

К.Кусаиынов, С.Е.Сакипова, Б.Р.Нусупбеков, З.К.Айтпаева, Д.А.Оспанова

*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова
(E-mail: zamik1981@mail.ru)*

Исследование влияния электроимпульсной обработки на физико-химические свойства металлосодержащего и техногенного сырья

В работе обосновываются преимущества электроимпульсной обработки руды и техногенного сырья. Экспериментально определены оптимальные параметры электроимпульсной установки для эффективного дробления металлосодержащего и техногенного сырья. Приведены результаты рентгенофазового анализа техногенного сырья до и после электроимпульсной обработки. На основе применения современных физико-химических методов анализа установлены закономерности изменения фазового и минералогического составов образцов медьсодержащей руды до и после электроимпульсной обработки. Показано, что в процессе обогащения медной руды, помимо окислительно-восстановительных процессов, возможно протекание реакции разложения самого халькопирита с образованием сульфида меди и пирротинов.

Ключевые слова: электроимпульсная обработка, техногенное сырье, «бедные» руды, рентгенофазовый анализ, обогащение.

Казахстан известен как крупный промышленный центр в области металлургии тяжелых и цветных металлов, а по производству меди входит в первую десятку стран мира. Объемы техногенных отходов и добываемых руд определяют требования к методам их переработки. Эти методы должны быть простыми по технологическому и аппаратному обеспечению и способствовать повышению степени комплексности извлечения ценных компонентов. Необходимость улучшения параметров руд и концентратов цветных металлов, ужесточение требований к экологической защите окружающей среды, увеличение степени утилизации вторичных энергетических ресурсов требуют разработки новых наукоемких технологий, обеспечивающих оптимальное протекание технологических процессов и обладающих высокой надежностью [1–4]. В статье рассматриваются перспективы электроимпульсной технологии обработки техногенного сырья в качестве эффективного и экологически безопасного способа обогащения. Предлагаемый способ измельчения руды и улучшения ее качества основан на использовании энергии импульсной ударной волны, возникающей в результате искрового электрического разряда в жидкости [5–8].

Электроимпульсная технология обработки позволяет изменять не только гранулометрический состав, но и физико-химические свойства техногенного сырья и отходов горно-рудного производства [9, 10].

Для выяснения природы влияния электроимпульсной обработки на содержание ценных компонентов в измельченной руде использовались современные физико-химические методы анализа для определения элементного состава образцов металлосодержащего сырья. По результатам исследований, проведенных на первом этапе выполнения данной работы, было обнаружено, что в процессе обогащения медной руды электроимпульсным воздействием содержание меди в обработанной руде увеличивается почти в 1,5 раза по сравнению с содержанием меди в сырье из рудника Кусмурун [9–11]. Аналогичное воздействие на содержание некоторых элементов, в том числе и редких, обнаружено при электроимпульсной обработке проб техногенного сырья и руды из месторождений Нурказган и Анненское. Данный эффект, по-видимому, обусловлен протеканием окислительно-восстановительных и обменных реакций и фазовых превращений, которые происходят вследствие выделения большого количества энергии при электроразряде. Увеличение содержания ценных компонентов позволяет повысить качество готовой продукции.

В продолжение исследований и для более полного изучения свойств обрабатываемых проб нами также был проведен рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре ДРОН 3 (табл. 1, 2, рис. 1, 2). Комплексный термический анализ с одновременной записью дифференциальной кривой термических эффектов и изменения веса исследуемых образцов выполнен в атмосфере воздуха на дериватографе ОД–112.

Таблица 1

Данные РФА руды из месторождения Кусмурун до электроимпульсной обработки

Экспериментальные данные		Данные ASTM*		Экспериментальные данные		Данные ASTM		Экспериментальные данные		Данные ASTM*	
I/I_0	d, A	I/I_0	d, A	I/I_0	d, A	I/I_0	d, A	I/I_0	d, A	I/I_0	d, A
Кварц				Каолинит				Халькопирит			
100	3,343	100	3,35	100	1,565	100	1,480	100	3,030	100	3,03
75	4,260	60	4,29	2	1,803	40	1,789	6	2,564	6	2,620
54	2,460	60	2,45	1	1,574	10в	1,541	1	1,868	40	1,867
45	2,131	60	2,11	3	3,672	50	3,666	2	1,501	10	1,517
56	1,374	80	1,37	2	4,989	80	4,48	–	–	–	–

Таблица 2

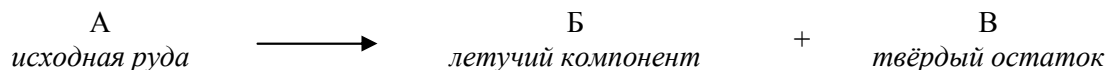
Данные РФА руды месторождения Кусмурун после электроимпульсной обработки

Экспериментальные данные		Данные ASTM*		Экспериментальные данные		Данные ASTM*	
I/I_0	d, A	I/I_0	d, A	I/I_0	d, A	I/I_0	d, A
Кварц				Пирит			
100	3,334	100	3,335	100	2,698	85	2,708
80	4,244	10	4,24	15	3,007	35	3,127
57	1,816	80	1,81	9	2,216	50	2,211
60	1,544	80	1,54	15	1,633	100	1,633
55	1,374	80	1,37	2	1,87	2	1,88
Каолинит				Кальцит			
100	1,544	10в	1,541	100	3,054	100	3,035
5	2,554	80	2,565	1	1,915	17	1,913
5	6,963	100	7,18	2	1,501	3	1,510
4	4,460	80в	4,48	1	2,377	6	2,37
3	3,526	100г	3,58	–	–	–	–

Примечание. ASTM International (American Society for Testing and Materials) — американская международная добровольная организация, разрабатывающая и издающая стандарты для материалов, продуктов, систем и услуг.

Результаты рентгенофазового анализа показали наличие в пробах техногенного сырья месторождения Кусмурун следующих минералов: халькопирит, сфалерит, пирит, кварц, галенит. Известно, что халькопирит выступает в качестве самого главного рудного минерала, остальные являются сопутствующими. Сравнение рентгенограмм двух образцов показывает разложение халькопирита в процессе обработки медьсодержащей руды на электроимпульсной установке.

Используем метод дифференциального термического анализа (ДТА), который позволяет определить потерю массы медной руды как функцию температуры при постоянной скорости нагрева и тем самым установить значение параметров процесса термической модификации. К этим параметрам относятся порядок реакции, константа скорости и энергия активации, характеризующие особенности строения медной руды. Расчёт проводится по следующей схеме процесса деструкции:



Скорость реакции записывается в следующем виде:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n, \quad (1)$$

где k — константа скорости реакции; n — порядок реакции; C — концентрация меди в исходном сырье; t — время.

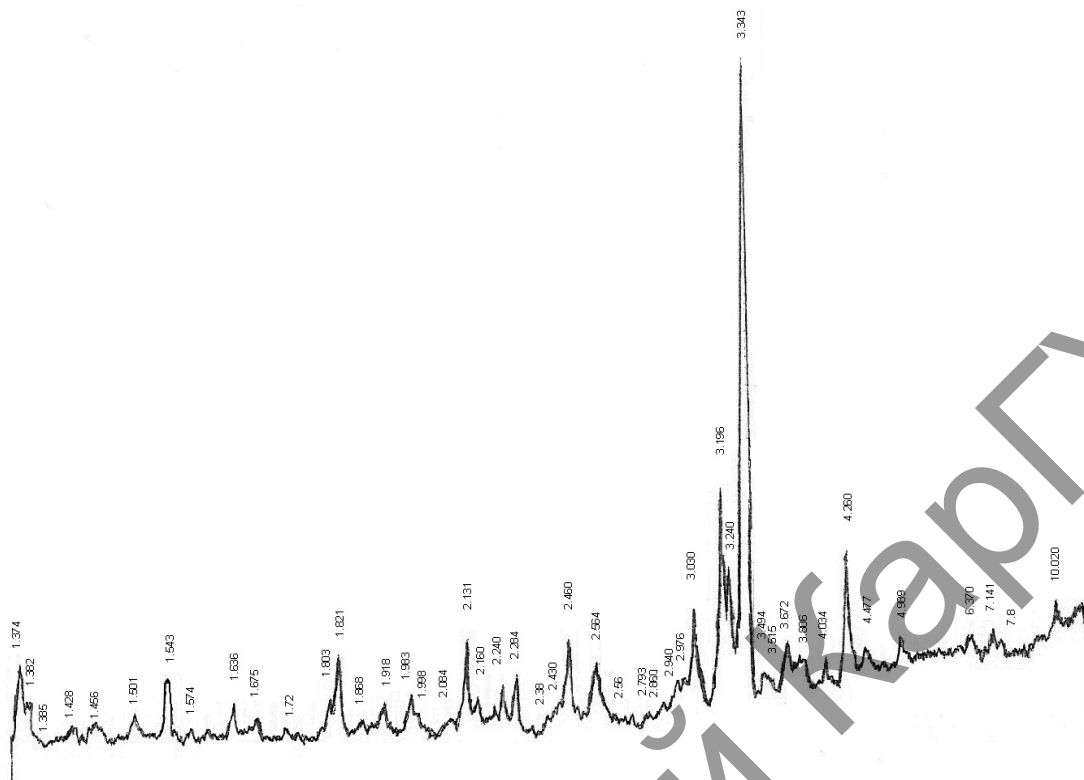


Рисунок 1. Данные рентгенофазового анализа руды месторождения Кусмурун до электроимпульсной обработки

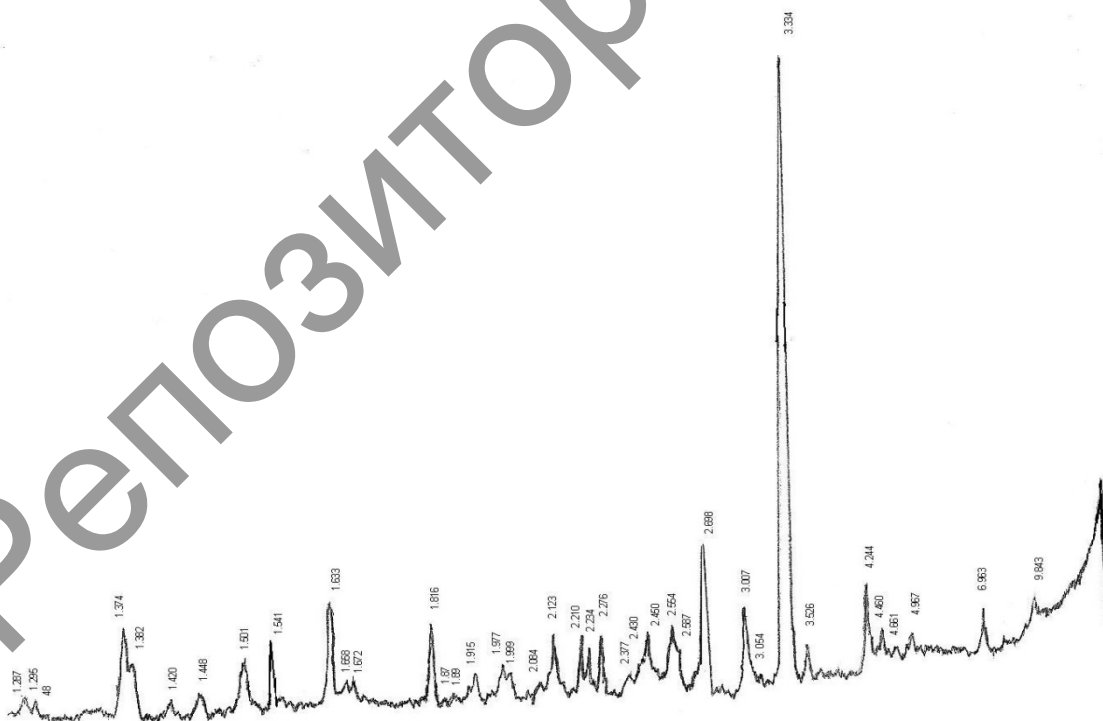


Рисунок 2. Данные рентгенофазового анализа руды месторождения Кусмурун после электроимпульсной обработки

Концентрацию меди в руде определяем по уравнению

$$C = \frac{W - W_k}{W_0 - W_k} = 1 - \frac{V_{T_{nep}}}{V_k}, \quad (2)$$

где W — масса медной руды в текущий момент времени; W_k — масса твёрдого остатка; W_0 — начальная масса; $V_{T_{nep}}$ — потеря летучих веществ при T_{nep} ; V_k — потеря летучих веществ при конечной температуре нагрева; T_{nep} — температура, соответствующая максимуму скорости потери массы.

Зависимость константы скорости от температуры задаётся по уравнению Аррениуса:

$$k = Z e^{\frac{-E}{RT}}, \quad (3)$$

где Z — предэкспоненциальный множитель, который определяется частотой столкновений в растворе. Его экспериментальное значение равно приблизительно 10^{11} л/моль·с при 25°C , теоретически предполагается значение, равное приблизительно 10^{13} л/моль·с; E — энергия активации; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Для нахождения параметров n , Z и E необходимо уметь составить и решить систему из трёх уравнений. При постоянной скорости нагрева имеем

$$\frac{dT}{dt} = \beta (T = T_0 + \beta t). \quad (4)$$

Из (1) можно получить первое уравнение:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{T=T_{nep}} = -\frac{Z}{\beta} e^{\frac{-E}{RT_{nep}}} \cdot C_{nep}^n. \quad (5)$$

Так как в точке перегиба $\left(\frac{dC}{dt}\right)_{T=T_{nep}} = 0$, то из (3) имеем второе уравнение:

$$E = -\frac{nRT_{nep}^2}{C_{nep}} \left(\frac{dC}{dt}\right)_{T=T_{nep}} \quad (6)$$

Третье уравнение можно получить из (3) делением переменных и последующим интегрированием в пределах от 1 до T_{nep} и от начальной температуры T_0 до T_{nep} :

$$\int_1^{C_{nep}} \frac{dC}{C^n} = -\frac{Z}{\beta} \int_{T_0}^{T_{nep}} e^{\frac{-E}{RT_{nep}}} dT. \quad (7)$$

После преобразований получили:

$$\int_1^{C_{nep}} \frac{dC}{C^n} = -\frac{1}{nC_{nep}^{n-1}} \left(x - x^2 e^x \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du \right). \quad (8)$$

Из (4) можно вывести:

$$\frac{e^{-x}}{x^2} = \frac{R\beta}{EnZC_{nep}^{n-1}}, \quad (9)$$

где $x = E / RT$.

Из (6) следует:

$$\text{при } n = 1: \ln C_{nep} = -1 + \Pi(x); \quad (10)$$

$$\text{при } n \neq 1: nC_{nep}^{n-1} = 1 + (n-1)\Pi(x), \quad (11)$$

где $\Pi(x) = 1 - x + x^2 e^x \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du$.

Используя табулированные значения определенного интеграла

$$E_i(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du, \quad (12)$$

для вычисления функции $\Pi(x)$ получим корреляционное уравнение для области $1 \leq x \leq 80$:

$$\Pi(x) = 0,0096 + \frac{1,576}{x} - \frac{0,9896}{x^2}, (r = 0,99995). \quad (13)$$

В данном случае для нахождения параметров процесса рассматривалось численное решение системы из трёх уравнений, с использованием итерационного метода. По данной методике проведен компьютерный расчет кинетических параметров процесса термической модификации медьсодержащей руды.

В качестве исходных данных использовались значения $C_{пер}$, $T_{пер}$, $\left(\frac{dC}{dt}\right)_{T=T_{пер}}$, β . В результате определены такие физико-химические характеристики, как значения n , E , Z , k . Дериватограммы образцов медьсодержащей руды, исходного и обработанного электроимпульсным воздействием, приведены на рисунках 3 и 4.

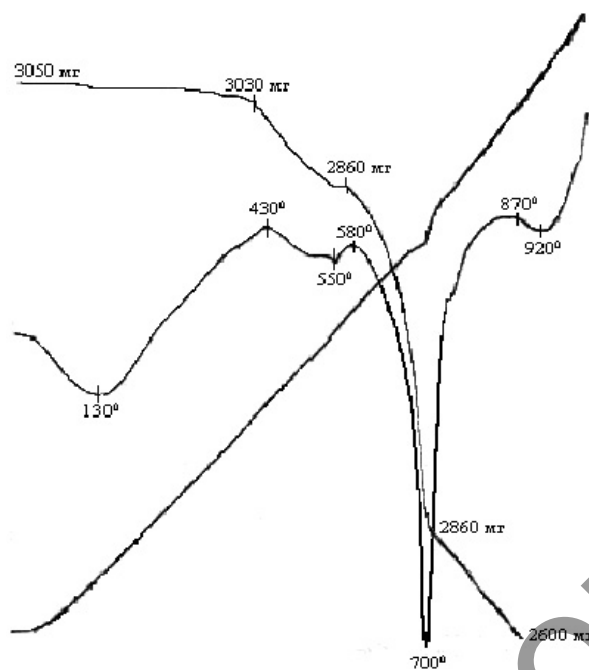


Рисунок 3. Дериватограмма сырья из месторождения Кусмурун до обработки

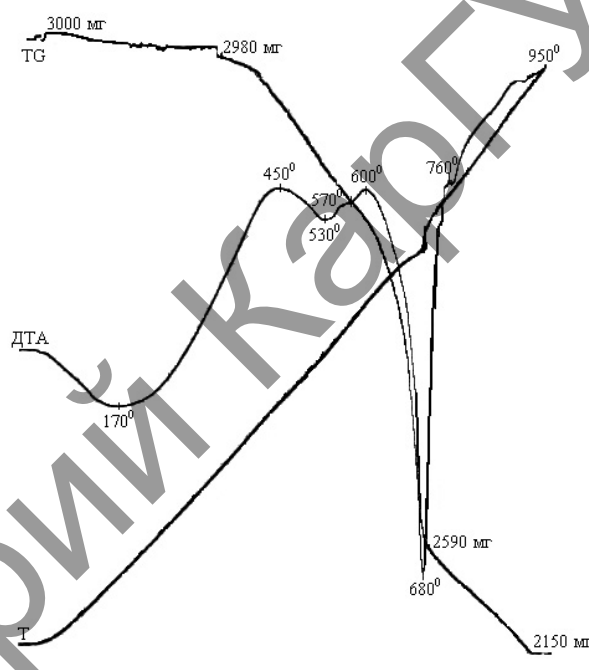
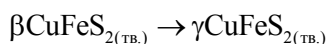


Рисунок 4. Дериватограмма руды из месторождения Кусмурун после обработки

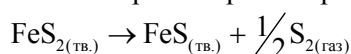
Дифференциально-термический анализ руды месторождения Кусмурун был проведен в платиновых тиглях в интервале температур 25–1000 °С, в атмосфере воздуха, при скорости нагрева 10°/мин.

На кривой ДТА образца руды, не обработанного электрогидроимпульсным воздействием, наблюдается эндотермический эффект при 130 °С, приводящий к удалению дегидратации кварца. В случае образца руды, полученного после электрогидравлической обработки, эндотермический эффект, отвечающий за полиморфное превращение кварца, на кривой ДТА смещается в сторону высоких температур и проявляется при 170 °С. Эндотермический эффект при температуре 570 °С соответствует полиморфному превращению кварца.

Разложение халькопирита фиксируется при 530...550 °С, далее при температуре 570 °С происходит структурное превращение β -тетрагонального халькопирита в кубическую форму, т.е. происходит образование талнахита:



Эффект при 950 °С обусловлен образованием эвтектического сплава этих фаз. Эндотермический эффект при 680...700 °С отличается хорошей воспроизводимостью и характеризуется разложением пирита во всем объеме, с выделением элементарной серы и образованием пирротинов:



Экзотермический эффект при температуре 760 °С соответствует протеканию реакции окисления серы, выделившейся при разложении пирита.

Для определения лимитирующей стадии процесса обогащения медной руды месторождения Кусмурун были проведены кинетические исследования. Обработка данных показала, что энергия активации и константа скорости реакции для руды месторождения Кусмурун до обработки электроимпульсным воздействием, равны соответственно $E = 78,94$ кДж/моль, $k = 1,842 \cdot 10^{-2}$. Для обработанных образцов руды получены значения $E = 52,62$ кДж/моль, $k = 1,228 \cdot 10^{-2}$. В обоих случаях процесс лимитируется в кинетической области. Таким образом, на основе применения современных физико-химических методов анализа установлены закономерности изменения фазового и минералогического составов образцов руды до и после электроимпульсной обработки. Полученные результаты показали, что в процессе обогащения руды, помимо окислительно-восстановительных процессов, возможно протекание реакции разложения самого халькопирита, с образованием сульфида меди и пирротинов, что еще раз подтверждает эффективность процесса обогащения руды с применением электроимпульсной обработки.

Экспериментально доказано, что электроимпульсная технология обработки позволяет быстро и эффективно дробить и измельчать исходное техногенное сырье до фракций с заданными параметрами, значительно улучшая качество продукции. Несомненно, что внедрение результатов проведенных исследований на предприятиях будет способствовать техническому прогрессу отечественной промышленности и созданию ресурсосберегающего экологически безопасного способа извлечения ценных компонентов с помощью электроимпульсной технологии обработки техногенного сырья.

Список литературы

- 1 Батракова Л.Х., Егеубаев Б.С., Еденбаев С.С. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана (состояние, проблемы, решения). — Алматы, 2003. — 390 с.
- 2 Алианов Р.А. Казахстан на мировом минерально-сырьевом рынке: проблемы и их решения: анализ и прогноз. — Алматы: Print-S, 2005. — 422 с.
- 3 Кулинич В.В., Сагунов В.Г., Ужкенов Б.С. и др. Месторождения горнорудного сырья Казахстана: Справочник. — Алматы, 2000. — 235 с.
- 4 Усов А.Ф. Перспективы технологий разрушения горных пород и руд // Известия АН. Энергетика. — 2001. — № 1. — С. 54–62.
- 5 Юткин А.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. — Л., 1986. — 253 с.
- 6 Семкин Б.В., Усов А.Ф., Курец В.И. Основы электроимпульсного разрушения материалов. — СПб.: Наука, 1995. — 276 с.
- 7 Воробьев А.А. Разрушение горных пород электрическими импульсными разрядами. — Томск: Изд. ТГУ, 1961. — 150 с.
- 8 Гулый Г.А. Оборудование и технические процессы с использованием электрогидравлического эффекта. — Киев, 1977. — 324 с.
- 9 Нусупбеков Б.Р., Шаймерденова Г.М., Айтпаева З.К. Методика избирательного разрушения руды // Вестн. развития науки и образования. — М., 2009. — № 4. — С. 16–19.
- 10 Айтпаева З.К., Мылтыкбаева А., Сулейменова А. Динамика электрогидроимпульсного разрушения руд полезных ископаемых и методы обнаружения ценных компонентов // Физика и химия наноматериалов: II междунар. конф. — Томск, 2009. — С. 430–433.
- 11 Кусаиынов К.К., Каримова А.Б., Айтпаева З.К. Обогащение медной руды месторождения Нурказган // Химия и химическая технология: Материалы I-й междунар. Российско-Казахстанской конф. — НИТПУ. — Томск, 2011. — С. 101–102.

К.Кусаиынов, С.Е.Сақыпова, Б.Р.Нүсіпбеков, З.К.Айтпаева, Д.А.Оспанова

Құрамында металл бар техногенді шикізаттың физика-химиялық қасиеттеріне электримпульстік өңдеудің әсерін зерттеу

Мақалада кен және техногенді шикізатты электримпульсті өңдеудің құндылықтары негізделді. Құрамында металл бар техногенді шикізаттың тиімді ұсақталуы үшін электримпульстік қондырғының тәжірибелі түрде қолайлы параметрлері анықталды. Электримпульсті өңдеуге дейінгі және кейінгі техногенді шикізаттың рентгенді-фазалық талдау нәтижелері келтірілген. Қазіргі физика-химиялық талдау әдістерін қолдану негізінде электримпульстік өңдеуге дейінгі және кейінгі кен үлгілерінің фазалық және минералогиялық қасиеттерінің өзгерісінің заңдылықтары бекітілді.

K.Kussaiynov, S.E.Sakipova, B.R.Nusupbekov, Z.K.Aitpayeva, D.A.Ospanova

Investigation of the influence of electro-treatment on the physical and chemical properties of the metal and man-made materials

In the paper, the advantages of electric pulse processing ore and man-made materials. Experimentally determine the optimal parameters for the effective electro- installation of crushing metal- and man-made materials. The results of X-ray phase analysis of man-made materials before and after the electric pulse processing. On the basis of the application of modern physical and chemical methods of analysis the patterns of changes in the phase and mineralogical composition of copper-bearing ore samples before and after the electric pulse processing. It is shown that in addition to copper ore redox processes may flow decomposition reaction of the chalcopyrite to produce copper sulphide, and pyrrhotite.

References

- 1 Batrakova L.H., Egeubayev B.S., Edenbayev S.S. *Complex processing of mineral resources of Kazakhstan (status, problems and solutions)*, Almaty, 2003, 390 p.
- 2 Alshanov R.A. *Kazakhstan in the global mineral-raw materials market: problems and their solutions: analysis and prediction*, Almaty: Print-S, 2005, 422 p.
- 3 Kulinich V.V., Sagunov V.G., Uzhkenov B.S. *Deposits of mining products in Kazakhstan. Directory*, Almaty, 2000, 235 p.
- 4 Usov A.F. *Proceedings of the Academy of Sciences, Energy*, 2001, 1, p. 54–62.
- 5 Yutkin A.A. *Electrohydraulic effect and its application in industry*, Leningrad, 1986. 253 p.
- 6 Semkin B.V., Usov A.F., Kurets V.I. *Fundamentals of electric pulse destruction of materials*, St. Petersburg: Nauka, 1995, 276 p.
- 7 Vorob'ev A.A. *Destruction of rocks by pulsed electric discharge*, Tomsk: TGU Publ., 1961, 150 p.
- 8 Gulyi G.A. *Equipment and technical processes with electrohydraulic effect*, Kiev, 1977, 324 p.
- 9 Nusupbekov B.R., Shaimerdenova G.M., Aitpayeva Z.K. *Bulletin of development of science and education*, Moscow, 2009, 4, p. 16–19.
- 10 Aitpayeva Z.K., Myltykbayeva A.A., Suleimenova A. *Physics and chemistry of nanomaterials: II Int. Conf. Proc.*, Tomsk, 2009, p. 430–433.
- 11 Kussaiynov K.K., Karimova A.B., Aitpayeva Z.K. *Chemistry and Chemical Engineering: 1st Int. Russian-Kazakhstan Conf. Proc.*, NITPU, Tomsk, 2011, p. 101–102.