных горючих сланцев при температуре 550-600°C для выделения органических компонентов;

2) окислительный обжиг полукокса при температуре 850°C с целью разложения остаточных сульфидов.

Таблица 8

Результаты пиролиза, проведенные при высоких температурных режимах (850-900°C)

Кесте 8

Жоғары температура жағдайында жүргізілген пиролиз нәтижелері (850-900°C)

Table 8

Pyrolysis results carried out at high temperature conditions (850-900°C)

Месторождения	Навеска, г	Выход				
		Жидкая фаза		Полукокс		Газ. фаза
		г	%	г	%	
Байсун	50	6,2	12,4	32,7	65,4	22,2
Актау	50	7,5	15,0	32,9	65,8	19,2

⁸Salameh, a technical expert with the United Nations Industrial Development Organisation in Vienna. Jordan may start oil shale production by 2015. // *Gulf in the Media*. – 2012 (May 19) [electronic resource]

⁹Горючие сланцы: пер. с англ. – Л.: Недра, 2016. – 262 с.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Лapidус А.Л., Стрижакова Ю.А. Горючие сланцы – альтернативное сырье для химии. // *Вестник Российской академии наук*. – 2004. – №9. – С. 823-829 (на русском языке)
2. Асаулов С. Нетрадиционные источники углеводородов: сланцевый пузырь или сланцевая революция? // *ROGTEC*. – 2014. – Вып. 32. – С. 52-61 (на русском и английском языках)
3. Beckwith R. Дразнящее обещание сланцевой нефти. // *Журнал нефтяных технологий* – 2015. – №64(01). – С. 30-36 (на английском языке)
4. Covell J. Экологический обзор отдельных технологий добычи сланцевой нефти. // *Материалы 28-го симпозиума по горючим сланцам*. – Голден: Горная школа штата Колорадо. – 2008. – С. 126-134 (на английском языке)
5. Cleveland C.J., O'Connor P.A. Рентабельность инвестиций в энергетику (EROI) сланцевой нефти. // *Устойчивость*. – 2011. – №3. – С. 2307-2322 (на английском языке)

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Лapidус А.Л., Стрижакова Ю.А. Жанғыш тақтатас - химияға балама шикізат. // *Ресей Ғылым академиясының хабаршысы*. – 2004. – №9. – Б. 823-829 (орыс тілінде)
2. Асаулов С. Көмірсутектердің дәстүрлі емес көздері: тақтатас көпіршігі немесе тақтатас төңкерісі? // *ROGTEC*. – 2014. – Шығ. 32. – Б. 52-61 (орыс және ағылшын тілдерінде)
3. Beckwith R. Тақтатас мұнайының уәдесі. // *Мұнай технологиялары журналы*. – 2015. – №64(01). – Б. 30-36 (ағылшын тілінде).
4. Covell J. Тақтатас мұнай өндірісінің жекелеген технологияларына экологиялық шолу. // *Жанғыш тақтатас бойынша 28-ші симпозиум материалдары*. – Голден: Колорадо тау мектебі. – 2008. – Б. 126-134 (ағылшын тілінде).
5. Cleveland C.J., O'Connor P.A. Тақтатас мұнайының энергетикасына (EROI) инвестициялардың рентабельділігі. // *Тұрақтылық*. – 2011. – №3. – Б. 2307-2322 (ағылшын тілінде)

REFERENCES

1. Lapidus A.L., Strizhakova Yu.A. Goryuchie slancy – al'ternativnoe syr'e dlya khimii [Oil shales – alternative raw materials for chemistry]. // *Vestnik Rossijskoj akademii nauk = Bulletin of the Russian Academy of Sciences*. – 2004. – №9. – P. 823-829 (in Russian)

2. *Asaulov S. Netradicionnye istochniki uglevodorodov: slancevyj puzyr' ili slancevaya revolyuciya? [Unconventional sources of hydrocarbons: a shale bubble or a shale revolution?]. // ROGTEC. – 2014. – Vol. 32. – P. 52-61 (in Russian and English)*
3. *Beckwith R. The Tantalizing Promise of Oil Shale. // Journal of Petroleum Technology. – 2015. №64(01). – P. 30-367 (in English)*
4. *Covell J. Environmental review of selected oil shale technologies. // Proceedings of 28th Oil Shale Symposium. – Golden: Colorado School of Mines, 2008. – P. 126-134 (in English)*
5. *Cleveland C.J., O'Connor P.A. Energy Return on Investment (EROI) of Oil Shale. // Sustainability. – 2011. – №3. – 2307-2322 (in English)*

Сведения об авторах

Хайитов О.Г., д-р геол.-минерал. наук, доцент, академик Академии наук Турон, заведующий кафедрой «Горное дело» Ташкентского государственного технического университета им. Ислама Каримова (г. Ташкент, Узбекистан), o_hayitov@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7735-5980>

Умарова И.К., канд. хим. наук, доцент кафедры «Горное дело» Ташкентского государственного технического университета им. Ислама Каримова (г. Ташкент, Узбекистан), inoyat.umarova@tdtu.uz; <https://orcid.org/0000-0001-5190-3400>

Авторлар туралы мәліметтер:

Хайитов О.Г., геология-минералогия ғылымдарының докторы, доцент, Турон Ғылым Академиясының академигі, Ислам Каримов атындағы Ташкент мемлекеттік техникалық университеті, «Тау-кен ісі» кафедрасының меңгерушісі (Ташкент қ., Өзбекстан)

Умарова И.К., химия ғылымдарының кандидаты, Ислам Каримов атындағы Ташкент мемлекеттік техникалық университеті, «Тау-кен ісі» кафедрасының доценті (Ташкент қ., Өзбекстан)

Information about the authors

Khayitov O.G., Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, Associate Professor, Academician of the Turon Academy of Sciences, Head at the Department of Mining of the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov (Tashkent, Uzbekistan)

Umarova I.K., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor at the Department of Mining of the Tashkent State Technical University named after Islam Karimov (Tashkent, Uzbekistan)



ОТКРЫТА ПОДПИСКА

КАЗПОЧТА ЕВРАЗИЯ ПРЕСС ЭВРИКА-ПРЕСС

Подписной индекс 75807

Заявка на главной странице сайта MINMAG.KZ

Следите за новостями!



minmag.kz



[@minmag.kz](https://www.instagram.com/minmag.kz)

+7 747 343 15 02

post-dts@yandex.kz

050026, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Карасай батыра, 146, оф. 401

