

А.Б.Алькенова<sup>1</sup>, А.Азотте<sup>2</sup>, В.С.Портнов<sup>1</sup><sup>1</sup>Карагандинский государственный технический университет;<sup>2</sup>Университет Лотарингии, Франция

(E-mail: alain.hazotte@univ-lorraine.fr)

## Физико-технические проблемы дезинтеграции молибденовых минералов

В работе приведены результаты расчетов, которые показали, что молибденовые соединения обладают значительной величиной энергии диспергирования. Это приводит к необходимости обрабатывать оптимальные процессы дробления и измельчения соответствующих руд. Были исследованы пробы из забалансовых руд месторождения «Тастау», накопленные за время добычи руд открытым способом из карьера (№ 25 и № 26). Исследования по кинетике измельчения руд проб 25 и 26 показывают, что проба 25 подвергается измельчению менее интенсивно в сопоставлении с пробой 26. Это обуславливается различием минералогического и гранулометрического состава руды и, в конечном счете, различием энергии диспергирования исследованных руд. Использование методов расчета энергии диспергирования позволит находить оптимальные режимы дробления и измельчения.

*Ключевые слова:* дробление, измельчение, флотация, энергия диспергирования, молибден, минерал.

### Введение

В последние годы все более важное значение начинают приобретать металлы, отнесенные к группе редких. Развитие современной авиации с широким использованием реактивных двигателей потребовало все большего применения не только никеля и хрома, но и молибдена и вольфрама.

Молибден входит в число химических элементов, чья распространенность в земной коре невелика. В природе в металлическом виде он не встречается. Источниками молибдена служат молибденосодержащие, медные и медно-свинцово-цинковые руды. Известно около 20 минералов молибдена, из которых промышленное значение имеют четыре: молибденит  $\text{MoS}_2$ , повеллит  $\text{CaMoO}_4$ , молибдит  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$  и вульфенит  $\text{PbMoO}_4$ . Концентрация молибдена в рудах незначительна и составляет десятые и сотые доли процента.

За исключением молибденита, все минералы вторичные, образовавшиеся вследствие выветривания первичного минерала — молибденита. В рассеянном состоянии (в виде примеси) молибден присутствует в лимоните и некоторых сульфидных минералах, особенно в халькопирите [1–3]. Молибден имеет широкое и разнообразное применение [4–7]. Около 80 % общего его выпуска используется в черной металлургии для производства легированных сталей.

Молибден существенно улучшает свойства сталей. Присадка молибдена значительно повышает их прокаливаемость. Небольшие добавки молибдена (0,15...0,8 %) в конструкционные стали настолько повышают их прочность, вязкость и коррозионную стойкость, что они используются при изготовлении самых важных деталей изделий.

Стали, легированные молибденом, применяют для изготовления режущего инструмента и штампов, а многие из них относятся к нержавеющей. Молибден вводят в стали обычно в виде ферромolibдена (50...70 % Mo) или молибдата кальция ( $\text{CaMoO}_4$ ).

В настоящей работе рассматриваются вопросы разрушения молибденовых минералов путем дробления и измельчения. Эти вопросы относятся к рудоподготовке — самому первому и ответственному этапу на пути извлечения металла из руды.

### Молибденовые месторождения Казахстана

Более 60 % запасов молибдена и около 70 % его добычи приходится на медно-молибден-порфиновые месторождения. Из них молибден добывается попутно с медью [8].

Около 80 % общего его выпуска используется в черной металлургии для производства легированных сталей.

Казахстанскими месторождениями молибденовых руд являются Тастау, Коунрад, Саяк. Руды Тастауского, Коунрадского, Саякского и Северо-Коунрадского месторождений обогащаются на фабриках, где применяются флотация и магнитная сепарация. Обоганительные фабрики выдают медный, молибденовый и магнетитовый концентраты, молибдат кальция, перренат аммония. Медный концентрат перерабатывается на металлургическом заводе совместно с привозными концентратами других предприятий. Технологическая схема Балхашского горно-металлургического комбината позволяет добиваться высокой степени комплексности использования перерабатываемого сырья, выдавать продукцию высокого качества. Из 17 основных элементов, содержащихся в перерабатываемом сырье, извлекаются 15.

Прямая металлургическая переработка молибденсодержащих руд с целью получения из них молибдена — задача предельно сложная. Поэтому такие руды обязательно подвергают флотационному обогащению.

Непрерывной составной частью общепринятых технологических схем переработки молибденистых концентратов является их окислительный обжиг с целью перевода молибдена из сульфидной формы в оксидную ( $\text{MoO}_3$ ). Дальнейшая переработка огарка зависит от назначения и вида конечного продукта технологии.

#### *Дезинтеграция упорных руд и минералов*

Самым энергоемким и дорогостоящим процессом при добыче и обогащении минерального сырья является разрушение. На железорудных ГОКах Казахстана на долю этого процесса приходится 70 % всех энергозатрат (30 кВт-ч/т руды). Из всех технологических процессов разрушения, а это бурение, взрывание, дробление и измельчение, наиболее энергозатратным является измельчение (26 кВт-ч/т руды). В золотодобывающей отрасли, а также при добыче полиметаллических руд измельчение является одним из самых затратных технологических процессов.

Физические основы разрушения руд и минералов приведены в [9]. Там же даны и методы расчета энергии диспергирования наиболее часто встречающихся в природе минералов.

При обогащении полезных ископаемых дробление и измельчение применяют для разъединения (раскрытия) сростков полезных и породных минералов, содержащихся в исходном сырье, и доведения исходного материала до необходимой крупности или гранулометрического состава. Пределы крупности дробления и измельчения определяются размером вкрапленности извлекаемых ценных минералов. Эта крупность устанавливается опытным путем для каждого полезного ископаемого при исследовании его на обогатимость.

Измельчение — это процесс разрушения кусков полезного ископаемого под воздействием внешних сил в замкнутом объеме с целью достижения требуемой крупности (менее 5 мм) или степени раскрытия минералов. Как правило, на измельчение поступает материал после дробления крупностью менее 10–25 мм.

В результате измельчения получают продукт, пригодный по крупности для последующего обогащения и содержащий полезные минералы в виде частиц, максимально освобожденных от пустой породы.

Крупность частиц измельченного продукта обычно не превышает 1 мм, а часто с целью полного раскрытия сростков руду измельчают до крупности частиц менее 0,1 мм.

Многочисленные исследования во многих странах показали [10], что для максимального раскрытия вкрапленных минеральных комплексов благородных металлов, помимо традиционных способов дробления и измельчения, представляется перспективным применение немеханических способов разрушения, обеспечивающих дезинтеграцию минеральных компонентов по межфазным границам за счет образования микротрещин и каналов пробоя в результате энергетических воздействий и, в особенности, в импульсном режиме, — так называемых электроимпульсных технологий [11].

В таблице 1 приведены данные об основных технологических эффектах, областях применения и ограничениях, вторичных эффектах, энергозатратах при различных видах энергетических воздействий на минеральные комплексы и суспензии [10].

**Нетрадиционные энергетические методы дезинтеграции минеральных комплексов**

Вид воздействия; процессы (операции) переработки; технологический эффект; вид сырья	Ограничения (побочный эффект)	Расход электроэнергии, кВт·ч/т
<b>Электрохимическая обработка</b>		
Процессы выщелачивания; повышение извлечения Au, Ag на 10–25 %; сульфидные руды, содержащие благородные металлы	Повышенный расход электроэнергии, торможение дезинтеграции за счет образования серы, пассивация электродных систем, необходимость сочетания с химическим воздействием для повышения электропроводности среды	50–60 (водная среда), 20–30 (щелочная или кислая среда)
<b>Поток ускоренных электронов</b>		
Дезинтеграция минеральных комплексов, повышение производительности цикла измельчения в 1,5–2 раза, извлечение Zn, Cu, Pb при флотации на 5–10 %, извлечение Au, Ag при цианировании на 10–25 %; сульфидные, железные руды и другие	Высокие капитальные затраты; технические трудности внедрения в действующие схемы обогащения; повышенный расход электроэнергии; нагрев образца, изменение поверхностных и объемных свойств	5–10
<b>СВЧ-обработка</b>		
Разупрочнение минеральных комплексов, сокращение времени измельчения на 20–25 %; извлечение Au, Ag при цианировании на 10 %; золотосодержащие кварц-полевошпатовые руды, пиритные флотоконцентраты, золотомышьяковые гравитационные концентраты, руды, содержащие МПГ	Сложность реализации в промышленных условиях; нагрев образца, оплавление, возможность обработки только сухих образцов; изменения поверхностных и объемных свойств минералов.	5–7
<b>ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ</b>		
<b>Электроимпульсная обработка</b>		
Разрушение вследствие электрического взрыва в объеме материала, повышение степени раскрытия сроков минералов; все виды сырья	Высокие энергозатраты; ограничения на возможность обработки тонкодисперсного минерального сырья перед цианированием	Энергия в импульсе 0,5–20 кДж
<b>Электрогидродинамическое воздействие</b>		
Наносекундный пробой воды, содержащей взвешенные минеральные частицы; извлечение Au, Ag при цианировании на 60–70 %; золото-содержащие хвосты переработки медно-цинковых руд	Неконтролируемое изменение ионного состава жидкой фазы, невозможность обработки сухого или увлажненного (на 10–15 %) материала; крупность материала должна быть не менее 90–100 % класса 74 мкм	3–5
<b>Магнитоимпульсная обработка</b>		
Образование трещин; железистые кварциты	Применим преимущественно для минералов ферромагнетиков	Уменьшение суммарных энергозатрат на 3–5 кВтч/т
<b>Мощные наносекундные электромагнитные импульсы</b>		
Дезинтеграция и вскрытие минеральных комплексов; извлечение Au, Ag при цианировании на 10–80 %; МПГ в операциях обогащения при доводке черновых концентратов на 5–6 % и на 60–70 % при дообогащении хвостов; сульфидные руды, кварциты, продукты обогащения, содержащие благородные металлы и МПГ	Минимальный размер минеральной частицы ~ 100 мкм; необходимость защитной экранизации зоны размещения генератора импульсов; влажность материала не должна превышать 30 %	3–4

К сожалению, представленные в таблице 1 нетрадиционные методы дезинтеграции упорных руд пока не нашли промышленного применения из-за большой стоимости установок и пока невысокой их производительности.

*Результаты эксперимента и их обсуждение*

При измельчении минералов до размеров, близких к молекулярным, работа диспергирования, отнесенная к единице вновь образованной поверхности (удельная поверхностная энергия), составляет от  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $2,7 \cdot 10^{-3}$  Дж/см<sup>2</sup>. Произведение  $\sigma \cdot S$  представляет собой работу диспергирования. Ниже приведены расчеты энергии диспергирования на основе данных по поверхностному натяжению, указанных в [9].

Из таблицы 2 следует, что молибденсодержащие соединения обладают значительной величиной энергии диспергирования, поэтому необходимо тщательно отрабатывать оптимальные процессы дробления и измельчения соответствующих руд.

Т а б л и ц а 2

**Энергия диспергирования молибдена и молибденсодержащих минералов**

Соединение	Поверхностное натяжение, Дж/см <sup>2</sup>	Удельная поверхность частиц $S$ , см <sup>2</sup> /г				
		$1 \times 10^4$	$5 \times 10^4$	$1 \times 10^5$	$5 \times 10^5$	$1 \times 10^6$
Mo	2,573	2573	12865	25730	128650	257300
MoO <sub>3</sub>	1,119	1119	5595	11190	55950	111900
MoCl <sub>3</sub>	1,197	1197	5985	11970	59850	119700
MoBr <sub>3</sub>	1,045	1045	5225	10450	52250	104500
MoI <sub>3</sub>	0,958	958	4790	9580	47900	95800
MoS <sub>2</sub>	0,915	915	4575	9150	45750	91500
MoCO <sub>3</sub>	0,531	531	2655	5310	26550	53100

Нами были исследованы пробы из забалансовых руд месторождения «Тастау», накопленные за время добычи руд открытым способом из карьера «Тастау» (№ 25 и № 26), из отвала сульфидных руд шахты Тастау, во время текущей добычи из забалансового блока С2–27. По паспорту представленных проб материал является представительным для скарных сульфидных забалансовых медных руд и по вещественному составу представляет гранатовые, гранат-пироксеновые скарны, метасоматиты, кварц-полево-шпатовые песчаники, туфоалевролиты, известняки и дайки диоритового состава. Рудные минералы представлены халькопиритом, магнетитом, пиритом и пирротинном, которые образуют вкрапленные и прожилковые выделения.

В лаборатории «Физико-химии комплексного использования конденсированных отходов» Химико-металлургического института им. Ж.Абишева проведена подготовка представительной пробы к технологическим исследованиям (усреднение, анализ состава по классам и полный анализ средней пробы). В таблице 3 представлены результаты гранулометрического анализа исходных проб 25, 26 с содержанием основного компонента.

Т а б л и ц а 3

**Гранулометрический анализ исходных проб № 25, 26 с содержанием меди месторождения «Тастау»**

Класс, мм	Проба № 25			Проба № 26		
	Выход ( $\gamma$ ), кг	Выход ( $\gamma$ ), %	Содержание ( $\beta$ ) Cu, %	Выход ( $\gamma$ ), кг	Выход ( $\gamma$ ), %	Содержание ( $\beta$ ) Cu, %
+40	51,0	33,77	0,39	44,0	44,9	0,77
25–40	83,0	54,97	0,31	44,0	44,9	0,83
10–25	15,84	10,49	0,31	9,287	9,48	0,70
0–10	1,16	0,77	0,76	0,713	0,72	1,59
Итого	151,0	100,00	0,28	98,0	100,0	0,84

С целью изучения кинетики измельчения и влияния степени измельчения на флотуемость руд руда 0–3 мм проб 25 и 26 подвергалась измельчению в лабораторной стержневой мельнице со сле-

дующими условиями: масса навески 0,1 кг, время измельчения от 0 до 40 минут, масса мелющих тел 3,6 кг. Результаты исследования по кинетике измельчения проб 25, 26 представлены в таблицах 4,5 и на рисунке.

Таблица 4

## Исследования по кинетике измельчения пробы 25

Время измельчения, мин	0	10	16	21	25	30	40
Выход кл-0,074 мм, %	14,46	37,40	54,2	66,8	74,1	83,1	94,8

Таблица 5

## Исследования по кинетике измельчения пробы 26

Время измельчения, мин	0	8	13	16	20	25	30	35
Выход кл-0,074 мм, %	17,65	35,9	54,7	64,5	75,1	85,8	91,8	97,0

Таблица 6

## Содержание основных компонентов в технологической пробе, %

Cu	S	Fe	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mo
0,34	0,49	17,80	27,38	0,28	1,02	38,51	7,16	0.01

Данные химического анализа по содержанию основных компонентов в пробе № 25 представлены в таблице 6. Насыпная масса руды технологической пробы № 25 составила 1,48 г/см<sup>3</sup> и № 26 — 1,34 г/см<sup>3</sup>.

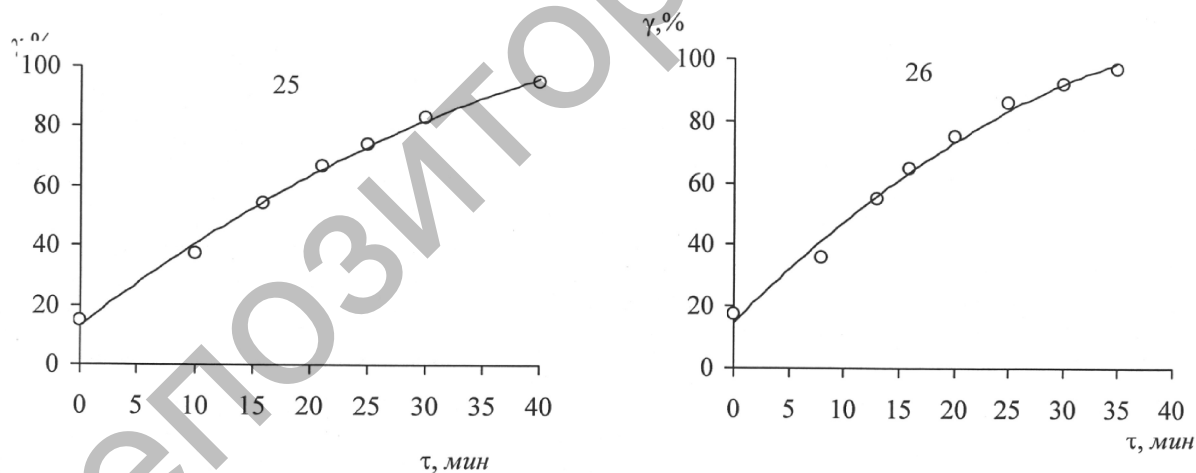


Рисунок. Кинетика измельчения проб 25 и 26

По результатам исследования кинетики измельчения для изучения флотационных свойств выбраны следующие степени измельчения руд по выходу класса -0,074 мм, в %:  $55 \pm 2$  %,  $65 \pm 2$  %,  $75 \pm 2$  %,  $85 \pm 2$  %,  $95 \pm 2$  %. Исходя из экспериментальных данных эти точки представлены непосредственно для пробы 25 в %.

## Заключение

Исследования по кинетике измельчения руд проб 25 и 26 показывают, что проба 25 подвергается измельчению менее интенсивно в сопоставлении с пробой 26. Это обуславливается различием мине-

ралогического и гранулометрического состава руды и, в конечном счете, различием энергии диспергирования исследованных руд.

Использование методов расчета энергии диспергирования, изложенных в работе [9], позволит находить оптимальные режимы дробления и измельчения.

#### Список литературы

- 1 *Ouyama S.T.* The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. — Blackie Academic & Professional, 1996. — 462 p.
- 2 *Уткин Н.И.* Производство цветных металлов. — М.: Интермет-Инжиниринг, 2004. — 442 с.
- 3 *Воскобойников В.Г., Кудрин В.А., Якушев А.М.* Общая металлургия: — М.: ИКЦ «Академкнига», 2005. — 768 с.
- 4 *Levitin V.* High Temperature Strain of Metals and Alloys: Physical Fundamentals. — Weinheim: Wiley-VCH, 2006. — 170 p.
- 5 *Effenberg G., Ilyenko S.* Selected Nuclear Materials and Engineering Systems. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. — 503 p.
- 6 *Covington Leroy et. al.* Synthesis and characterization of nanostructured molybdenum and tungsten carbide materials, and study of diffusion model // Polish Journal of Chemical Technology. — 2012 — Vol. 14, № 1. — P. 28–34.
- 7 *Parsons P., Dixon G.* The periodic table. A field guide to the elements. — New York: Quercus Publishing Inc., 2014. — 683 p.
- 8 *Шоинбаев А.Т.* Физико-химические основы и разработка гидromеталлургического способа переработки молибденосодержащих продуктов // Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Алматы, 1999. — 50 с.
- 9 *Портнов В.С., Юров В.М., Ахметов М.С.* Энергия диспергирования упорных руд и минералов. — Караганда: Изд-во КарГТУ, 2014. — 160 с.
- 10 *Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Лукин В.Д.* Нетрадиционные методы дезинтеграции и вскрытия упорных золотосодержащих продуктов: теория и технологические результаты // Горный журнал. — 2005. — № 4. — С. 68–74.
- 11 *Бунин И.Ж.* Теоретические основы воздействий наносекундных электромагнитных импульсов на процессы дезинтеграции и вскрытия минеральных комплексов и извлечения благородных металлов из руд // Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — М., 2009. — 39 с.

А.Б.Элкенова, А.Азотте, В.С.Портнов

#### Молибдендік минералдар дезинтеграциясының физика-техникалық мәселелері

Мақалада есептеу нәтижелері келтірілген, яғни молибдендік құралымдарда дисперсиялаудың энергиялары маңызды аумағына ие болатындығы көрсетілген. Бұл сәйкесінше кендерді ұсақтау мен ұнтақтаудың оңтайлы үдерістерін өңдеу қажеттілігіне әкеледі. «Тастау» кен орны кенді карьерлерінен (№ 25 және № 26) ашық әдіспен өндіру мерзімі ішінде алынған теңгерімнен тыс кендердің сынамалары зерттелді. Жүргізілген зерттеулер бойынша 25-ші мен 26-шы сынамаларды салыстырғанда үгіту қарқындылығы төмен деп айтуға болады. Бұл кеннің минералогиялық және гранулометриялық құрамдарының әр түрлі болуы және кейін зерттелген кендердің диспергиялау энергиясының әр түрлілігі байқалды. Диспергиялау энергиясын есептеу әдістерін қолдану кендердің үгіту және ұнтақтаудың оңтайлы және тиімді тәртібін табуға мүмкіндік берді.

A.B.Alkenova, A.Hazotte, V.S.Portnov

#### Physical and technical problems disintegration of molybdenum minerals

The results of the calculations, which showed that the molybdenum compounds have a significant amount of energy dispersion. This makes it necessary to work out the optimal crushing and grinding processes relevant ores. Has been sampled from discarded ore deposit «Tastau» accumulated during the extraction of ores from the open pit quarry (№ 25 and № 26). Studies on the kinetics of the grinding of ore samples 25 and 26 show that the sample 25 is subjected to less intense grinding in comparison with the sample 26. This is due to the difference in particle size distribution and mineralogical composition of the ore and, ultimately, the difference in energy dispersion investigated ores. Using the methods of calculating the energy dispersion will allow to find the optimal modes of crushing and grinding.

## References

- 1 Oyama S.T. *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie Academic & Professional, 1996, 462 p.
- 2 Utkin N.I. *Production of non-ferrous metals*, Moscow: Intermet Engineering, 2004, 442 p.
- 3 Voskoboynikov V.G., Kudrin V.A., Yakushev A.M. *General Metals*, Moscow: ICC «Akademkniga», 2005, 768 p.
- 4 Levitin V. *High Temperature Strain of Metals and Alloys: Physical Fundamentals*, Weinheim: Wiley-VCH, 2006, 170 p.
- 5 Effenberg G., Ilyenko S. *Selected Nuclear Materials and Engineering Systems*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007, 503 p.
- 6 Covington Leroy et. al. *Polish Journal of Chemical Technology*, 2012, 14, 1, p. 28–34.
- 7 Parsons P., Dixon G. *The periodic table. A field guide to the elements*, New York: Quercus Publishing Inc., 2014, 683 p.
- 8 Shoinbaev A.T. *Abstract of Doctor of Technical sciences*, Almaty, 1999, 50 p.
- 9 Portnov V.S., Yurov V.M., Akhmetov M.S. *The energy dispersion of refractory ores and minerals*, Karaganda: KSTU Publishing House, 2014, 160 p.
- 10 Chanturia V.A., Bunin I.Zh., Lunin V.D. *Mining Journal*, 2005, 4, p. 68–74.
- 11 Bunin I.Zh. *Abstract of Doctor of Technical sciences*, Moscow, 2009, p. 39.

УДК: 538.958

В.М.Лисицын<sup>1</sup>, Ж.Т.Карипбаев<sup>2</sup>, А.К.Даулетбекова<sup>2</sup> И.А.Тупицына<sup>3</sup><sup>1</sup>Томский политехнический университет, Россия;<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилёва, Астана;<sup>3</sup>Институт сцинтилляционных материалов НАН, Харьков, Украина

(E-mail: zfl@mail.ru)

**Кинетика импульсной люминесценции кристаллов ZnWO<sub>4</sub>**

Приведены результаты исследования кинетических характеристик люминесценции кристаллов вольфрамата цинка. Показано, что возбуждение квантами с энергией 4,66 эВ и 3,68 эВ приводит к иницированию люминесценции со временем затухания 18 мкс и 26 мкс соответственно. Различие кинетики затухания объясняется тем, что квантами с энергией меньше и больше ширины запрещенной зоны иницируются различные процессы возбуждения.

*Ключевые слова:* ZnWO<sub>4</sub>, импульсная фото- и катодолюминесценция, кинетика затухания, спектр возбуждения, спектр поглощения.

*1. Введение*

Вольфраматы и молибдаты металлов являются перспективными материалами для создания на их основе детекторов ионизирующих излучений [1]. В [2,3] предполагается, что высокая эффективность люминесценции кристаллов вольфрамов металлов обусловлена формированием в них при выращивании комплексных дефектов — нанодфектов. Нанодфект представляется как структурный дефект, который состоит из совокупности собственных ионов основы и дефектов решетки, имеет в своем составе эффективный центр свечения. Центр свечения является сложным. Структурной единицей центра является ион O<sup>2-</sup> [4–7]. В соответствии с [8–10] максимум в области 4.3 эВ спектра возбуждения обусловлен созданием экситонов, в области 4.6 эВ — переходами зона-зона. По [10] поглощение в области 4.1...3.7 эВ в реальных кристаллах обусловлено созданием экситонов в области нанодфектов, которые в кристалле существуют из-за нестехиометрии.

Настоящая работа направлена на установление возможных различий характеристик люминесценции кристаллов ZnWO<sub>4</sub> при возбуждении импульсами потоков квантов с энергиями в области порога межзонных переходов.