

## Реферат

Магистерская диссертация изложена на 129 странице, включая 13 рисунков, 28 таблиц, 48 источников и одного приложения.

Ключевые слова: вольфрам, руда, техногенное месторождение, обогащение, гранулометрический состав, физико-механические характеристики, рентгенофазовый анализ, технологическая схема.

Объектом исследования в данной работе явились хвосты обогащения вольфрамовых руд Бом-Горхонского месторождения, расположенные в Петровско-Забайкальском районе Читинской области на водоразделе рек Бом-Горхон, Мышетая и Зун-Тигня.

Цель работы – исследовать вольфрамосодержащие хвосты на обогатимость.

В процессе исследования были определены такие физико-механические характеристики, как влажность, насыпная плотность, удельная поверхность, крепость и промывистость руды. Проведены гранулометрический, рентгенофазовый, оптический методы анализа, а также применён метод атомно-эмиссионной спектроскопии с ИСП.

В результате исследования технологических свойств основного W-содержащего техногенного образования Бом-Горхонского месторождения была предложена технологическая схема доизвлечения вольфрама.

Основные конструктивные, технологические и технико-эксплуатационные характеристики: исследования проводились с использованием оборудования лаборатории кафедры ОХХТ.

Степень внедрения: результаты данной выпускной квалификационной работы могут быть использованы в качестве теоретической основы для составления и внедрения технологической схемы доизвлечения вольфрама из хвостов обогащения.

Область применения: обогатительные фабрики и научно-исследовательские институты при них.

Экономическая эффективность/значимость работы: производство продукции из техногенных месторождений в несколько раз дешевле, чем из специально добываемого сырья, и характеризуется быстрой окупаемостью капиталовложений.

В будущем планируется провести испытания отдельных технологических операций обогащения с целью подтверждения достоверности полученных результатов.

## Оглавление

|                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение                                                                                   | 11 |
| 1 Обзор литературы                                                                         | 14 |
| 1.1 Значимость техногенного минерального сырья                                             | 14 |
| 1.2 Исторические данные                                                                    | 15 |
| 1.3 Свойства вольфрама и его соединений. Области применения                                | 16 |
| 1.4 Минеральные формы вольфрама                                                            | 20 |
| 1.5 Исследование на обогатимость                                                           | 23 |
| 1.5.1 Задачи, решаемые при исследовании руд на обогатимость                                | 23 |
| 1.5.2 Значение обогащения полезных ископаемых                                              | 26 |
| 1.5.3 Методы, процессы и операции обогащения                                               | 28 |
| 1.5.4 Технологические показатели обогащения                                                | 30 |
| 1.5.5 Основные сведения по обогащению вольфрамовых руд                                     | 31 |
| 2 Объект и методы исследования                                                             | 34 |
| 3 Расчеты и аналитика                                                                      | 36 |
| 3.1 Отбор проб руды для исследования                                                       | 36 |
| 3.2 Определение гранулометрического состава руды методом ситового анализа                  | 37 |
| 3.3 Определение удельной поверхности измельченного материала на приборе ПСХ-2              | 43 |
| 3.4 Определение влажности руд                                                              | 49 |
| 3.5 Определение физико-механических характеристик руды                                     | 51 |
| 3.5.1 Определение пикнометрической плотности                                               | 51 |
| 3.5.2 Определение насыпной плотности                                                       | 53 |
| 3.5.3 Определение крепости руды                                                            | 55 |
| 3.5.4 Определение промывистости руды                                                       | 56 |
| 3.5.5 Исследования влияния процесса магнитной сепарации на характеристики обогащаемой руды | 56 |
| 4 Результаты проведенного исследования                                                     | 59 |

|         |                                                                                                                                      |    |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5       | Раздел «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»                                                             | 65 |
| 5.1     | Оценка коммерческого потенциала и перспективности проведения научных исследований с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения | 66 |
| 5.1.1   | Потенциальные потребители результатов исследования                                                                                   | 66 |
| 5.1.2   | Анализ конкурентных технических решений                                                                                              | 66 |
| 5.1.3   | Диаграмма Исикава                                                                                                                    | 68 |
| 5.1.4   | Оценка готовности проекта к коммерциализации                                                                                         | 69 |
| 5.1.5   | Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования                                                                 | 71 |
| 5.2     | Инициация проекта                                                                                                                    | 72 |
| 5.3     | Планирование управления научно-техническим проектом                                                                                  | 75 |
| 5.3.1   | Иерархическая структура работ проекта                                                                                                | 75 |
| 5.3.2   | Контрольные события проекта                                                                                                          | 76 |
| 5.3.3   | План проекта                                                                                                                         | 76 |
| 5.3.4   | Бюджет научного исследования                                                                                                         | 79 |
| 5.3.5   | Организационная структура проекта                                                                                                    | 84 |
| 5.3.6   | Матрица ответственности                                                                                                              | 85 |
| 5.3.7   | План управления коммуникациями проекта                                                                                               | 87 |
| 5.3.8   | Реестр рисков проекта                                                                                                                | 87 |
| 5.4     | Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования             | 88 |
| 5.4.1   | Оценка сравнительной эффективности исследования                                                                                      | 89 |
| 6       | Раздел «Социальная ответственность»                                                                                                  | 92 |
| 6.1     | Производственная безопасность                                                                                                        | 92 |
| 6.1.1   | Анализ вредных производственных факторов и обоснование мероприятий по их устранению                                                  | 94 |
| 6.1.1.1 | Микроклимат                                                                                                                          | 94 |
| 6.1.1.2 | Вредные вещества                                                                                                                     | 95 |
| 6.1.1.3 | Освещенность                                                                                                                         | 96 |
| 6.1.1.4 | Шум                                                                                                                                  | 97 |

|         |                                                             |     |
|---------|-------------------------------------------------------------|-----|
| 6.1.2   | Анализ опасных факторов производственной среды              | 98  |
| 6.1.2.1 | Термическая опасность                                       | 98  |
| 6.1.2.2 | Электробезопасность                                         | 99  |
| 6.1.2.3 | Пожаровзрывобезопасность                                    | 100 |
| 6.2     | Охрана окружающей среды                                     | 102 |
| 6.2.1   | Анализ воздействия на атмосферу                             | 102 |
| 6.2.2   | Анализ воздействия на гидросферу                            | 102 |
| 6.2.3   | Анализ воздействия на литосферу                             | 103 |
| 6.3     | Безопасность в чрезвычайных ситуациях                       | 103 |
| 6.4     | Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности | 105 |
|         | Заключение                                                  | 107 |
|         | Список публикаций студента                                  | 108 |
|         | Список использованных источников                            | 110 |
|         | Приложение А                                                | 115 |

## **Введение**

Науки об обогащении полезных ископаемых направлены на создание обогатительных аппаратов и разработку теоретических основ разделения минералов, на раскрытие закономерностей распределения компонентов и условий разделения.

Несмотря на огромные запасы полезных ископаемых, сокращение минеральных ресурсов остается довольно острой проблемой в России [1,2]. Одной из основных частей направления рудной отрасли, в том числе вольфрамовой, считают рост использования отходов рудообогащения, как дополнительного источника минерального сырья. Кроме того, хранилища отходов несут экологическую опасность из-за их негативного влияния на атмосферу, гидросферу и литосферу на обширных территориях [3]. Хвостохранилища — техногенные месторождения, которые являются малоизученными, их использование поможет получить ещё один источник минерального сырья при значительном сокращении масштабов нарушения экологической обстановки в регионе [4,5].

В связи с этим, вопросы использования отходов обогащения имеют как экономический, так и экологические аспекты [6].

Производство продукции техногенных месторождений порядком дешевле, чем из специально добываемого сырья, и достаточно быстро окупаются все капиталовложения.

В области использования отходов рудообогащения главным является технологическое и физико-механическое исследование конкретно каждого техногенного месторождения. В свою очередь, результаты проведенного исследования позволят разработать экологически безопасную и эффективную технологию разработки дополнительного источника минерального сырья [7].

При обогащении Бом-Горхонской руды гравитационным методом были накоплены сотни тысяч тонн хвостов обогащения с содержанием  $WO_3$  от 0,1 до 0,35%.

Принимая во внимание, что данное техногенное месторождение расположено на поверхности в рассыпном виде, оно не требует добычи и затрат на грубое и среднее дробление, назревает экономическая рациональность по доизвлечению вольфрама даже при таком низком его содержании.

На месте образования техногенного месторождения внедрена классическая для вольфрамовых руд технология обогащения, но работы по этой технологии позволяют извлечь вольфрама менее 30% от химически определяемого в хвостах[8].

Сложный химический, минералогический и гранулометрический состав хвостов, набор содержащихся порообразующих минералов нуждаются в дополнительных исследованиях физико-механических и технологических свойств сырья.

Поэтому в данной магистерской диссертации была поставлена задача исследовать состав и свойства хвостов обогащения вольфрамовых руд, что, в свою очередь, поможет найти пути по увеличению выхода вольфрама при доизвлечении.

Объектом исследования в данной работе явились хвосты обогащения вольфрамовых руд Бом-Горхонского месторождения, расположенные в Петровско-Забайкальском р-не Читинской области на водоразделе рек Бом-Горхон, Мышетая и Зун-Тигня. Для исследований была взята представительная технологическая проба лежалых хвостов обогащения вольфрамовых руд.

Результатами, достигнутыми в процессе выполнения работы, можно считать выступления на XVIII Международном научном симпозиуме им. академика М.А.Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» с докладом «Исследование физико-механических характеристик хвостов обогащения руд Бом-Горхонского месторождения», участие в XV Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых «Химия и химическая

технология в XXI веке» с докладом «Исследование хвостов вольфрамовых руд Бом-Горхонского месторождения на обогатимость», публикации в рецензируемом журнале из списка ВАК (Фролова И.В., Тихонов В.В., Налесник О.И., Соколова А.Д. , Стрельцова А.А. Исследование хвостов вольфрамовых руд Бом-Горхонского месторождения на обогатимость// Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2014 - Т. 57 - №. 1.- С. 39-41) и в научной периодике, индексируемой международными базами данных (Frolova I.V., Tikhonov V.V., Nalesnik O.I., Streltsova A.A. The Enrichment of Stale Tailings of Bom-gorhon Tungsten Ore Deposits // Procedia Chemistry. - 2014 - Vol.10 .- p. 364-368), а также участие в XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» с докладом «Технологические особенности доизвлечения вольфрама из хвостов обогащения».

## **1 Обзор литературы**

### **1.1 Значимость техногенного минерального сырья**

Геолого-экономический пересмотр минерально-сырьевой базы с учетом удорожания энергоносителей и электроэнергии, тарифов на транспортные перевозки и влияния других коммерческих факторов, а также системы налогообложения выявил существенное уменьшение действующих запасов, числящихся на Государственном балансе РФ [1,9].

В настоящее время из пяти добывающих предприятий вольфрамовой промышленности РФ работают только три - ОАО «Лермонтовская горнорудная компания», ОАО «Приморский ГОК» и ОАО «Тырныаузский ГОК». За период времени с 1990 по 1998 г. резко сократилось производство концентратов: вольфрамовых — в 4,2 раза, молибденовых — в 1,2 раза. В 1999 г. производство вольфрамового концентрата по сравнению с 1998 г. увеличилось на 16,2 %, в основном благодаря ОАО «Тырныаузский ГОК» (рост на 86,2 %) [10,11,12].

В общем, в минерально-сырьевой базе добывающей промышленности СНГ к сегодняшнему дню ясно выявилась склонность к истощению продолжительно функционирующих месторождений, к постоянному уменьшению содержания полезных компонентов в добываемых рудах, перемещению горнодобывающих предприятий в мало освоенные регионы и увеличению удельных капитальных вложений для их использования. В этих условиях повышение доли добычи руд сопутствует росту себестоимости с параллельным ростом запасов металлов в техногенном сырье, что впоследствии социально и экономически не имеет обоснования. Следовательно, остро встаёт вопрос роста производства цветных и редких металлов с использованием более глубокой переработки руд, привлечения в переработку запасов сложно перерабатываемых руд, хвостов обогащения и шлаков, накопленных в отвалах и хвостохранилищах, а так же вторичного сырья. В то же время потребность в использовании техногенных отходов в

нашем государстве за последнее время обусловлена сближением их качества с качеством природного сырья. Это особенно присуще для лежалых отходов, накопившихся с тех лет, когда осваивались богатые руды, а их переработка сопровождалась большими потерями металлов [1,9].

## 1.2 Исторические данные

Месторождение вольфрама «Бом-Горхон» расположено в Петровско-Забайкальском р-не Читинской области на водоразделе рек Бом-Горхон, Мышетая и Зун-Тигня. Рудные массы представлены кварц-гюбнеритовыми жилами, имеющими северо-восточное простирание и пологое падение на юго-восток под углом 20-30°. Протяженность большинства жил 100-200 м.

По вещественному составу на месторождении выделяют тип руды, разделяющийся на две разновидности: кварцевая и грейзеновая. Первая представлена белым кварцем с гюбнеритом, пиритом, сфалеритом, кассетиритом, козалитом, серым сливным кварцем с гюбнеритом и другими рудными минералами, вторая – в основном кварцем, полевыми шпатами и слюдой, в меньшем количестве присутствуют пирит, гюбнерит, сфалерит, лимонит, шеелит. Характер распределения рудных минералов в жилах весьма неравномерный. В исследованных рудных массах месторождения, помимо основного элемента вольфрама, имеются попутные компоненты – висмут и олово.

Коэффициент крепости руд месторождения по шкале проф. М.М. Протодяконова колеблется от 10 до 16. Плотность руды и породы в целике 2,7 т/м<sup>3</sup>, в разрыхленном состоянии 1,73 т/м<sup>3</sup>, влажность 2,9 %. Вмещающие породы достаточно устойчивы, не склонны к горным ударам, не опасны по газу и пыли.

Месторождение отрабатывает подземным способом старательская артель «Кварц». Вольфрамовую руду добывают на штольневых горизонтах[13].

### 1.3 Свойства вольфрама и его соединений. Области применения

Вольфрам – металл светло-серого цвета, один из самых тяжёлых (плотность  $19,3 \text{ г/см}^3$ ) элементов земной коры [14].

Вольфрам принадлежит к тем относительно редким химическим элементам, которые приобрели огромное значение в современной технике. Средневесовое содержание вольфрама в земной коре составляет  $1 \cdot 10^{-4} \%$ .

В самородном состоянии вольфрам не встречается. Большое количество минералов представляют собой соли вольфрамовой кислоты – вольфрамиты, исключение составляет весьма редкий минерал тунгستنит  $\text{WS}_2$  [15]. Вольфрам относится к стратегическим металлам, и без него невозможно себе представить удовлетворение несущих нужд обороны страны, многих отраслей промышленности, культуры и быта. Вольфрам тяжёлый переходной элемент IV группы периодической системы. Существенными свойствами вольфрама являются твердость, значительная плотность, тугоплавкость и высокая активность, которая проявляется в большой фоточувствительности и склонности к образованию прочных химических соединений с другими элементами. Для него характерна переменная валентность: она может быть равна 0,2,3,4,5 и 6. Соединения вольфрама обладают значительной окислительно-восстановительной и каталитической способностью, а его высшие окислы легко полимеризуются и дают ряд более сложных изополи- и гетерополисоединения. В своей совокупности эти свойства и определили практическую ценность металла.

Ещё в конце XIX в. вольфрам не находил широкого применения. Основным потребителем его была чёрная металлургия, где около 90 % вольфрамовым концентратов использовалось для производства легированных сталей. В настоящее время для этих целей в зарубежных странах расходуется менее 25 % вольфрамовых концентратов [14].

Основная область применения вольфрама – металлургия.

Легированная вольфрамом быстрорежущая сталь впервые демонстрировалась на Всемирной выставке в Париже в 1900 г. и с тех пор получила широкое распространение. Отличительное качество вольфрама от других легирующих металлов заключается в том, что он многозначительно увеличивает температуру заковки, что соответственно приводит к сохранению твердости при более высоких температурах – вплоть до 700-800° С (вместо 200-250° С). Поэтому инструмент их быстрорежущей стали позволяет интенсифицировать процесс механической обработки металлов и повысить скорость резания от нескольких метров до десятков метров в минуту.

Работы по исследованию возможности применения вольфрама для придания стали большей твердости проводились ещё в XVIII в., но замечательные механические свойства вольфрамовой стали было впервые получены в 1897 г. русским исследователем Л. Липиным[7].

Ещё большей твердостью при повышенных температурах обладают так называемые стеллиты (сплавы вольфрама с кобальтом и хромом без железа) и особенно карбиды.

Сплавы на основе карбидов (видиа, карболой) дают возможность обрабатывать самые твердые материалы – бронзу и фарфор, стекло и пластики – и не только быстро, но весьма точно, при малом износе самого инструмента.

Вольфрамовые сплавы с никелем, кобальтом, хромом, алюминием и другими металлами обладают рядом замечательных свойств, которые открыли им доступ в различные области промышленности. Так, из них можно изготовить материалы, устойчивые по отношению к концентрированным минеральным кислотам и другим агрессивным химическим реагентам, жаропрочные материалы, устойчивые к коррозии при высоких температурах, а также обладающие превосходными магнитными свойствами.

Интересны некоторые псевдосплавы из вольфрама и молибдена с медью или серебром, получаемые методами порошковой металлургии. Они сочетают отличную электропроводность меди и серебра с исключительной износостойкостью молибдена и вольфрама. Изготавливаемые из них электрические контакты и электроды служат при высоких температурах в 6 раз дольше чем, скажем, обычные медные.

В радиотерапии очень ценится сплав вольфрама с медью и никелем ( $85\%W+10\%Ni+5\%Cu$ ), он хорошо защищает от радиоактивных излучений. Его плотность равна 15, т.е. она в полтора раза выше плотности свинца, поэтому он создает достаточную защиту при меньшей толщине экрана. Из такого сплава производят также тары для хранения радия и других радиоактивных веществ [18].

Известно, что в обычных электрических лампочках нить накаливания из металлического вольфрама незаменима; она позволяет довести накал до  $2200^{\circ}C$ , поэтому обладает высокой светоотдачей. Не меньшую ценность представляет вольфрам в качестве эмиттера электронов в эмиссионных трубках, так как обладает устойчивостью к плавлению и улетучиванию.

Вольфрамовая проволока применяется в качестве обмотки в восстановительной атмосфере в высокотемпературных электропечах для работы в интервале  $1200-2000^{\circ}C$ .

Химическая устойчивость металлического вольфрама делает его весьма пригодным конструкционным материалом в атомных реакторах, где теплоносителем являются расплавленные щелочные металлы.

Электроды из вольфрама используются для получения плазмы – высокотемпературной газовой смеси положительно заряженных ионов с электронами.

Хорошими свойствами обладают вольфрамовые краски и красители.

Существенное значение приобрели монокристаллы вольфрама кальция, которые используются в качестве лазеров.

Вольфрам оказывает каталитическое действие на процесс диссоциации (атомизации) водорода, а также при графитизации угля и в производстве синтетических алмазов[16].

Вольфрам – наиболее тугоплавкий металл из всех металлов, близко к нему подходит только рений. Вольфрам плавится только при  $3410^{\circ}\text{C}$ , кипит при  $6690^{\circ}\text{C}$ .

Цвет и внешний вид вольфрама зависит от способа его получения. Сплавленный вольфрам напоминает по цвету платину, а порошок вольфрама – серый, тёмно-серый и даже чёрный, в зависимости от зернения: чем мельче зёрна – тем темнее цвет.

Вольфрам парамагнитен и хорошо проводит электрический ток.

Электрохимический потенциал по отношению к водородному электроду у вольфрама  $+0,88\text{ В}$ .

Полированный вольфрам устойчив в дистиллированной воде и не окисляется даже в течении 8 дней, но в морской воде его окисление становится заметным уже спустя 8 часов.

Вольфрам нерастворим в соляной кислоте любой концентрации при комнатной температуре, но при нагревании до  $110^{\circ}\text{C}$  растворимость его ничтожна. Серная кислота реагирует с вольфрамом более энергично, образуя слегка синеватый раствор. Концентрированная азотная кислота при нагревании образует на поверхности компактного вольфрама защитную пленку окиси. Аналогичное действие производит царская водка при комнатной температуре.

Плавиковая кислота не действует на вольфрам ни на холоду, ни при нагревании, но в смеси с азотной кислотой действует быстро, образуя фториды и оксифториды[19,20].

Трёхокись вольфрама  $\text{WO}_3$  встречается в природе в виде минерала тунгстита или вольфрамовой охры; окись не растворима в воде и во всех кислотах, кроме плавиковой.

В растворах едких щелочей, аммиака или соды  $WO_3$  растворяется с образованием солей вольфрамовой кислоты – вольфраматов. Удельный вес  $WO_3$  - 7,2; трёхокись вольфрама начинает заметно сублимировать при  $850^\circ$  С. Теплота образования  $WO_3$  - 195 ккал/моль.

Трёхокись вольфрама легко восстанавливается водородом и углеродом до металла[17].

Трёхокись вольфрама получают преимущественно из руд разложением соляной кислотой вольфраматов.

Прокалённый  $WO_3$  представляет собой кристаллический порошок лимонно-жёлтого цвета. Он плавится при  $1200^\circ$  С и кипит около  $1430^\circ$  С, но уже задолго до плавления возгоняется, особенно быстро при  $900^\circ$  С. При трении излучает синий свет. В обычных условия  $WO_3$  желтого цвета, но при увеличении температуры слегка зеленеет; на свету приобретает синий цвет, что означает восстановление вольфрама до более низкой валентности [16].

#### **1.4 Минеральные формы вольфрама**

В минеральных формах вольфрама проявляется его переменная валентность, однако в природных соединениях вольфрама наиболее устойчивы его шестивалентные формы. Природные минералы вольфрама представляют собой химические соединения его с другими металлами и кислородом. Наиболее распространены и представляют промышленный интерес кислородные соединения вольфрама с железом, марганцем – минералы группы вольфрамита, и кальцием – минералы группы шеелита. Всего известно более 20 минералов вольфрама. Как правило, это соединения (соли) вольфрамовой кислоты с железом, марганцем, кальцием, молибденом, свинцом, медью, цинком и другими металлами (таблица 1).

Таблица 1 - Минералы промышленных вольфрамовых руд

| Минерал и его формула             | Химический состав теоретический (фактический), %                                            | Элементы-примеси, %                                                                                                                                                                     | Признаки                                                                           | Примечания                                                                                          |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ферберит $\text{FeWO}_4$          | $\text{WO}_3$ 76,32; FeO 23,68 ( $\text{WO}_3$ 75,01-76,46; FeO 21,12-22,54; MnO 2,94-1,41) | $\text{TiO}_2$ 0-1,8; Sc 0-0,01; $\text{MoO}_3$ 0-1; CaO 0-1,36; $\text{Al}_2\text{O}_3$ 0-0,25; $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0-0,28; $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 0-0,002; $\text{SiO}_2$ 0-0,76 | Удлиненно-пластинчатые кристаллы. Излом неровный. Чёрный, с металлическим блеском. | Промышленный минерал комплексных сурьмяно-вольфрамовых руд                                          |
| Вольфрамит (Fe, Mn) $\text{WO}_4$ | $\text{WO}_3$ 74,21-76,60; FeO 4,02-19; MnO 5-18,28                                         | $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 0,03-1,09; $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 0,02-0,49; Sc 0-0,008; $\text{Al}_2\text{O}_3$ 0-0,26                                                                        | Хрупкий. Коричневато-железо-чёрный; блеск полуметаллический.                       | Ведущий промышленный минерал жильных и штокверковых олово-вольфрамовых и вольфрамовых месторождений |

Продолжение таблицы 1

|                                               |                                                                                                     |                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                       |
|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Гюбнерит $MnWO_4$                             | $WO_3$ 76,57;<br>$MnO$ 23,43<br>( $WO_3$ 76,34-<br>77,23; $MnO$<br>18,89-22,87;<br>$FeO$ 0,72-4,49) | $Nb_2O_5$ 0-<br>0,115; $Ta_2O_5$<br>0-0,016; $MoO_3$<br>0-0,19; $Al_2O_3$<br>0,03-0,06; $CaO$<br>0-0,92; $TiO_2$ 0-<br>0,1 | Желтовато-<br>коричневый; блеск<br>смолистый.                                                                                                                                                   | Промышлен-<br>ный минерал<br>жилых и<br>штокверковых<br>сульфидно-<br>молибден-<br>вольфрамовых<br>месторожде-<br>ний |
| Шеелит $CaWO_4$                               | $MoO_3$ до 11,7<br>( $MoO_3$ до<br>21,02)                                                           | $MoO$ 0,05-1,67;<br>TR 0,0-0,6;<br>$Al_2O_3$ 0-0,36;<br>$SiO_2$ 0-0,5                                                      | Тетрагональный,<br>октаэдрический,<br>реже таблитчатый.<br>Бесцветный до<br>бледно-желтого,<br>блеск стеклянный,<br>переходящий в<br>алмазный.<br>Флюоресцирует в<br>голубовато-белых<br>тонах. | Основной<br>промышлен-<br>ный минерал<br>штокверных и<br>скарновых<br>вольфрамо-<br>вых<br>месторожде-<br>ний         |
| Молибдо-шеелит<br>(зейригит)<br>$Ca(W,Mo)O_4$ | $MoO_3$ до 11,7<br>( $MoO_3$ до<br>21,02)                                                           |                                                                                                                            | Кристаллы<br>дипирамидального<br>облика. Излом<br>раковистый.<br>Буровато-зеленовато-<br>жёлтый. Блеск<br>жирный.<br>Флюоресцирует<br>зеленовато-жёлтым<br>светом.                              | Промышлен-<br>ный минерал<br>преимущественно в рудах<br>молибден-<br>вольфрамовых<br>скарнов                          |

Сравнительно редко в гипергенных условиях встречаются соединения вольфрама со свинцом (распит, штольцит), алюминием (антуанит) и др.

Промышленное значение из них имеют минералы группы вольфрамита (ферберит, вольфрамит, гюбнерит) и шеелита[14].

## **1.5 Исследование на обогатимость**

### **1.5.1 Задачи, решаемые при исследовании руд на обогатимость**

Исследование на обогатимость – это комплекс работ, позволяющих в итоге:

- выбрать методы разделения слагающих руды минералов;
- выбрать технологическую схему обогащения руды;
- предсказать (рассчитать) технологические показатели схемы обогащения;
- разработать технологический регламент обогащения руды и, следовательно, создать основу для проектирования фабрики;
- оптимизировать параметры технологического процесса;
- объяснить механизм технологического процесса;
- разработать и испытать новые машины для обогащения и совершенствовать имеющиеся.

Исследование на обогатимость выполняют в следующих случаях:

- при разведке месторождений и утверждении запасов;
- разработке технологического регламента обогащения;
- совершенствовании схемы обогащения и ее оптимизации;
- разработке и испытаниях новых параметров и новых режимов эксплуатации аппаратов и схем;
- получении закономерностей процессов подготовки руды и ее обогащения, т. е. фактически при необходимости решения вопросов теории обогащения.

Обогащение руд во всем мире получило большое распространение.

Обогащаются почти все руды. Накоплен огромный фактический материал, связанный с обогащением руд всех типов. Этот материал позволяет специалистам при наличии весьма малой априорной информации предсказать возможные показатели обогащения и в ряде случаев начать обогащение руды на месторождении практически без опытных работ. Так, в частности, можно поступить, и поступают при разработке россыпных месторождений золота. Однако это неприемлемо при строительстве любой фабрики, обязанной обеспечивать при обогащении определенные технико-экономические показатели, а также при современном подходе к комплексному использованию руд. Нельзя выбрать и рассчитать оборудование фабрики, не обладая полной и конкретной информацией о технологических свойствах руды.

Исследование на обогатимость как комплекс работ, нацеленных на результат, прошло длительный путь развития. Это развитие связано как с появлением и использованием новых технологических аппаратов, так и с появлением и использованием нового аналитического и лабораторного оборудования.

Обогатительные фабрики, как правило, уникальны. И связано это, прежде всего, с уникальностью руды любого месторождения. Природа не повторяется и оставляет всегда значительную неопределенность результата обогащения даже при весьма полной априорной информации.

Поэтому основным средством решения задачи оценки обогатимости руды в конечном счете становится эксперимент, в том числе экспериментальное изучение различных характеристик руды, свойств обогатительных машин и т. п.

Эксперимент нужно правильно поставить. Исследование обогатимости руды – это большой, развивающийся во времени эксперимент, и его тем более нужно выполнить предельно правильно, чтобы обеспечить приемлемую точность результата при минимуме затрат времени и средств.

Обычно этот эксперимент выполняется многими специалистами, каждый из которых владеет каким-либо методом измерений, испытаний, анализа.

Объем исследований зависит от многих факторов. Среди них: вид задачи, тип руды, уровень требований к качеству результата.

Это приводит к различным схемам проведения исследований на обогатимость, но в значительном количестве случаев общая схема исследования на обогатимость будет такой:

1. Отбор технологической пробы.
2. Подготовка технологической пробы.
3. Изучение вещественного состава.
4. Изучение физических свойств руды и раскрытия минералов.
5. Обзор и анализ априорной информации.
6. Обоснование и составление методик экспериментов.
7. Выполнение опытов (изучение технологических свойств).
8. Составление вариантов технологической схемы или режимов.
9. Техничко-экономические оценки вариантов.
10. Испытания технологической схемы или режимов.
11. Техничко-экономические показатели испытаний.
12. Составление отчета или другого документа, в частности, технологического регламента.

В разработке технологических схем и аппаратурных решений обогатительных фабрик огромное значение имеет опыт использования какого-либо разделительного признака. Несмотря на прогресс техники, неизменными в течение десятков лет остаются решения: руды цветных металлов обогащаются флотацией; руды черных металлов – магнитной сепарацией; угли – тяжелосредной сепарацией, отсадкой и флотацией и т. п.

Появляющиеся новые решения всегда являются предметом пристального внимания и в случае возможного использования – испытываются и внедряются.

Поэтому практическими задачами исследования руд на обогатимость являются:

- разработка технологической схемы с использованием опыта переработки подобной руды;
- разработка нового технологического режима использования оборудования;
- испытание и внедрение нового оборудования[21].

### **1.5.2 Значение обогащения полезных ископаемых**

*Обогащение полезных ископаемых* - это отрасль промышленности, перерабатывающая твёрдые полезные ископаемые с намерением получить концентраты, т.е. продукты, качество которых выше качества исходного сырья и соответствует требованиям дальнейшего использования их в народном хозяйстве.

Качество полезных ископаемых и продуктов обогащения подсчитывается содержанием ценного (полезного) компонента, примесей, элементов-спутников, а также крупностью и влажностью материала.

*Ценным компонентом* считают такой элемент или природное соединение, для выделения которого добывается полезное ископаемое. В нашем случае ценным компонентом является  $WO_3$  триоксид вольфрама.

Примеси могут быть полезными и вредными.

*Полезными примесями* называют элементы или природные соединения, содержащие в небольших количествах полезные ископаемые, которые, соединяясь с ценным компонентом, увеличивают его качество или облегчают его извлечение.

*Вредными примесями* называют элементы или природные соединения, содержащие в малых количествах в полезных ископаемых, которые, соединяясь с ценным компонентом, уменьшают его качество или затрудняют его выделение.

*Элементами-спутниками* называют ценные элементы, которые содержатся в полезных ископаемых в небольших количествах, и их выделение из существующего полезного ископаемого становится экономически оправданным потому, что они извлекаются из недр земли попутно с основным ценным компонентом.

Качество полезного ископаемого тем выше, чем больше в нем содержится полезного компонента, элементов-спутников и полезных примесей и чем меньше содержится вредных примесей. Чем качественнее продукт, тем он богаче, поскольку содержит немалое количество полезного компонента.

Само по себе металлургическое или химическое обогащение полезного ископаемого оправдано только в том случае, когда содержание в нем полезного компонента не меньше некоторого предела, определяемого уровнем развития техники и технологии производства. Включение обогащения в систему переработки полезных ископаемых даёт возможность выделить богатые продукты – концентраты и использовать сырье с высоким экономическим эффектом. При этом достигается следующее:

- повышаются промышленные запасы полезных ископаемых, поскольку становится возможной добыча бедных руд и многобалластных углей;
- увеличивается продуктивность труда и облегчаются системы разработки, т.е. становятся дешевле работы по добыче полезных ископаемых, так как можно вести не выборочную, а полную выемку руды и полнее механизировать горные работы;
- дешевеет металлургическая или химическая переработка полезных ископаемых, так как с повышением содержания полезного компонента в продуктах, которые поступают на металлургические или химические фабрики, резко уменьшаются расходы топлива, флюсов, кокса, электроэнергии, химических реактивов, растёт производительность металлургических печей и химической аппаратуры, повышается качество

продукции и снижаются потери ценного компонента в отвальных продуктах;

- полезные ископаемые используются комплексно, так как обогащение позволяет извлечь из них все или почти все ценные компоненты, имеющие значение для современной промышленности;
- уменьшаются расходы на транспортирование, поскольку на дальние расстояния будут перевозиться только концентраты, а не весь объём добываемого ископаемого сырья.

Поэтому обогащение полезных ископаемых считают важной отраслью промышленности, развитие которой требуется интересами народного хозяйства[22].

### **1.5.3 Методы, процессы и операции обогащения**

Полезные ископаемые – непростой комплекс различных минералов. Ценный компонент в полезном ископаемом обычно есть в составе соответствующих минералов. Минералы, содержащие ценный компонент, называют *полезными минералами*. Минералы, не содержащие ценный компонент или полезных примесей, называют *пустой породой*. Обычно полезные минералы включены в состав в виде зёрен различной крупности в пустую породу, которую часто называют *вмещающей породой*.

По ходу совершенствования техники обогащения и технологии последующей переработки продуктов обогащения, а также при росте потребности народного хозяйства в конкретном сырье, минералы в конкретном полезном ископаемом могут быть переведены из ряда пустой породы в разряд полезных минералов.

Извлечение ценного компонента из полезного ископаемого в итоге происходит в результате той переработки, при которой слагающее его минералы подвергаются химическим преобразованиям.

Обогащение полезных ископаемых – *механическая обработка* их, не связанная с химическими реакциями внутри минералов. Химический состав до и после обогащения остается постоянным. Повышение качества полезного ископаемого достигается *разделением минералов*. В одни продукты, называемые *конcentратами*, выделяется весовая часть полезных минералов и полезных примесей, в другие, называемые *хвостами*, выделяется существенная часть минералов пустой породы и вредных примесей. Хвосты выносятся из процесса обогащения и складываются в хвостохранилище, а концентраты отправляются для дальнейшей переработки и использования.

Повышение качества полезного ископаемого происходит благодаря выделению пустой породы и концентрации полезных минералов в малом объёме. При этом повышается количество ценного компонента, так как почти всё его количество оказывается сосредоточенно в концентрате. Существует множество методов обогащения, но основными являются *гравитационный, флотационный и магнитный методы*.

Методы обогащения разделяются на процессы обогащения. Процесс обогащения – это отделение одних минералов от других на основании используемого различия в свойствах минералов.

Процессы обогащения состоят из операций.

Обогащение довольно редко можно совершить в один этап и разделить сразу концентрат и хвосты. Обычно после первого этапа обогащения концентрат ещё не совсем обогащен, а хвосты ещё не совсем бедны и должны быть подвергнуты повторному обогащению. Для этого применяются перемешивание концентратов и контрольное дообогащение хвостов. Все эти последовательные этапы называют стадиями обогащения, а продукты, приходящие из предыдущей стадии обогащения в следующую, называются промпродуктами (промежуточными продуктами).

Полезные ископаемые на обогатительных фабриках проходят ряд следующих друг за другом процессов обработки, которые по своему

предназначению в технологическом цикле завода можно разделить на подготовительные, собственно обогащительные и вспомогательные.

К подготовительным относятся процессы измельчения, дробления, грохочения и классификации, в которых осуществляется разьединение минералов и разделение обрабатываемого полезного ископаемого на классы крупности, что нужно для удачного осуществления обогащения.

К обогащительным относятся процессы разделения минералов, которые позволяют выбрать из полезного ископаемого концентраты и хвосты.

К вспомогательным процессам относят процессы деэмульсации концентратов и складирование хвостов, в которых снижается влажность концентратов до установленного предела и очищаются сточные производственные воды фабрики перед сбросом в водоёмы общего пользования или перед вторичным использованием их на заводе.

Ступенчатые операции обработки полезных ископаемых на обогащительных фабриках составляют технологические схемы обогащения[22].

#### **1.5.4 Технологические показатели обогащения**

К ключевым технологическим показателям обогащения относят: содержание компонентов в исходном сырье и продуктах обогащения, степень концентрации полезного ископаемого, выхода продуктов обогащения, извлечение компонентов в продукты обогащения и эффективность операций разделения.

*Содержанием компонента* считают отношение веса компонента в продукте к весу продукта. Содержание выражают в процентах, в долях единицы и в граммах на тонну.

*Степенью концентрации*, которая достигается при обогащении полезных ископаемых, считают отношение содержания полезного

компонента в концентрате к содержанию его в исходном сырье. Степень концентрации демонстрирует, во сколько раз концентрат богаче исходного сырья.

*Выходом продукта обогащения* считают отношение веса продукта к весу перерабатываемого исходного материала. Выход выражают в процентах или долях единицы. Величина, обратная выходу, выраженная в долях единицы, обозначает число тонн исходного материала, из которых при обогащении получается одна тонна продукта.

*Извлечением полезного компонента в продуктах обогащения* считают отношение веса компонента в продукте к весу того же компонента в исходном материале. Извлечение выражают в процентах или долях единицы. Извлечение полезного компонента в концентрат демонстрирует, какая доля этого компонента перешла при обогащении из исходного материала в концентрат.

*Эффективностью обогащения* считают отношение приращения веса ценного компонента в случае идеального обогащения к приращению веса компонента в случае идеального обогащения, когда концентрат выделяется только весь ценный компонент. Приращение веса ценного компонента в концентрате определяется как разность между весом компонента в концентрате и весом компонента в исходном материале, взятом в количестве, равном весу концентрату. Эффективностью обогащения выражают в процентах или долях единицы. Эффективностью обогащения оценивают степень приближения действительного процесса обогащения к идеальному [22].

### **1.5.5 Основные сведения по обогащению вольфрамовых руд**

Для извлечения вольфрама из руды прежде всего необходимо её обогатить, чтобы освободиться хотя бы от основной массы породы и довести концентрацию ценного металла до более высоких значений[22]. Так как

руды обычно содержат от 0,2 до 2 %  $WO_3$ , степень обогащения составляет от 30 до 120%.

Схемы обогащения руд обычно включают следующие операции: сортировку; дробление; предварительное обогащение в тяжёлых суспензиях; отсадку крупновкрапленной рудной фракции и выделение хвостов; обогащение на винтовых сепараторах; измельчение в стрежневых или шаровых мельницах и классификацию; концентрацию на столах и шлюзах или флотацию; доизмельчение промежуточных продуктов; доводку черновых концентратов флотогравитацией, электромагнитной и электростатической сепарацией; доводку методами химического обогащения.

Сортировка руды после крупного дробления проводится на движущихся плоских транспортёрных лентах после предварительной промывки рудных кусков. Схемы обогащения зависят от минералогического состава руд, размера вкрапленности минералов вольфрама, комплексности руды.

Вольфрамовые руды обогащают различными способами, но вначале проводят обогащение на гравитационных столах. Высокая плотность вольфрамита ( $7,1 - 7,5 \text{ г/см}^3$ ) обеспечивает возможность его отделения гравитационными методами от ряда минералов, имеющих плотность ниже  $3,5 - 4 \text{ г/см}^3$  (кварц, карбонаты, полевые шпаты и др.). Для предварительного гравитационного обогащения крупновкрапленных вольфрамовых руд стали применять обогащение в тяжёлых суспензиях, используя в качестве суспензоида сферический (гранулированный) порошок ферросилиция. Полученный грубый концентрат после измельчения поступает на дальнейшее обогащение гравитационными методами.

Гравитационные методы не обеспечивают отделение вольфрамита от касситерита и большого количества сульфидов, которым присуща высокая плотностью[14]. Широко применяется флотация, которая позволяет не только отделить вольфрам от других сопутствующих металлов, но и

селективно отделить их друг друга. В частности, для повышения извлечения вольфрама из шеелитовых руд рекомендуется применять при флотации полиакриламид. При этом содержание вольфрама достигается 84 % [23].

Для отделения сульфидных минералов от вольфрамита используют флотацию в кислой среде, а в качестве реагентов ксантогенат и керосин[24].

Шеелит хорошо флотируется в щелочной среде ( $\text{pH} = 10 \div 11$ ) при использовании в качестве собирателя олеиновой кислоты, олеата натрия[24] или некоторых заменителей[25, 26]. Регулятором среды обычно служит сода, в качестве вспенивателей применяют сосновое масло, терпинеоль, технический крезол и др.[24]. При переработке вольфрамитовых руд часто проводят магнитную сепарацию, которая позволяет отделить вольфрам от немагнитных минералов. Для этого рекомендуют длительно обрабатывать руду разбавленной серной кислотой, после чего её промывают и пропускают через магнитный сепаратор[16].

Вольфрамовые концентраты содержат обычно до 60 %  $\text{WO}_3$ , а в случае применения магнитной сепарации концентрация окиси вольфрама может быть повышена до 73% [27].

После флотации вольфрамовый концентрат обезвоживают и сушат. Как правило, его подвергают последующей обработке с целью перевода вольфрама в химические соединения, пригодные для получения чистого металла. Обжиг вольфрамовых концентратов производят лишь в тех случаях, когда они содержат много примесей; вольфрамит и шеелит при этом не претерпевают никаких изменений, но из концентрата удаляется значительная часть серы и мышьяка в виде летучих соединений[16].

Шеелитовые концентраты доводят до установленных кондиций по примесям различными методами химической обработки. Так, для снижения содержания фосфора концентрат обрабатывают на холоду соляной кислотой. При этом частично удаляется кальцит и доломит[24].

## 2 Объект и методы исследования

Объектом исследования в данной работе явились хвосты обогащения вольфрамовых руд Бом-Горхонского месторождения, расположенные в Петровско-Забайкальском р-не Читинской области на водоразделе рек Бом-Горхон, Мышетая и Зун-Тигня. В данной работе поставлена задача выявить причину такого низкого выхода при доизвлечении вольфрама и дать направление по его увеличению. Непростой химический, минералогический и гранулометрический состав лежалых хвостов, комплект породообразующих и полезных минералов нуждаются в дополнительных исследованиях физико-механических и технологических свойств сырья.

По данным, полученным из лаборатории ООО «Старательская артель «Кварц», хвосты обогащения содержат две разновидности: кварцевую и грейзеновую. Первая представлена белым кварцем с гюбнеритом, пиритом, сфалеритом, кассетиритом, козалитом, серым сливным кварцем с гюбнеритом и другими рудными минералами, вторая – в основном кварцем, полевыми шпатами и слюдой, в небольшом количестве есть пирит, гюбнерит, сфалерит, лимонит, шеелит. Помимо основного элемента вольфрама, имеются попутные компоненты – висмут и олово.

Для осуществления исследований применялась представительная технологическая проба лежалых хвостов обогащения вольфрамовых руд. Пробоподготовку проводили по ГОСТ 14180-80 «Руды и концентраты цветных металлов. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения влаги».

Гранулометрический состав исходного материала осуществляли методом ситового анализа. Определение удельной поверхности материала осуществляли по методу воздухонепроницаемости на приборе *Соминского-Ходакова*. Влажность определяли в сушильном шкафу при температуре 100° С. Физико-механические характеристики руды определяли по ГОСТ 25732-88 «Руды железные и марганцевые, концентраты, агломераты и

окатыши. Методы определения истинной, объёмной, насыпной плотности и пористости». Промывистость руды определяли в сосудах с перемешиванием. Оценку вели на материале фракции  $-0,25+0$  мм. Выделение общей магнитной фракции, а затем её разделение с выделением гюбнерита в слабомагнитную фракцию и магнетита с пиритом в сильномагнитную осуществляли магнитной сепарацией.

### **3 Расчеты и аналитика**

Сложный гранулометрический, химический, минералогический состав хвостохранилищ, а также большой набор содержащихся в них полезных ископаемых (от главных и попутных компонентов до простейших строительных материалов) определяют индивидуальный подход к оценке каждого хвостохранилища [28,29].

Принято решение исследовать физико-механические характеристики хвостов обогащения следующими методами.

#### **3.1 Отбор проб руды для исследования**

Для проведения исследований производят отбор проб материала.

Обычно отбор проб производят методом квартования или квадратования.

Перед квартованием необходимо тщательно перемешать исходный материал перебрасыванием. Перемешивание перебрасыванием заключается в том, что двое рабочих, становясь в двух противоположных сторон насыпи, чередуясь, перебрасывают лопатами опробуемый материал в другое место. Эту операцию повторяют несколько раз, после чего перемешанный материал располагают в виде диска равномерной толщины и затем приступают к квартованию. Материал делят двумя взаимно перпендикулярными диаметрами на четыре четверти. Две противоположные четверти отбрасывают. Оставшиеся четверти ссыпают в конус, трехкратно перемешивают, превращают в диск и снова квартуют. Эти операции продолжают до тех пор, пока не получают пробу требуемой массы.

*Метод квадратования* применяют при сокращении относительно небольшого количества мелкого материала. Опробуемую массу тщательно перемешивают и разравнивают на гладкой чистой поверхности (лист

фанеры) в виде тонкого слоя одинаковой толщины. Слой делят на равный квадрат, после чего из каждого квадрата отбирают небольшие порции от всей толщии материала. Отдельные порции объединяют в среднюю пробу.

### **3.2 Определение гранулометрического состава руды методом ситового анализа**

Дисперсность (раздробленность) определяет технологические свойства сыпучего материала и может быть представлена функцией распределения частиц (зерен) по крупности или удельной поверхностью частиц.

Для оценки степени дисперсности используются различные характеристики: наименьший и наибольший размер частиц, их разность (или их отношение); средний размер частиц; зерновой (гранулометрический) состав; удельная поверхность и др.

Тем не менее, особенно полно дисперсность характеризуется гранулометрическим (зерновым) составом.

В настоящее время насчитывается несколько десятков разновидностей методов дисперсионного анализа. Целесообразность использования отдельных методов обусловлена их техническими возможностями и специфическими требованиями соответствующих производств. Ниже приведена классификация основных методов дисперсионного анализа (таблица 2).

Таблица 2 - Классификация основных методов дисперсионного анализа

| Название метода                                                   | Определение зернового состава                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Определение удельной поверхности                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Методы, их разновидности и некоторые варианты (по типам приборов) | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Методы ситового анализа</li> <li>✓ Методы седиментационного анализа: <ul style="list-style-type: none"> <li>• воздушная седиментация;</li> <li>• жидкостная седиментация.</li> </ul> </li> <li>✓ Оседание в гравитационном поле</li> <li>✓ Весовые способы и приборы</li> <li>✓ Пипеточные способы и приборы</li> <li>✓ Отмучивание суспензии</li> <li>✓ Ареометрические и поплавковые способы и приборы</li> <li>✓ Турбидиметрические способы</li> <li>✓ Оседание в поле центробежных сил</li> <li>✓ Пробирочные центрифуги</li> <li>✓ Роторные центрифуги</li> <li>✓ Методы микроскопического анализа: <ul style="list-style-type: none"> <li>• оптическая микроскопия;</li> <li>• электронная микроскопия.</li> </ul> </li> <li>✓ Методы подсчета числа частиц (счетчик Каултера)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Турбидиметрические методы</li> <li>✓ Методы, основанные на газопроницаемости порошка: <ul style="list-style-type: none"> <li>✓ определения при атмосферном давлении;</li> <li>✓ определения при разрежении.</li> </ul> </li> <li>✓ Адсорбционные методы</li> </ul> |

Характеристику, определяющую зависимость количества частиц от их размера, называют *гранулометрическим или зерновым составом материала*.

Гранулометрический состав полидисперсного материала может быть представлен различными способами. Общими для них является то, что во всех случаях они описывают некоторую функцию размера частиц  $x$ . Такими функциями могут быть:

- процент по массе (весовой), меньших или равных данному размеру (выход по минусу):

$$Q=f_1(x);$$

- весовое содержание частиц, больших или равных данному размеру (выход по плюсу):

$$q=f_2(x).$$

Очевидно, что для любого  $x$  сумма определяется по формуле:

$$Q+q=100\%;$$

- фракционный состав определяется по формуле:

$$\Delta Q(\text{или } \Delta q)=f_3(x);$$

- кривая распределения рассчитывается по формуле:

$$F=dQ/dx=f_4(x).$$

Гранулометрический состав представляет собой развернутую характеристику материала. Вместе с тем, часто бывает нужно оценить дисперсность каким-либо одним усредненным показателем. Таким показателем может являться средний размер частиц смеси, рассчитываемый по данным гранулометрического состава. Существуют различные способы усреднения. Иногда определяют размер средневзвешенный по объёму (по массе)  $x_{\text{ср./об.}}$  и ещё чаще – по поверхности зёрен  $x_{\text{ср./п.}}$ . При этом пользуются следующими формулами:

$$x_{\text{ср./об.}} = \frac{\sum \Delta Q x_{\text{ср.}}}{100} ;$$

$$x_{\text{ср./п.}} = \frac{100}{\sum \Delta Q / x_{\text{ср.}}}.$$

В промышленной практике сыпучий материал характеризуют по составу последующим образом:

- распределением его частиц по размеру, определяемым *ситовым методом*;
- средним значением *удельной поверхности* частиц.

*Ситовой анализ* – старейший, наиболее простой и наглядный метод определения зернового состава. Его смысл заключается в нахождении количества материала, удерживаемого сеткой с отверстиями известного размера.

Международной системы сит не существует, поэтому в разных странах имеются свои наборы сит. В ГОСТ 3584 – 73 приведены сведения о принятой в РФ системе сит.

Сита бывают пробивные, изготавливаемые из металлических листов путём штампования в них размерами отверстий сита; плетёные – из железной проволоки и тканые – из бронзовой, медной и другой проволоки или шелка, капрона, и подразделяются на контрольные (К) и высокой точности (В).

Размером сита считают длину стороны квадратной ячейки, образуемой переплетением ткани или сетки. Нижняя граница размеров ячеек сит в ГОСТ 3584 – 73 находится около 40 мкм. Наиболее тонкие могут быть задействованы исключительно для анализа неплохо просеивающихся (не слипающихся) порошков. Отношение размера ячеек сита к размеру отверстия следующего, более мелкого сита является неизменной величиной и называется модулем набора сит. Отношение общей площади отверстий к общей поверхности сита также остается постоянным и равным 36 % для всего ряда сит.

Для определения степени дисперсности полный ситовой анализ в машинном рассеве проводят в нижеследующем порядке.

1. Пробу измельченного сыпучего материала располагают на сите с самыми большими размерами ячеек в данном наборе и просеивают. Чаще всего, при рассеве, сита ставят друг над другом и разделяют пробу на фракции за одну стадию.

2. Для лучшего просеивания анализируемого материала набор сит устанавливают на вибростол.

3. С помощью регулятора, находящегося на приборе, устанавливают интенсивность вибрации (8 – 9) и время просеивания (15 – 20 мин.).

4. Число фракций должно укладываться в пределы: менее 5 и более 20. Размеры частиц образующихся фракций ограничены размерами отверстий сита.

5. Материал, прошедший через сито, попадает на следующее сито, более тонкое, и так до последнего, наиболее тонкого.

*Графическое выражение результатов дисперсионного анализа.*

Наряду с табличной формой представления гранулометрического состава, используют также и графическую. Достоинством ее является возможность уменьшения погрешностей, связанных с определениями отдельных фракций. Пользуясь табличной формой, можно сравнивать гранулометрию различных материалов только при условии, что сопоставляются фракции, ограниченные одними и теми же пределами размеров частиц. При графическом изображении это ограничение отпадает. Кривая гранулометрического состава, как правило, плавная. Ее строят по экспериментально установленным точкам или проводят между ними там, где построение по точкам нарушает плавность кривой.

Для построения помольной характеристики необходимо данные анализа выразить так, как это показано в таблице 3.

Таблица 3 – Ситовой анализ шамота

| Фракция, мм | Содержание фракции, % | Суммарный выход, % |       |
|-------------|-----------------------|--------------------|-------|
|             |                       | сверху             | снизу |
| >5,25       | 4,0                   | 4,0                | 100,0 |
| 5,25-2,8    | 8,3                   | 12,3               | 96,7  |
| 2,8-1,7     | 10,2                  | 22,5               | 87,7  |
| 1,7-0,54    | 36,5                  | 59,0               | 77,5  |
| 0,54-0,20   | 18,2                  | 77,2               | 41,0  |
| <0,2        | 22,8                  | 100,0              | 22,8  |
|             | 100                   | -                  | -     |

В графах “суммарный выход” приведена сумма выхода всех предыдущих фракций, считая сверху или снизу. В графе “сверху” показано, какой процент от всей исходной пробы остался бы на данном сите, если бы оно было верхним в комплекте, взятом для анализа. В графе “снизу” показан выход материала, прошедшего через данное сито при условии, если бы оно было нижним в комплекте.

По данным таблицы строят помольную характеристику (рисунок 1).

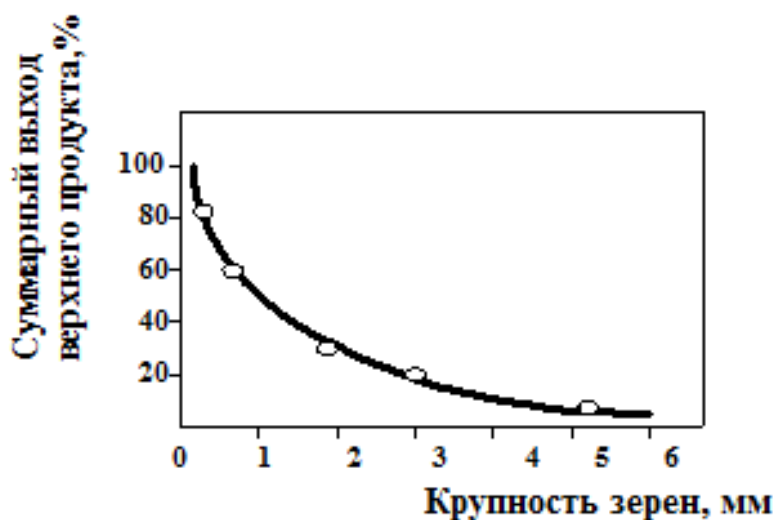


Рисунок 1 – Помольная характеристика: внутренний диаметр шаровой мельницы 2200 мм; скорость вращения 22 об/мин; мощность электродвигателя 40 кВт; производительность 8 т/ч; размер сита 4 мм; материал – часовярский шамот

Результаты ситового анализа представляют графическим способом в виде дифференциальной кривой распределения, которая демонстрирует процентное содержание каждой фракций в материале, либо в виде интегральной кривой распределения, показывающей суммарное процентное содержание всех фракций меньше (или больше) данного размера (рис. 2).

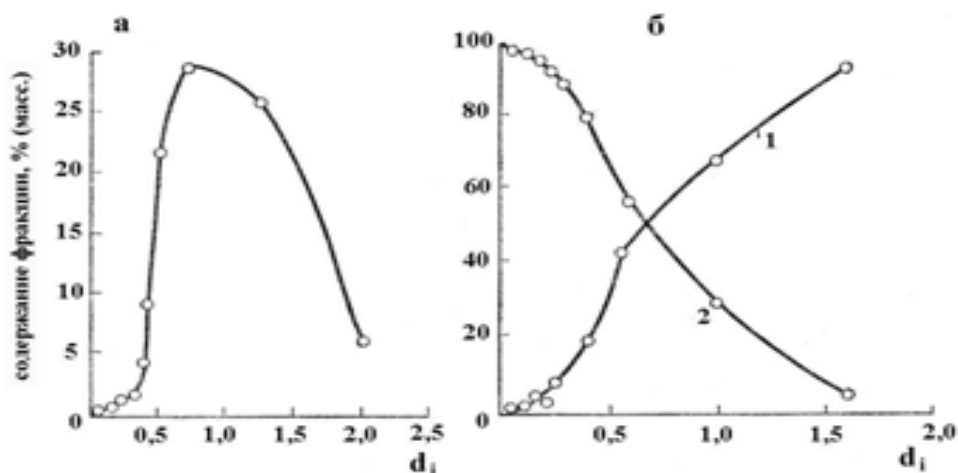


Рисунок 2 - Результаты ситового анализа:

а - дифференциальная кривая распределения, б – интегральные кривые распределения; 1 – проход, 2 – остаток на сите

### 3.3 Определение удельной поверхности измельченного материала на приборе ПСХ-2

При оценке технологических свойств порошкообразных материалов величина удельной поверхности, под которой понимают поверхность всех частиц материала в единице объема или массы, имеет в ряде случаев решающее значение.

*Удельная поверхность* – это поверхность всех частиц материала в единице объема или массы. Поскольку единица объема содержит  $\gamma$  единиц массы, где  $\gamma$  – плотность материала, поверхность, приходящаяся на единицу объема, в  $\gamma$  раз больше поверхности, приходящейся на единицу массы.

Для многих технологических процессов удельная поверхность материала, как характеристика дисперсности, выигрышна тем, что определяется только одной величиной. По величине удельной поверхности (выраженной в  $\text{см}^2/\text{см}^3$ ) или ( $\text{см}^2/\text{г}$ ) можно судить о некоторых физико-химических свойствах порошкообразных материалов.

Удельная поверхность материала может быть в ряде случаев измерена прямыми определениями, но может быть и рассчитана на основе данных о гранулометрическом составе по формулам:

$$S \approx \frac{6}{\gamma} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{dQ}{x};$$

$$S \approx \frac{6}{\gamma} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{dQ}{x_{\text{ср.}}},$$

где  $Q$  – содержание частиц в долях единицы;

$\gamma$  – плотность материала в г/см<sup>3</sup>;

$x$  – размер фракции в см;

$S$  – удельная поверхность в см<sup>2</sup>/г.

Обычно  $Q$  выражают в %, а  $x$  – в мкм.

Тогда:

$$S = \frac{600}{\gamma} \sum_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{\Delta Q}{x_{\text{ср.}}}.$$

При этом условно принимают, что все частицы имеют форму шара (или куба).

Точность расчёта удельной поверхности та же, что и среднеповерхностного размера, однако, понятие “удельная поверхность” более наглядное.

Удельную поверхность чаще всего определяют с помощью приборов, измеряющих:

- воздухопроницаемость порошков; или
- количества вещества, необходимого для образования мономолекулярного слоя на поверхности твердого тела.

Метод воздухопроницаемости основан на измерении сопротивления, оказываемому воздуху, просасываемому через слой

материала установленной толщины и площади поперечного сечения, уплотненного до определенного содержания пустот в единице объема. Данным методом определяется внешняя (проницаемая) удельная поверхность.

Определения проводятся с помощью прибора Л.С.Соминского и Г.С. Ходакова (ПСХ-2).

Действие прибора основано на зависимости воздухопроницаемости слоя порошка от размеров его частиц. Схематически прибор показан на рисунке 3. Кювета для укладки слоя испытуемого порошкообразного материала – металлическая цилиндрическая камера диаметром  $25 \pm 0,03$  мм. Ее разделяет перегородка с отверстиями для прохождения воздуха (рис. 3, справа). На штуцер внизу кюветы надета гибкая резиновая трубка, соединяющая кювету с манометрической системой. Для уплотнения слоя порошка и измерения его толщины в кювету вставляют плунжер – металлический цилиндр с внутренним каналом и дном с отверстиями. Верхняя часть цилиндра оканчивается упорным диском, к которому прикреплена планка с нониусом. Плунжер вводят в кювету так, чтобы при его перемещении планка двигалась вдоль миллиметровой шкалы, нанесенной на поверхность кюветы, что дает возможность измерять толщину слоя засыпанного материала с точностью до 1 мм. Зазор между плунжером и кюветой составляет 0,15 мм. Резиновая груша с клапаном служит для создания разрежения в кювете под слоем порошка.

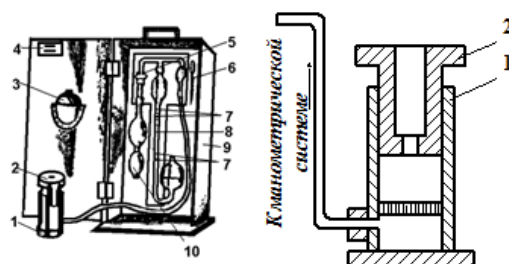


Рисунок 3 - Прибор Л.С. Соминского и Г.С. Ходакова (ПСХ-2) для определения площади удельной поверхности порошка: слева - общий вид: 1 – кювета, 2 – плунжер, 3 – секундомер, 4 - таблица

Манометрическая система представляет собой стеклянную бюретку, имеющую два колена: одно – короткое и широкое, сообщающееся с атмосферой, другое – длинное с расширенным резервуаром в верхней части. Длинное колено бюретки герметично соединено двумя стеклянными отрезками с одной стороны через резиновый шланг с металлической кюветой, с другой – стеклянным краном с резиновой грушей. Бюретка заполняется подкрашенной водой, с помощью которой регистрируется изменение степени разрежения под слоем материала в ходе измерения. Падение столба жидкости в длинном колене бюретки происходит в результате прохождения атмосферного воздуха через слой исследуемого материала и уменьшения разрежения в манометрической системе. В зависимости от размера частиц порошка, он оказывает большее или меньшее сопротивление прохождению воздуха. Измеряя скорость падения столба жидкости, можно определить площадь удельной поверхности материала, поскольку последняя находится в обратной зависимости от этой скорости.

Несомненное достоинство метода воздухопроницаемости – сравнительная простота приборов (в частности ПСХ-2), непродолжительность испытания. Практически область применения метода воздухопроницаемости ограничивается площадью удельной поверхности материалов, не превышающей  $1,5 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Перед испытаниями прибор необходимо подготовить к работе. Количество окрашенной воды в бюретке должно быть таким, чтобы при поднятии уровня жидкости в длинном колене до расширенного резервуара короткое колено было заполнено жидкостью не менее чем на  $1/3$  высоты.

Герметичность прибора проверяют следующим образом. Вынув плунжер из кюветы, верхнее отверстие цилиндра плотно закрывают резиновой пробкой или зажимают ладонью. Открывают кран бюретки и с помощью резиновой груши поднимают уровень жидкости до расширения в длинном колене. Затем закрывают кран и, продолжая зажимать отверстие,

наблюдают за положением уровня жидкости в манометре: при хорошей герметичности этот уровень не опускается, в противном случае следует найти и устранить негерметичность в приборе (проверить состояние резинового шланга, плотность его соединения с кюветой со стеклянной трубкой, исправность стеклянного крана)

Следующая операция при подготовке прибора к работе – проверка совпадения нулевых делений нониуса на плунжере и шкалы на кювете. Для этого в кювету укладывают вырезанные по ее внутреннему диаметру два кружка фильтровальной бумаги и полностью вдвигают плунжер, если имеется несоответствие положений нулевых делений, то отмечают величину этого несоответствия и в дальнейшем учитывают ее при измерении высоты слоя испытуемого порошка.

Чтобы определить величину удельной поверхности необходимо следующее:

1. Материал высушить для испытания при 105 – 110°C до воздушно-сухого состояния.

2. Затем до комнатной температуры охладить и на аналитических весах взвесить с точностью до 0,01 г пробу весом  $P=3,33 \gamma_2$  ( $\gamma$  – удельный вес материала). В ситуациях, когда определению подлежит смесь материалов, величина навески вычисляется по формуле :

$$P = 3,33(A\gamma_1 + B\gamma_2 + C\gamma_3),$$

где А, В, С – выраженное в весовых долях содержание компонентов в смеси;

$\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$  – соответственно их удельные веса.

3. На дно чистой кюветы уложить круг фильтровальной бумаги, подходящей по внутреннему диаметру кюветы, и выложить на него навеску исследуемого материала. Лёгким постукиванием выровнять слой порошка и накрыть сверху вторым кружком фильтровальной бумаги, затем уплотнить плунжером при нажатии на него рукой.

4. С помощью нониуса на планке плунжера и шкалы на внешней поверхности кюветы определить высоту слоя материала L.

5. Убрать плунжер из кюветы, открыть кран и с помощью груши создать разряжение под слоем материала. Это разряжение должно быть таким, чтобы жидкость в манометре поднялась до уровня верхней колбочки.

6. Повернуть кран, чтобы он закрылся. С помощью секундомера измерить время T (в секундах) прохождения мениска жидкости в манометре между двумя рисками (при быстром оседании столба жидкости – между рисками 3 – 4; при медленном оседании – между рисками 1 – 2).

При испытании тонкозернистого материала мениск движется вниз очень медленно, поэтому для сокращения времени эксперимента пользуются верхней парой рисок. При грубозернистом материале столб жидкости вначале опускается довольно быстро, что затрудняет замер времени прохождения мениска между верхней парой рисок; поэтому пользуются нижними рисками. Среднее значение времени прохождения мениска между рисками определяют по результатам не менее чем трех испытаний.

7. Температуру воздуха записать.

Для расчёта величины удельной поверхности следует:

- по определённым значениям высоты слоя (L) и температуры воздуха ( $t^\circ$ ) найти в справочных данных величину M;
- по определённому времени T (сек) отыскать значение  $\sqrt{T}$ ;
- осуществить вычисление удельной поверхности порошка:

$$S = K \cdot M \cdot \sqrt{\frac{\tau}{P}}, \text{ см}^2/\text{г};$$

где K – постоянная прибора для той пары рисок, между которыми наблюдалось падение столба жидкости за время  $\tau$  (значение K содержится в паспорте прибора);

$\tau$  – время падения столба жидкости между данной парой рисок, с;

P – величина навески, г;

$M$  – коэффициент, зависящий от толщины слоя порошка  $L$  и температуры воздуха  $t$  во время опыта.

Расчет удельной поверхности производится по формуле:

$$S = 1,73 \cdot K \cdot M \cdot \sqrt{\frac{\tau}{P}} \text{ см}^2/\text{г}.$$

Средний диаметр зерен материала  $D$  (в мкм) можно найти из формулы:

$$D = 60000 / (\rho S).$$

### 3.4 Определение влажности руд

Увеличение влажности неорганических веществ, как правило, отрицательно влияет на качество продукта. При оценке таких свойств продуктов как: гигроскопическая точка, слёживаемость, насыпная плотность, прочность гранул, угол естественного откоса и других, величины, характеризующие эти свойства, необходимо связать с содержанием воды в материале, при котором определялись данные свойства.

Содержание воды в неорганических веществах можно определять следующими методами:

- высушиванием вещества в сушильном шкафу;
- при помощи прибора с инфракрасной лампой;
- титрованием реактивом Фишера;
- динамическим методом;
- хроматографическим методом;
- диэлькометрическим методом.

Выбор метода определения влаги связан со свойствами руды, типом и характером распределения воды в ней, а также исходя из технико-экономических и энергосберегающих соображений.

Определяют влажность следующим образом:

1. На аналитических весах определить массу ( $m_0$ ) пустого сухого чистого бюкса (2 ÷ 4 шт.). Каждому бюксу присваивается номер.

2. От аналитической пробы руды отобрать (1 ÷ 5) граммов исследуемого вещества и поместить в каждый бюкс. Бюкс закрыть крышкой и взвесить на аналитических весах. Определить массу навески с бюксом до сушки – ( $m$ ).

3. Бюксы (крышка от бюкса ставится на ребро) с навесками поместить в сушильный шкаф. Температуру, поддерживаемую в сушильном шкафу и ориентировочное время сушки определяют по специальным таблицам.

4. Отмечают время начала сушки и время окончания сушки –  $t_n$ ,  $t_k$ .

5. Высушивают материал до постоянной массы.

6. При достижении постоянной массы материала, бюксы закрыть крышкой и поставить для охлаждения в эксикатор не менее, чем на полчаса, после чего охлажденные бюксы с высушенной навеской взвесить на аналитических весах. Определяют массу навески с бюксом после сушки – ( $m_1$ ).

Рассчитывают абсолютную и относительную влажности по формулам:

$$W_{i, \text{абс.}} = \frac{m - m_1}{m_1 - m_0} \cdot 100\%$$

$$W_{i, \text{отн.}} = \frac{m - m_1}{m - m_0} \cdot 100\%$$

где  $i$  – 1,2,3.....(номер пробы).

За результат анализа принимают среднее арифметическое из 2-х или более параллельно проведенных опытов, смотри формулу:

$$W_i = \frac{\sum W_i}{n},$$

где  $W_i$  – содержание воды в аналитической пробе, %;

$\sum W_i$  – содержание воды в навеске, %;

$n$  – число параллельных определений.

### **3.5 Определение физико-механических характеристик руды**

Физико-механические характеристики руды определяли по ГОСТ 25732-88 «Руды железные и марганцевые, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения истинной, объёмной, насыпной плотности и пористости».

#### **3.5.1 Определение пикнометрической плотности**

Суть метода в вычислении объема пробы путем определения ее массы взвешиванием в пикнометре без жидкости и с насыщенной жидкостью и вычислении отношения массы твердого вещества к занимаемому им объему без учета объема пор внутри зерен и объема пустот между ними. Пробоподготовку ведут по ГОСТ 26136 или ГОСТ 16598. Для этого используют остаток пробы крупностью не более 0,16 мм, массой не менее 60 г. После хорошего перемешивания пробу сушат в сушильном шкафу при температуре  $(105 \pm 6)^\circ \text{C}$  до постоянной массы и помещают в эксикатор. Следующим действием подготавливают пикнометр. Его промывают раствором гидроокиси натрия или горячей хромовой смесью, затем ополаскивают дистиллированной водой, а потом этиловым спиртом. После чего пикнометр высушивают и находят его массу. Находят массу пикнометра с водой и определяют вместимость пикнометра. Высушенный и чистый пикнометр наполняют вскипяченной и охлажденной обессоленной водой, боковую трубку заполняют с помощью пипетки. Потом пикнометр помещают в термостат до нижней отметки термометра (пробки) и оставляют так на 30 мин при температуре воды от 20 до 25°C. Под пробкой

не должно быть пузырьков воздуха. Пикнометр вытаскивают из воды и закрывают боковой канал стеклянной пробкой, насухо протирают и снова взвешивают. Массу пикнометра с водой принимают как среднее арифметическое результатов трех определений. Разность между результатами отдельных определений не должны превышать 0,001 г. Объем пикнометра ( $V$ ) в кубических сантиметрах вычисляют по формуле:

$$V = \frac{m_1 - m}{\rho_o}$$

где  $m_1$  — масса пикнометра с водой, г;

$m$  — масса пустого пикнометра, г;

$\rho_o$  — плотность воды при температуре измерения, г/см<sup>3</sup>.

Затем вычисляют плотность керосина или этилового спирта, которые применяются при испытании гидрофобных материалов, а также тонкодисперсных руд. Сухой, чистый и взвешенный пикнометр наполняют керосином или этиловым спиртом, помещают на 30 мин в водяную баню при 20 до 25°C. Вытащенный из воды и насухо вытертый пикнометр взвешивают. Плотность жидкости берут как среднее арифметическое результатов трех определений, проведенных в разных пикнометрах. Расхождения между результатами каждого определения не должны превышать 0,005 г/см<sup>3</sup>. Плотность жидкости, которая применяется для наполнения пикнометра в граммах на кубический сантиметр, вычисляют соотношением:

$$\rho_1 = \frac{m_2 - m}{V}$$

где  $m_2$  — масса пикнометра с жидкостью, г.

Из полученной пробы отбирают навеску массой 13—15 г и насыпают ее в заранее высушенный и взвешенный пикнометр. Далее пикнометр с рудой тоже взвешивают, затем заливают в него жидкость: обессоленную

воду, если руда гидрофильная, керосин или этиловый спирт, если руда гидрофобная, до 1/3 вместимости пикнометра.

Для удалений из навески воздуха пикнометр помешают на 30 мин в вакуум-эксикатор при давлении в нём 532 Па. После уничтожения воздуха пикнометр наполняют выбранной жидкостью и устанавливают термометр (пробку). Потом используют пипетку для заполнения жидкостью боковую трубку пикнометра и помешают на 30 мин в термостат. Температура воды в термостате должна быть от 20 до 25° С. Следом пикнометр вытаскивают, затыкают боковую трубку пробкой, вытирают насухо его поверхность и взвешивают.

Истинную плотность руды ( $\rho_t$ ) в граммах на кубический сантиметр вычисляют следующим образом:

$$\rho_t = \frac{(m_3 - m) \cdot \rho_{жс}}{(m_3 - m) - (m_4 - m_3)},$$

где  $m_3$  — масса пикнометра с навеской, г;

$m_4$  - масса пикнометра с навеской и жидкостью, г;

$\rho_{жс}$  - плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>.

Разница между результатами 2х определений не должно превышать 0,02 г/см<sup>3</sup>. Если разница превысит величину, то выполняют третье определение и за окончательный результат принимают среднее арифметическое двух близких результатов. Вычисление проводят с точностью до 0,001 г/см<sup>3</sup>, результат округляют до 0,01 г/см<sup>3</sup>.

### 3.5.2 Определение насыпной плотности

Суть метода основывается на определении объема пробы руды, свободно насыпанной в измерительный сосуд, измерении ее массы и вычислении отношения ее массы и объему, включая объем пор внутри зерен и кусков, а также объем пустот между ними.

Пробоподготовку ведут в соответствии с ГОСТ 26136 или ГОСТ 25498. Масса пробы должна быть удовлетворительной для трехкратного заполнения измерительного сосуда.

Массовую долю влаги в пробе определяют согласно ГОСТ 12764 или ГОСТ 27561, гранулометрический состав — по ГОСТ 27562 или ГОСТ 24236. Сначала находят вместимость измерительного сосуда. Потом измерительный сосуд моют, сушат и взвешивают. Далее в данный сосуд наливают воду и вновь взвешивают. Объем сосуда находят как среднее арифметическое пяти измерений. Находящейся в сосуде, масса воды в кг соответствует его вместимости, указанной в справочных данных. Определение объема сосуда осуществляют, как правило, один раз в месяц.

Определение насыпной плотности руды проводят в сухом ее состоянии. В этом случае пробу сушат в сушильном шкафу при температуре  $(105 \pm 5)^\circ \text{C}$  до постоянной массы. Не содержащие летучих примесей руды разрешается сушить при температуре  $(150 \pm 5)^\circ \text{C}$ . Чистый и высушенный сосуд взвешивают. Потом совком или лопаткой загружают в него пробу с высоты не больше 50 мм над поверхностью слоя руды в сосуде. Сосуд заполняют с избытком, который потом убирают, разравнивая конус руды планкой. Сосуд с пробой руды взвешивают.

Насыпную плотность руды ( $\rho_n$ ) в кг на  $\text{дм}^3$  вычисляют по выпажению:

$$\rho_n = \frac{m_{12} - m_{11}}{V_1},$$

где  $m_{11}$  — масса порожнего сосуда, кг;

$m_{12}$  — масса сосуда с пробой, кг;

$V_1$  — вместимость сосуда,  $\text{дм}^3$ .

Разница между результатами двух определений не должны превышать 5% от среднего арифметического значения определений. Если разница больше этой величины, то выполняют третье определение и за

окончательный результат принимают среднее арифметическое двух определений, если разница между ними не превышает 5%. Если данное условие не соблюдается, то за окончательный результат принимают среднее арифметическое трех определений. Вычисления производят с точностью до  $0,01 \text{ кг/дм}^3$ , результат округляют до  $0,1 \text{ кг/дм}^3$ .

### 3.5.3 Определение крепости руды

Основной способ разрушения кусков руды – раздавливание. Поэтому всегда определяют сопротивление руды сжатию. Основной метод - раздавливание образцов правильной формы, цилиндрической или кубической со сторонами 50 мм. После определения  $\sigma_{сж}$  в паскалях руду характеризуют коэффициентом крепости по шкале проф. М. М. Протодяконова:

$$f = \sigma_{сж} \times 10^{-7}.$$

$f$  изменяется от 0,2 до 20.  $\sigma_{сж} = 20 \times 10^7$  Па имеют самые твердые кварциты.

Если образцы изготовить нельзя, крепость руды характеризуют удельной работой дробления (метод толчения) на образование частиц крупностью – 0,5 мм. На дно стального стакана в один слой укладывают 6 – 10 кусков руды крупностью 20–40 мм. На куски с высоты  $h$  сбрасывают гирию массой  $m$ . Число сбрасываний может быть  $n = 3 \div 20$  таким, чтобы объем мелочи (класса – 0,5 мм) составил около 20 % массы уложенных кусков. Опыт выполняют 5 раз.

Затраченная на дробление работа

$$A = \sum_{i=1}^5 h_i \cdot g \cdot m_i \cdot n_i$$

Удельная работа дробления

$$A_{уд} = A/V_M,$$

где  $V_M$  – объем образовавшейся мелочи класса – 0,5 мм.

Размерность получаемой величины  $A_{уд}$ , Па. Коэффициент крепости равен  $10^{-7} \times A_{уд}$ . Крепость руды – одна из самых распространенных физико-механических характеристик [21].

### 3.5.4 Определение промывистости руды

Промывистость руды определяют в сосудах с перемешиванием. В лабораторных условиях эту оценку ведут на материале крупностью до 10 мм.

В опытах отделяют тонкодисперсную фазу с водой от зернистого материала.

Укрупненные испытания проводят в полупромышленном или промышленном масштабах.

Промывистость обязательно определяют для песков россыпных месторождений. Оценки промывистости песков приведены в таблице 4 [30].

Таблица 4 - Оценка промывистости песков

| Степень промывистости (обогатимости) | Выход шламов – 0,1 мм, % | Продолжительность промывки, мин. | Эффективность грохочения по классу 4 мм, % | Отношение количества глинок к пескам | Влажность, % | Время размыва в корытной мойке, мин. | Коэффициент промывистости |
|--------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------|--------------|--------------------------------------|---------------------------|
| Легкообогатимые                      | 10                       | 50                               | 80                                         | 1:5                                  | 7            | -                                    | 1                         |
| Среднеобогатимые                     | 10-15                    | 70-80                            | 70-75                                      | 1:20-40                              | 7-15         | 1-1,5                                | 1-1,5                     |
| Труднообогатимые                     | 15-20                    | 120                              | 50-60                                      | 1:8-10                               | 15-20        | 4,0                                  | 2                         |
| Весьма труднообогатимые              | 30                       | -                                | 40                                         | 1:2-4                                | 25           | 6,0                                  | -                         |

### 3.5.5 Исследования влияния процесса магнитной сепарации на характеристики обогащаемой руды

Процесс магнитной сепарации определяется параметрами сепаратора, на котором производится обогащение (его магнитным полем,

скоростью и характером движения руды и др.), а также характеристикой обогащаемой руды. К основным свойствам руды, влияющим на процесс магнитной сепарации, относятся: магнитная восприимчивость ее минеральных компонентов, крупность и исходное содержание извлекаемого в магнитную фракцию минерала.

Магнитная восприимчивость магнитного минерала, извлекаемого из той или иной руды, определяет собой выбор сепаратора с сильным или со 'слабым полем и той магнитной силы поля, которое обеспечивает его извлечение в магнитный продукт. Анализ динамики движения частиц руды в магнитных сепараторах показал, что чем больше удельная магнитная восприимчивость магнитных минералов, тем больше может быть скорость перемещения руды через сепаратор и, следовательно, больше его производительность.

Магнитные поля сепараторов для слабомагнитных руд, как показали исследования, сильно неоднородны не только по напряженности, но и по магнитной силе поля. Вследствие этого на частицы руды при их прохождении через различные участки магнитного поля сепаратора действует удельная магнитная сила, изменяющаяся в широких пределах[47].

По значению удельной магнитной восприимчивости  $\chi$  все минералы символически делятся на следующие типы:

- 1) сильномагнитные  $\chi > 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$  – франклинит, магнетит, маггемит и др.;
- 2) слабомагнитные (  $\chi = 1,26 \cdot 10^{-7} - 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг}$  ) – гидроокислы железа и марганца, окислы, вольфрамит, ильменит, гюбнерит, гранат и др.;
- 3) немагнитные (  $\chi < 1,26 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$  ) – кальцит, кварц, касситерит, полевой шпат, апатит и др.;
- 4) диамагнитные ( $\chi < 0$ ) – медь, цинк, серебро, золото, кремний и другие минералы.

Чем больше минералы различны по величине магнитной восприимчивости, тем проще выполнить их разделение в магнитной поле.

Разделение минералов осуществляется в рабочей зоне сепаратора. Исходный материал поступает в зазор между барабаном и питающим лотком. Под действием магнитного поля частицы притягиваются к поверхности рабочего тела и выбрасываются за пределы действия магнитных сил, где разгружаются в приёмники для магнитного продукта. Немагнитные частицы распределяются в приёмники для немагнитного продукта.

Магнитное поле в рабочей области сепаратора создаётся системами из постоянных магнитов или электромагнитными системами с обмоткой, питаемой переменным или постоянным током, при этом вызывающим образование постоянного или переменного магнитного поля. На существующий момент очень обширно применяется обогащение в постоянном магнитном поле.

В магнитных сепараторах применяются исключительно неоднородные магнитные поля, так как только они дают возможность получить направленную магнитную силу притяжения минерального зерна:

$$F_m = \mu_0 \chi m H \text{ grad } H,$$

где  $\mu_0$  - магнитная постоянная, равная  $1,26 \cdot 10^{-6} \text{ Гн/м}$ ;

$m$  - масса зерна,  $m$ ;

$H$  - напряжённость поля,  $A/м$ ;

$\text{grad } H$  – градиент напряжённости,  $A/м^2$ .

Чем более неоднородно магнитное поле и градиент его напряжённости, тем сильнее частицы притягиваются к полюсу в направлении сходимости магнитных силовых линий, т.е. втягиваются в участки с более высокой напряжённостью поля. Немагнитные частицы или частицы диамагнитных минералов, напротив, будут выталкиваться под действием магнитных сил в участки с меньшей напряжённостью поля[48].

#### 4 Результаты проведенного исследования

Механические и физические характеристики хвостов обогащения определяли согласно ГОСТ 25732-88. Насыпная плотность составила  $1410 \text{ кг/м}^3$ , влажность исследуемых хвостов - 0,82 %, удельная поверхность –  $711 \text{ см}^2/\text{г}$ . Методом ситового анализа был определён гранулометрический состав руды, который представлен на рисунке 4.

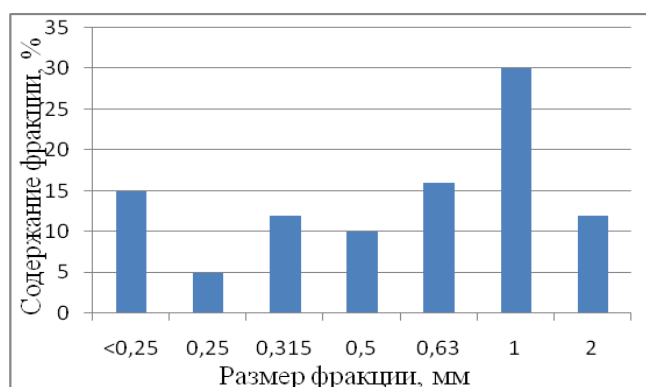


Рисунок 4 - Гистограмма распределения частиц по размерам

Как видно из рисунка, исследуемый материал является полидисперсным и представлен как мелкими частицами, так и более крупными агломератами. Интегральные кривые распределения частиц по классам крупности представлены на рисунке 5.

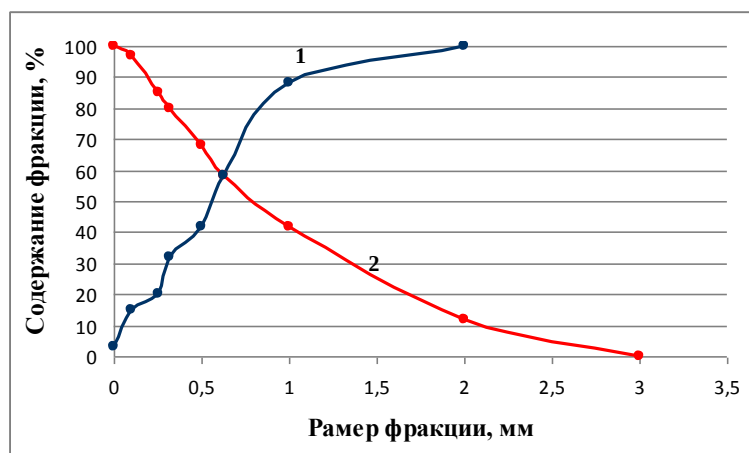


Рисунок 5 - Интегральные кривые распределения частиц по классам крупности  
1 – проход, 2 – остаток

На следующем этапе работы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с ИСП был определён элементный состав данного сырья для каждой фракции. Результаты определений приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Результаты атомно-эмиссионной спектроскопии исследуемого материала

| Размер фракции, мм | Содержание элементов, мг/кг |       |      |        |        |
|--------------------|-----------------------------|-------|------|--------|--------|
|                    | Cd                          | Cu    | Ni   | W      | Zn     |
| >2                 | 20,26                       | 9,80  | 5,05 | 1787,0 | 1607,0 |
| -2+1               | 14,64                       | 36,75 | 4,79 | 1084,0 | 1163,0 |
| -1+0,63            | 13,14                       | 25,76 | 4,49 | 1110,0 | 1025,0 |
| -0,63+0,5          | 14,95                       | 25,27 | 4,69 | 736,7  | 1175,0 |
| -0,5+0,315         | 7,65                        | 17,40 | 3,75 | 706,4  | 641,8  |
| -0,315+0,25        | 8,36                        | 36,50 | 4,63 | 524,7  | 630,7  |
| <0,25              | 50,76                       | 29,21 | 5,33 | 1239,0 | 4400,0 |

Распределение вольфрама по классам крупности представлено в таблице 6 и на рисунке 6.

Таблица 6 - Распределение вольфрама по классам крупности

| Класс крупности, мм | Выход, % | Суммарный выход, % | Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> | Содержание вольфрама, мг/кг | Распределение вольфрама |                  |
|---------------------|----------|--------------------|---------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------|
|                     |          |                    |                                       |                             | абсолютное, мг/кг       | относительное, % |
| >2                  | 12       | 12                 | 1494                                  | 1239,0                      | 148,68                  | 13,83            |
| -2+1                | 30       | 42                 | 1500                                  | 524,7                       | 157,41                  | 14,63            |
| -1+0,63             | 16       | 58                 | 1346                                  | 706,4                       | 113,02                  | 10,51            |
| -0,63+0,5           | 10       | 68                 | 1350                                  | 736,7                       | 73,67                   | 6,85             |
| -0,5+0,315          | 12       | 80                 | 1339                                  | 1110,0                      | 133,20                  | 12,39            |
| -0,315+0,25         | 5        | 85                 | 1335                                  | 1084,0                      | 54,20                   | 5,04             |
| -0,25+0,1           | 12       | 97                 | 1430                                  | 1891,0                      | 226,92                  | 21,10            |

| Класс крупности, мм | Выход, % | Суммарный выход, % | Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> | Содержание вольфрама, мг/кг | Распределение вольфрама |                  |
|---------------------|----------|--------------------|---------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------|
|                     |          |                    |                                       |                             | абсолютное, мг/кг       | относительное, % |
| <0,1                | 3        | 100                | 1325                                  | 5607,5                      | 168,23                  | 15,65            |
| Всего:              | 100      |                    |                                       |                             | 1075,33                 | 100              |

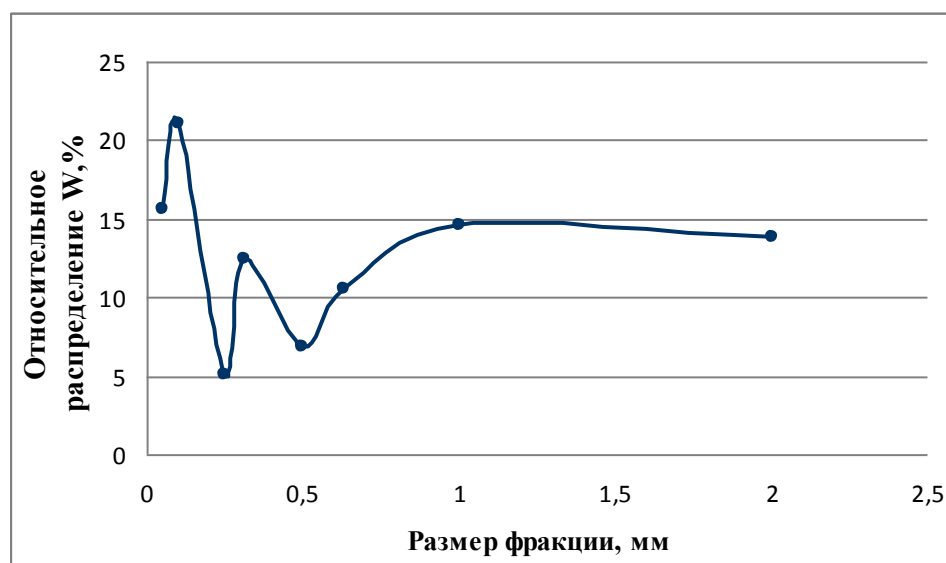


Рисунок 6 - Относительное распределение вольфрама по фракциям

Максимальное содержание вольфрама имеют фракции < 0,1 мм, - 0,25+0,1мм и более 2 мм. Во фракциях -0,63+0,25 мм присутствует минимальное содержание вольфрама. Снижение содержания вольфрама с уменьшением размера фракции показывает на постоянное вскрытие вольфрамовых вкраплений по мере извлечения и выход их в самую тонкую фракцию, что подтверждается анализом.

На следующем этапе работы проведён рентгенофазовый анализ проб хвостов обогащения для каждой фракции на дифрактометре ДРОН-2.

В результате расшифровки и сравнения рентгенограмм разных фракций, установлено неравномерное распределение компонентов по

фракциям. Общим компонентом всех фракций является нестехиометрический оксид кремния (рисунок 7).

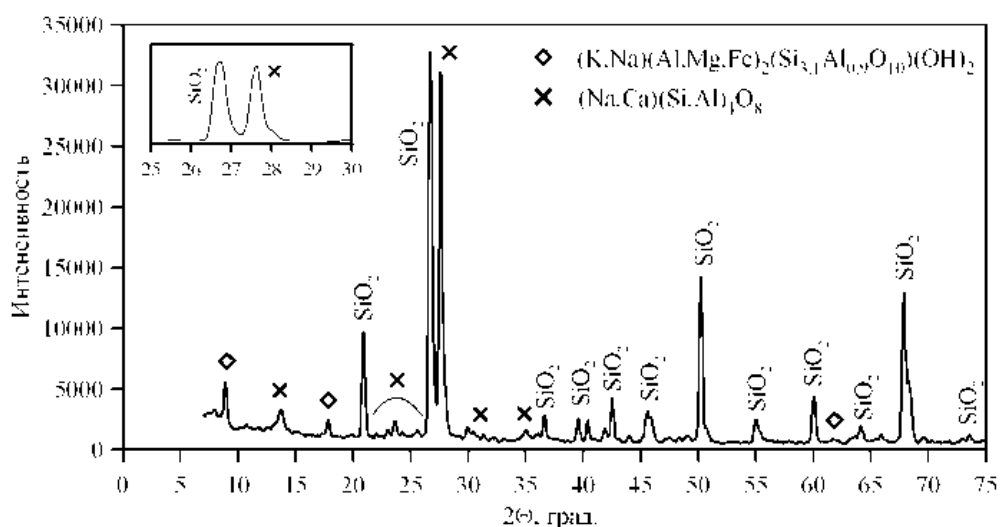


Рисунок 7 - Рентгенограмма фракции > 2 мм

Основным компонентом фракций  $-0,25+0$  и  $-0,63+0,5$  являются магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Так же в составе этих фракций содержится небольшое количество оксида кремния (кварца)  $\text{SiO}_2$  (больше в составе фракции  $-0,63+0,5$ ). При этом, если в составе самой мелкой фракции преобладает  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , то в составе фракции  $-0,63+0,5$  указанные оксиды железа присутствуют примерно в равном количестве.

В составе остальных фракций оксиды железа отсутствуют, а основной фазой является кварц  $\text{SiO}_2$ . Алюмосиликат натрия, кальция  $(\text{Na,Ca})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$  и алюмосиликат натрия, калия, содержащий ионы магния, алюминия, железа  $(\text{K,Na})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  содержатся в этих фракциях. Но если содержание первого соединения велико во фракциях  $-0,315+0,25$ ,  $-0,5+0,315$ ,  $> 2,0$ , то второе соединение в значительных количествах входит в состав фракций  $-1,0+0,63$  и  $-2,0+1,0$ .



а

б

в

Рисунок 8 - Микрофотографии хвостов обогащения фракций  $> 2$  мм (а),  $0,5+0,315$  мм (б),  $< 0,25$  мм (в)

На рисунке 8 представлены снимки хвостов обогащения, из которых следует одновременное присутствие прозрачных и полупрозрачных кристаллов кварца и кристаллов с жёлтой и розовыми тонами окраски, а также выраженными тонкими вкраплениями от тёмно-синего до чёрного цвета размерами  $0,01-0,1$  мм. При этом часть окрашенных зёрен обладает слабромагнитными свойствами[31].

Следующим этапом исследования стало определение промывистости материала. По полученному отношению количества глины к пескам (1:20) установили, что исследуемый материал является среднепромывистым (среднеобогатимым). Коэффициент крепости руд месторождения по шкале проф. М.М. Протодяконова колеблется от 10 до 16, что соответствует средней крепости руды.

На основании проведённых исследований разработана технологическая схема доизвлечения вольфрама из хвостов обогащения (рисунок 9), включающая классификацию материала с удалением фракции  $-0,63+0,25$  в отвал, доизмельчение оставшихся фракций до прохождения через сито  $0,1$  мм, концентрацию на столах с последующей сушкой и двухстадийную магнитную сепарацию. Сначала осуществляется выделение общей магнитной фракции, а затем её разделение с выделением гюбнерита в слабромагнитную фракцию и магнетита с пиритом в сильномагнитную. [32].

Исследования влияния магнитной сепарации на обогатимость руды вели с использованием постоянного магнита.

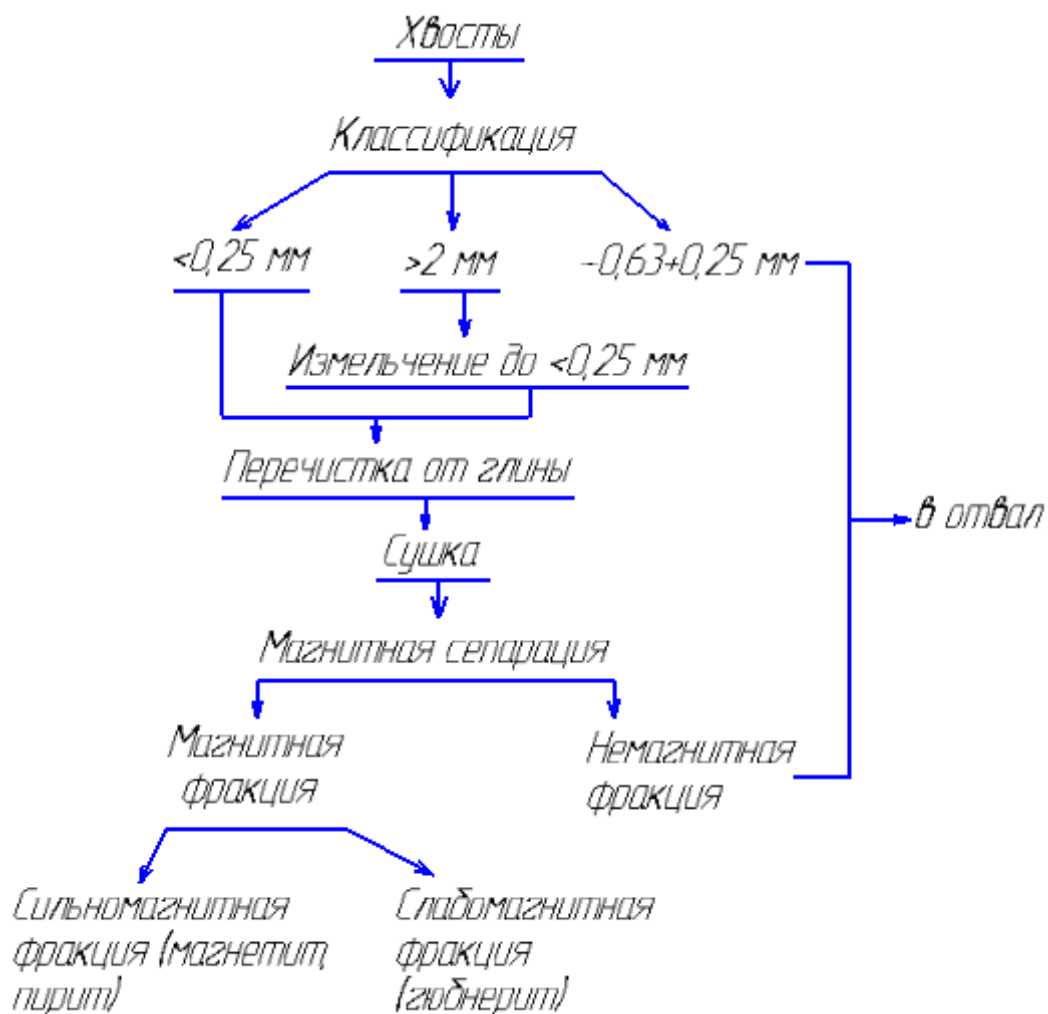


Рисунок 9 - Технологическая схема доизвлечения вольфрама

Итак, проведенные исследования продемонстрировали, что количество вольфрама по фракциям распределено неравномерно. Велико содержание вольфрама в мелкой и крупной фракции, это свидетельствует о том, что зёрна вольфрама имеют размер преимущественно менее 0,25 мм. Доизмельчение хвостов обогащения до фракции менее 0,25 мм позволило вскрыть породу и доизвлечь вольфрамсодержащие минералы. По итогу исследования технологических свойств основного W-содержащего техногенного образования Бом-Горхонского месторождения была предложена технологическая схема доизвлечения вольфрама.

## Заключение

Выполнен анализ происходящей ситуации в РФ с минеральными ресурсами рудно-вольфрамовой отрасли. Доказано, что проблема задействия в переработку лежалых хвостов рудообогащения является актуальной и имеющей экономическое, технологическое и экологическое обоснование. Установлены гранулометрический и минералогический состав и некоторые технологические свойства основного вольфрано-содержащего техногенного Бом-Горхонского месторождения. Основным полезный компонент — вольфрам в основном представлен гюбнеритом, определяющим технологические свойства данного сырья. По классам крупности вольфрам распределён неравномерно. Наибольшее содержание его обнаружено в мелкой и крупной фракции, что свидетельствует о том, что зёрна вольфрама имеют размер преимущественно менее 0,25 мм.

На основании проведённых исследований разработана технологическая схема доизвлечения вольфрама из хвостов обогащения, включающая классификацию материала с удалением фракции – 0,63+0,25 в отвал, доизмельчение оставшихся фракций до прохождения через сито 0,1 мм, концентрацию на столах с последующей сушкой и двухстадийную магнитную сепарацию. Сначала осуществляется выделение общей магнитной фракции, а затем её разделение с выделением гюбнерита в слабомагнитную фракцию и магнетита с пиритом в сильномагнитную. Таким образом, в работе определены основные физико-механические характеристики и технологические свойства исследуемого материала, на основании которых предложена технологическая схема обогащения.

### **Список публикаций студента**

1. Стрельцова А. А. , Полторанина А. П. Разработка технологии переработки пылевидных отходов на примере золошлаков и пиритного огарка // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием: в 2 т., Томск, 13-16 Мая 2013. - Томск: ТПУ, 2013 - Т. 1 - С. 100-102.

2. Соколова А. Д. , Стрельцова А. А. Исследование хвостов вольфрамовых руд Бом-Горхонского месторождения на обогатимость // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XV Международной научно- практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 26-29 Мая 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - Т. 1 - С. 93-95.

2. Соколова А. Д. , Стрельцова А. А. Исследование физико-механических характеристик хвостов обогащения руд Бом-Горхонского месторождения // Проблемы геологии и освоения недр: Труды XVIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 115-летию со дня рождения академика Академии наук СССР, профессора К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения члена-корреспондента Академии наук СССР, профессора Ф.Н. Шахова, Томск, 7-11 Апреля 2014. - Томск: Изд-во ТПУ, 2014 - Т. 2 - С. 276-277.

3. Фролова И. В. , Тихонов В. В. , Налесник О. И. , Соколова А. Д. , Стрельцова А. А. Исследование хвостов вольфрамовых руд Бом-Горхонского месторождения на обогатимость // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2014 - Т. 57 - №. 1. - С. 39-41.

4. Frolova I. V. , Tikhonov V. V. , Nalesnik O. I. , Streltsova A. A. The Enrichment of Stale Tailings of Bom-gorhon Tungsten Ore Deposits // Procedia Chemistry. - 2014 - Vol. 10. - p. 364-368.

5. Стрельцова А. А. Образ будущего глазами современного студента [Электронный ресурс] // Современные техника и технологии: сборник трудов XXI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых: в 2 т, Томск, 5-9 Октября 2015. - Томск: ТПУ, 2015 - Т. 2 - С. 313-315 - <http://portal.tpu.ru/files/conferences/ctt/proceedings/2015/ctt-2015-1.pdf>.

6. Makienko M. A. , Kurkan N. V. , Streltsova A. A. Philosophical Approach to Engineering Education Under the Introduction of the Smart Grid Concept in Russia (Article number 01031) // MATEC Web of Conferences . - 2015 - Vol. 37. - p. 1-6.

7. Стрельцова А. А., Соколова А.Д., Фролова И.В. Технологические особенности доизвлечения вольфрама из хвостов обогащения// Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 17-20 Мая 2016. - Томск: ТПУ, 2016 - Т. 1 - С. 93-95.

## Список используемых источников

1. Техничко-экономическая оценка техногенных месторождений цветных металлов: Обзор/В.В. Оленин, Л.Б. Ершов, И.В. Беякова. - М., 1990.- 64 с.
2. Дерягин А.А., Котова В.М., Никольский А.Л. Оценка перспектив вовлечения в эксплуатацию техногенных месторождений, Маркшейдерия и недропользование, 2001 г - № 1, С. 15-19.
3. Чуянов Г.Г. Хвостохранилища обогатительных фабрик. Известия ВУЗов, Горный журнал - 2001 г - № 4-5, С 190-195.
4. Дудкин О.Б., Поляков К.И. Проблема техногенных месторождений, Обогащение руд - 1999 г - № 11, С 24-27.
5. Воронин Д.В., Гавеля Э.А., Карпов СВ. Изучение и переработка техногенных месторождений. Обогащение руд — 2000 г - № 5, С. 16-20.
6. Хасанова Г.Г. Кадастровая оценка техногенно-минеральных объектов Среднего Урала - Известия ВУЗов, Горный журнал - 2003 г - № 4, С. 130-136.
7. Туманова Е.С., Туманов Р.Р. Минеральное сырье. Сырье техногенное // Справочник. - М.: ЗАО «Геоинформмарк», 1998. - 44 с.
8. Исследование хвостов вольфрамовых руд Бом- Горхонского месторождения на обогатимость А.Д. Соколова, А.А. Стрельцова Научные руководители — к.т.н., доцент И.В. Фролова, к.т.н., доцент В.В. Тихонов/Материалы XV Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке», Том I, 26-29 мая 2014г., г. Томск, стр. 93-95.
9. Приоритетные направления научных исследований в области геологических, геохимических, геофизических и горных наук по изучению, освоению и сбережению недр России /В.А. Жариков, Ю.Г. Леонов, Ю.Г. Сафонов и др.; Под ред. В.А. Жарикова. - М.: ИПКОН РАН, 1996 - 213 с.

10. Новиков А.А., Сазонов Г.Т. Состояние и перспективы развития рудно-сырьевой базы цветной металлургии РФ, Горный журнал - 2000 г - №8, С. 92-95.
11. Фишман М.А., Соболев Д.С. Практика обогащения руд цветных и редких металлов, т.1-2. - М. : Металлургиздат, 1957 - 1960.
12. Фишман М.А., Соболев Д.С. Практика обогащения руд цветных и редких металлов, т.3-4. - М.: Госгортехиздат, 1963.
13. Чирков Н. А., Савватеев С. А., Липич А. В. Решение вопросов безопасности на стадии проектирования при вскрытии глубоких горизонтов месторождения «Бом-Горхон». Безопасность труда в промышленности. 2005. № 2. С. 17-18.
14. Вольфрамовые месторождения, критерии их поисков и оценки / Ф. Р. Апельцин, Т. И. Гетманская, А. Е. Лисицын и др.; Под ред. Ф. Р. Апельцина. — М.: Недра, 1980. — 255 с.: ил.. — Библиогр.: с. 242-249. — Указатель месторождений: с. 250-252.
15. Вольфрам. Зеликман А. Н., Никитина Л. С. М., «Металлургия», 1978. С. 272.
16. Молибден и вольфрам / Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкин; Академия наук СССР (АН СССР), Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова (ИОНХ) ; под ред. И. В. Тананаева. — М.: Наука, 1968. — 141 с.: ил.. — Библиогр.: с. 132-139.
17. А. Н. Зеликман. Металлургия вольфрама и молибдена. М., Metallurgizdat, 1949.
18. K. C. Li, C. Y. Wang. Tangsten, New York, 1956.
19. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8-e Aufl., S. N. 53 – 54, 1933-1935.
20. P. Pascal. Nouveau traite de chimie minerale, t. XIV, Paris, 1959.
21. Исследование руд на обогатимость: учебное пособие. Козин В. З.; Урал. гос. горный ун-т – Екатеринбург: Изд.-во УГГУ, 2008. С. 10.

22. Зверевич В. В. Основы обогащения полезных ископаемых: учебник/ В.В. Зверевич, В. А. Перов. – М.: Недра, 1971. С. 216.
23. М. Ф. Прикня и Л. В. Татуева. Цветные металлы, 36, 81 (1963).
24. Вольфрам. Зеликман А. Н., Никитина Л. С. М., «Металлургия», 1978. С.272.
25. Шоршер И. Н. Флотационные реагенты. Л., изд. ин-та «Механобр», 1955 (Ин-т «Механобр». Вып. 92), с. 7.
26. Фишман М. А., Соболев Д. С. Практика обогащения руд цветных и редких металлов. Т. IV. М., «Недра», 1963. С.712.
27. Patter, Grant. Iron Age, 163 (1), 365 (1949).
28. Смолдырев А.Е. Возможности отработки хвостохранилищ, Горный журнал -2002 г-№7, С. 54-56.
29. Горные науки. Освоение и сохранение недр Земли / РАН, АГН, РАЕН, МИА; Под ред. К.Н. Трубецкого. - М.: Изд-во Академии горных наук, 1997, С.478.
30. Бочаров, В. А. Технология обогащения золотосодержащего сырья/М.: Изд. дом «Руда и металлы», 2003, С. 407.
31. Фролова И. В. , Тихонов В. В. , Налесник О. И. , Соколова А. Д. , Стрельцова А. А. Исследование хвостов вольфрамовых руд Бом-Горхонского месторождения на обогатимость // Известия вузов. Химия и химическая технология. - 2014 - Т. 57 - №. 1. - С. 39-41
32. Стрельцова А. А., Соколова А.Д., Фролова И.В. Технологические особенности доизвлечения вольфрама из хвостов обогащения// Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Международной научно- практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва: Томск, 17-20 Мая 2016. - Томск: ТПУ, 2016 - С. 123-124.
33. В. В. Оленин, К. Б. Ершов, И. В. Белякова. Техно-экономическое обоснование техногенных месторождений цветных металлов. Москва. 1990.

34. Квитка В.В., Кумакова Л. Б., Яковлева Е.П.. Переработка лежалых хвостов обогащения фабрик Восточного Казахстана. Горный журнал (Горный журнал) 2001; 9: 57-61
35. Дудкин О. Б., Полякова КИ. Проблема техногенных месторождений. Обогащение руд (переработка полезных ископаемых) 1999; 11: 24-27.
36. Федотов К.В., Артемова О. С., Polinskiya IV. Оценка возможности переработки черствого затыгиванию Джидинском ВМП. Руда обогащения. Сборник научных трудов. - Иркутск: IrSTU пресс. 2002. С. 74-78.
37. Воронин Д.В., Гавелия Е.А., Карпов С.В. Изучение и переработка техногенных месторождений. Обогащение Руд (переработка полезных ископаемых) 2000; С. 16-20.
38. Смолдарев А.Е. Способы переработки отходов. Горный журнал (Горный журнал) 2002; С. 54-56.
39. Erik Lassner, Wolf-Dieter Schubert. Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. – Springer Science+Business Media, LLC. 1998. P. 183-187.
40. Frolova I. V. , Tikhonov V. V. , Nalesnik O. I. , Streltsova A. A. The Enrichment of Stale Tailings of Bom-gorhon Tungsten Ore Deposits // Procedia Chemistry. - 2014 - Vol. 10. - p. 364-368.
41. ГОСТ 12.1.005-88 «Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны (с изменением №1)».
42. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. «Вредные вещества. классификация и общие требования безопасности (с изменениями п 1, 2)».
43. СП 52.13330.2011 «Естественное и искусственное освещение».
44. ГОСТ 12.1.003-83 «Шум. Общие требования безопасности».

45. ГОСТ 12.1.009-76 «Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Термины и определения».
46. ГОСТ 12.1.030 – 81[6] “ССВТ. Электробезопасность. Защитное заземление. Зануление”.
47. Деркач В.Г. Магнитное обогащение слабомагнитных руд. – М.: Металлургиздат, 1954. – 296 с.
48. Абрамов А.А. Переработка, обогащение и комплексное использование твёрдых полезных ископаемых: Учебник для вузов. В 3-х т. – 3-е изд., стер. – М.: Издательство «Горная книга», 2008. - Т. I. Обогачительные процессы и аппараты. - 470с.: ил.

**Приложение А**  
(обязательное)

Раздел 1  
Обзор литературы (Literature Review)

Раздел 2  
Объекты и методы исследования (Objects and methods)  
Заключение (Conclusion)

Студент:

| Группа | ФИО                           | Подпись | Дата |
|--------|-------------------------------|---------|------|
| 2ДМ4В  | Стрельцова Анна Александровна |         |      |

Консультант кафедры ИЯПР

| Должность             | ФИО                          | Ученая степень,<br>звание | Подпись | Дата |
|-----------------------|------------------------------|---------------------------|---------|------|
| Старший преподаватель | Рыманова Ирина<br>Евгеньевна | -                         |         |      |

## **The Enrichment of Stale Tailings of Bom-Gorhon Tungsten Ore Deposits**

### **Literature Review**

Sciences about mineral processing are directed to creation of concentrating devices and development of theoretical bases of division of minerals, to disclosure of regularities of distribution of components and conditions of division.

Despite the significant mineral reserves and reducing of resource consumption in recent years, depletion of mineral resources is one of the major problems in Russia. No widespread use of resource-saving technologies contributes to the large losses of minerals during mining and an enrichment process of raw materials [33]. An important part of the overall strategy of ore industry, including tungsten one, is the growing use of ore-enrichment waste as additional sources of minerals. In addition, the repository of ore-enrichment waste have high environmental hazards due to their negative impact on air, groundwater and surface water, soil cover of vast areas [6,7,35]. Tailings dams it is technogenic fields which are low-studied. Their use will allow us to receive additional sources of mineral raw materials. It will also allow us to improve considerably ecological to a situation in the region.

Currently, there are five tungsten-mining enterprises in Russia. Only three of them are working – JSC “Lermontov Mining Company”, JSC “Primorsky GOK” and JCS “Tyrnyauz GOK”. From 1990 to 1998 the production of tungsten concentrates has fallen by 4.2 times. In comparison with 1998 in 1999 the concentrate production increased by 16.2%, mainly due to the JSC “Tyrnauz GOK” (growth of 86.2%) [10]. It should be noted that in Russia there are no significant reserve deposits, which explored reserves would correspond to the quality of foreign counterparts [11,12].

Some enrichment plants are currently involved in the processing of "stale" tailings, since the content of valuable elements is comparable with the contents of these elements in processed ore [3, 4, 34]. Usually it is several times cheaper to

make products from technogenic deposits than from specially mined raw materials, and this is characterized by rapid return on investment. However, the complex mineralogical, chemical and granulometric composition of tailings makes it difficult to calculate the total economic effect from their processing and determine an individual approach to evaluate of each tailing [36-38]. Therefore, concerning the use of ore-enrichment waste the most important one is the detailed mineralogical and technological research of each specific, individual technogenic deposits, the results of which will help to develop an effective and environmentally safe technology of industrial development of an additional ore mineral source.

Wolfram is, in the real sense of the word, the strategic metal of our age. Up to the turn of the century this metal had practically no commercial value, and it was after the manufacturing of high - speed steel cutters exhibited at the Paris exposition in 1900 that the wolfram metal gained importance. Wolfram has the highest fusion degree ( $3410^{\circ}\text{C}$ ) among metals, and hence, this led to its use in the filaments of electric bulbs, which consume only 1 % of the wolfram products.

An important consumption line of the wolfram metal is the manufacture of such tools as drill bits, cutters, shapers, etc., as wolfram carbide is the hardest of the artificial materials. Armor piercing shells treated with wolfram carbide were responsible for many unexpected results in tank battles during World War II.

Today wolfram plays an important strategic part in the application of high-temperature resisting steel used in jet planes, gas turbines etc., because no other metal can substitute it in this respect.

Tungsten is usually mined underground. Scheelite and/or wolframite are frequently located in narrow veins which are slightly inclined and often widen with the depth. Open pit mines exist but are rare.

Tungsten mines are relatively small and rarely produce more than 2000t of ore per day. Mining methods for tungsten ore are not at all exceptional and usually are adapted to the geology of the ore deposit.

Most tungsten ores contain less than 1.5%  $\text{WO}_3$  and frequently only a few tenths of a percent. On the other hand, ore concentrates traded internationally

require 65-75%  $\text{WO}_3$ . Therefore, a very high amount of gangue material must be separated. This is why ore dressing plants are always located in close proximity to the mine to save transportation costs.

The ore is first crushed and milled to liberate the tungsten mineral crystals. Scheelite ore can be concentrated by gravimetric methods, often combined with froth flotation, whilst wolframite ore can be concentrated by gravity (spirals, cones, tables), sometimes in combination with magnetic separation.

The majority of tungsten deposits only contains some tenths of a percent of  $\text{WO}_3$ . On the other hand, ore concentrates in international trading require 65-75%  $\text{WO}_3$ . Therefore, a very high amount of gangue material must be separated. This is why ore dressing plants are always located near the mine (to save transportation costs). Companies which process their own concentrates produce low-grade concentrates (6-40%  $\text{WO}_3$ ) in order to minimize the loss of tungsten minerals which increases with increasing concentration grade.

Another important aspect of the beneficiation process today is the disposal of the separated gangue materials, which in case of flotation also contain chemicals. Especially in areas with rigid environmental restrictions, a deposition near the plant is sometimes not possible and transportation over longer distances is therefore necessary. Depending on the mine conditions, a total or gravity (scheelite and wolframite) and the ferromagnetism (wolframite). A negative property is their brittleness, leading to a partial loss by too fine particles formed during the disintegration steps.

In principle, two important properties of the ore determine the flow sheet of an ore dressing plant:

1. The particle size of the tungsten ore which determines the degree of disintegration necessary to liberate the tungsten mineral (liberation size).
2. The type and concentration of the accompanying minerals (gangue) which have to be separated dictate the mode and number of steps.

Ore beneficiation consists of two main steps: comminution and concentration. Comminution is first performed by crushing. Equipment in use

comprises jaw, cone, or impact crushers working mostly in closed circuits with vibratory screens. The second step in comminution is grinding, which is undertaken in rod or ball mills working in closed circuits with classifiers.

For concentration (separation of gangue minerals) several methods can be applied, depending mainly on the composition of the ore. They include ore sorting, gravity methods, flotation, magnetic, and electrostatic separation.

Beneficiation of tungsten ores by gravity was the classical method, followed by a “cleaning” step (fig. 1). The recovery depends on the ore characteristics (mainly liberation size) and ranges typically between 60 and 85 %. The main loss is in the slimes, because the tungsten minerals are the most friable ones present in ores.

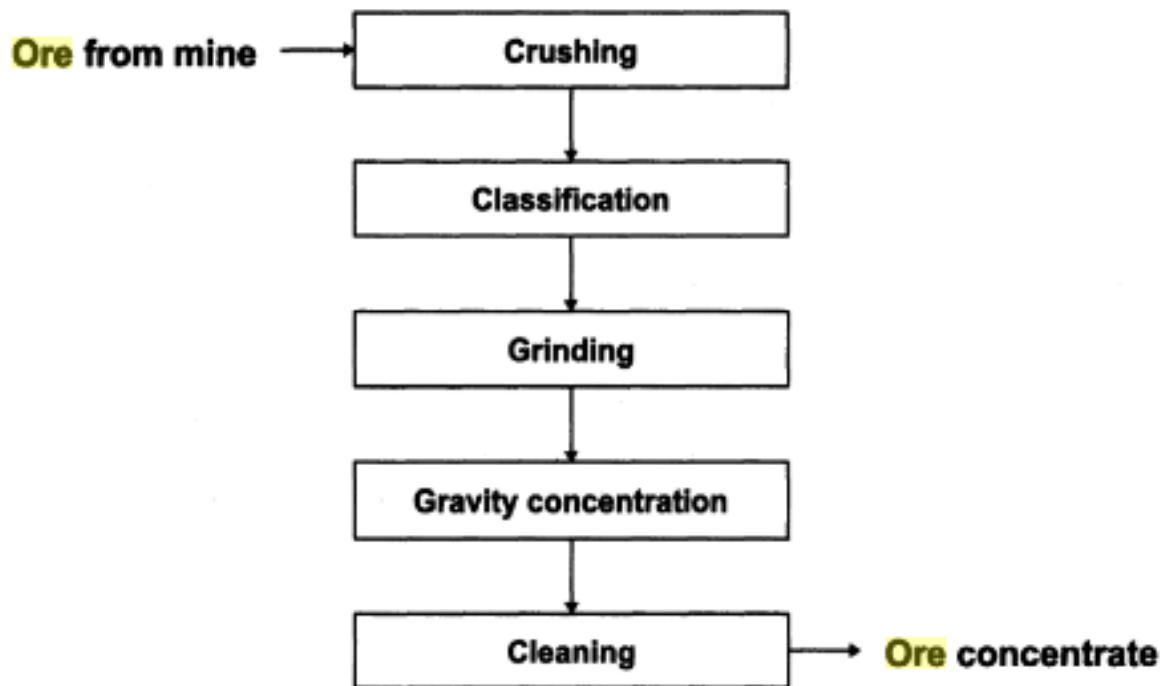


Figure 1 - Classical gravity beneficiation of tungsten ore

As regards “cleaning”, for example, a roast process can be applied to convert pyrite to a magnetic form, followed by its magnetic separation together with garnet and pyroxene. Another cleaning step in the presence of sulfide minerals would be a sulfide flotation.

Gravity methods can also be applied for both scheelite and wolframite. The usual equipment consists of spirals, cones, tables, and a sink-float.

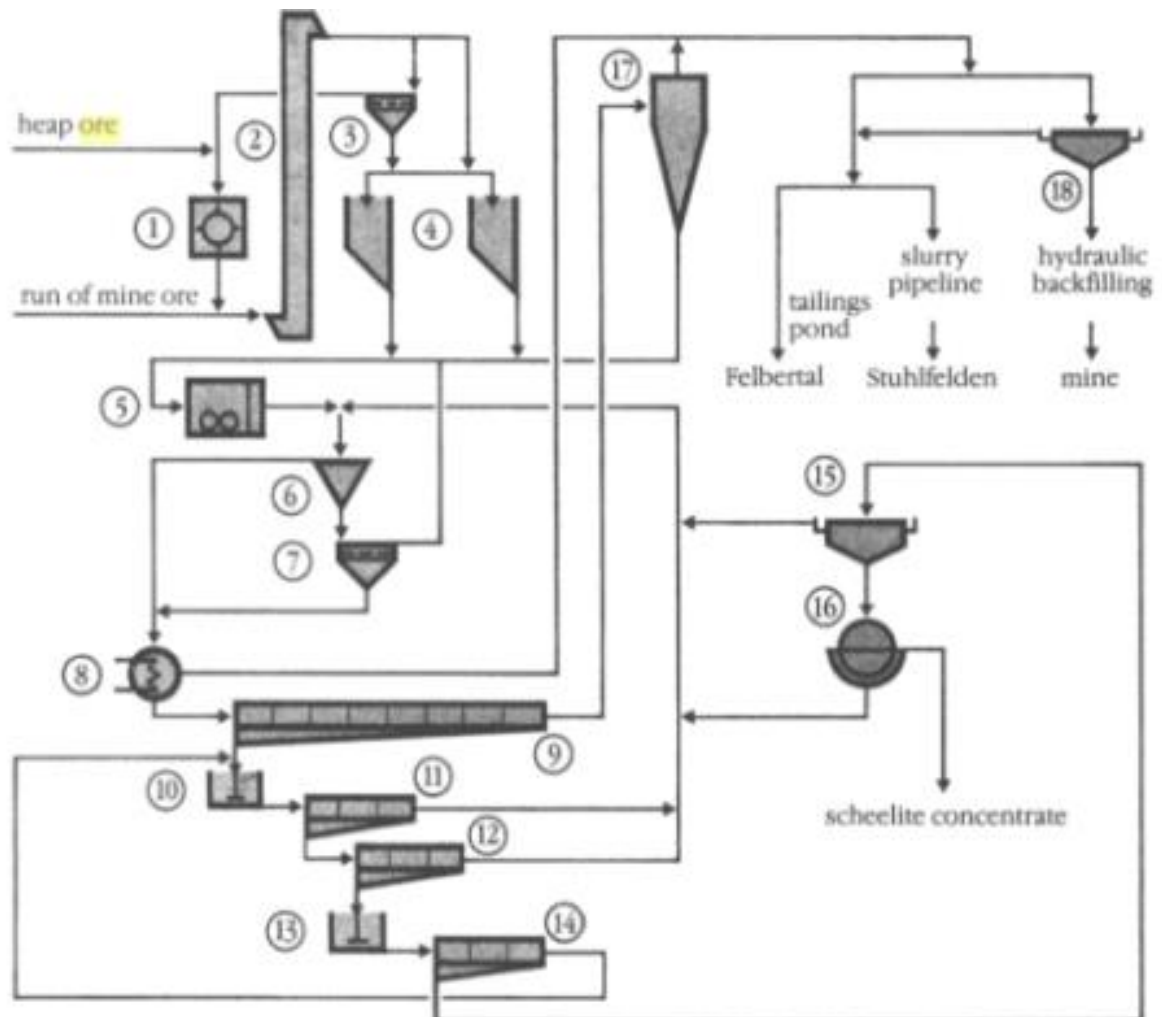


Figure 2 - Mittersill ore dressing plant: (1) impact crusher, (2) elevator, (3) screen, (4) ore bins, (5) ball mill, (6) cone classifier, (7) dewatering screen, (8) low intensity magnetic separator, (9) rough flotation, (10) conditioner, (11) 1-cleaner,

(12) 2- cleaner, (13) conditioner, (14) 3-cleaner, (15) concentrate thickener, (16) drum filter, (17) hydrocyclone, (18) backfilling thickener

*Scavenging Circuits.* These are combinations of gravity separation and flotation to recover the loss via slimes occurring in the classical procedure. A simplified flow sheet of the Cantung Mine beneficiation plant is given in fig. 3.

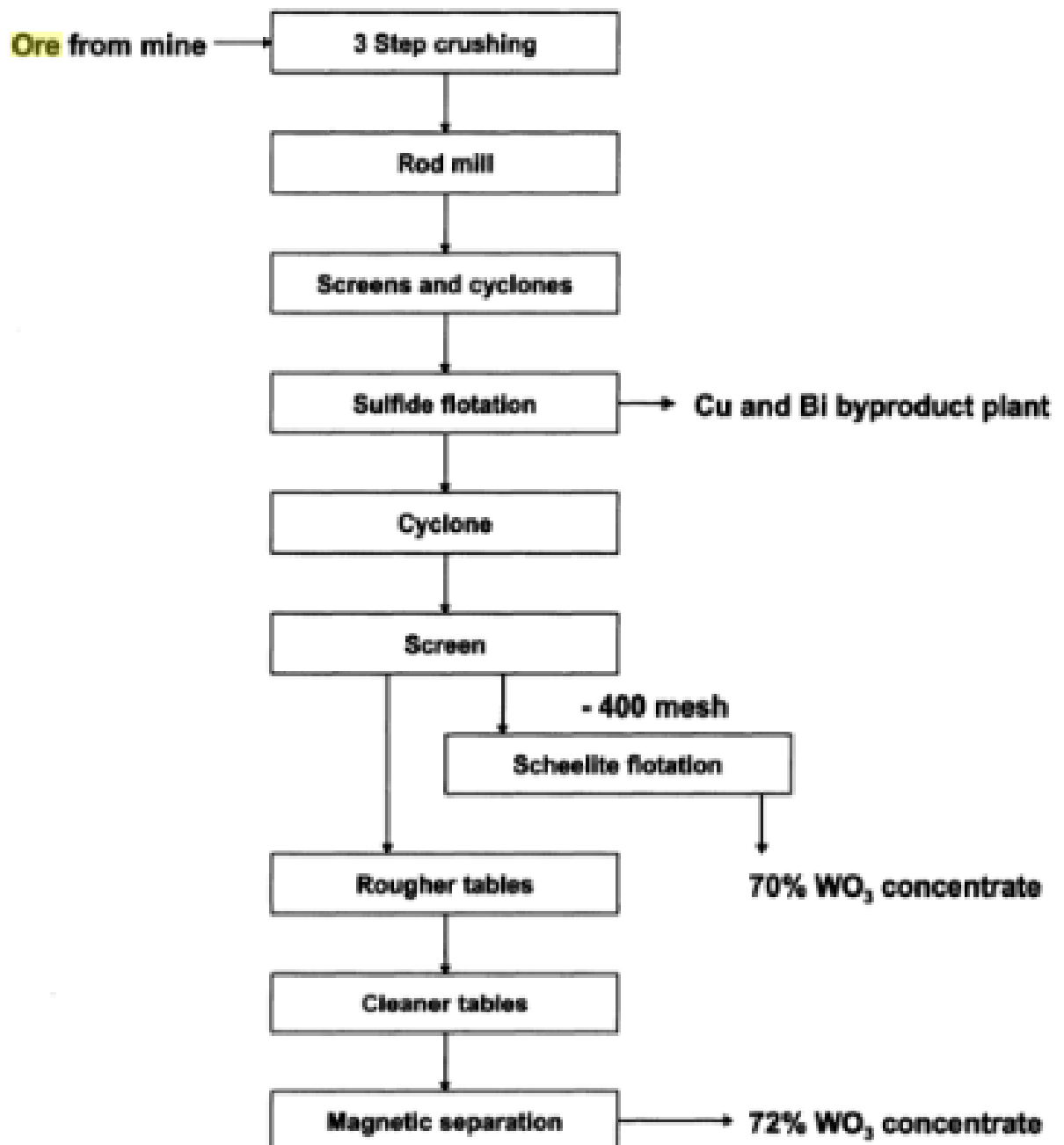


Figure 3 - Simplified flow sheet of a combined gravity-flotation procedure as Canada Tungsten Mining Corporation (before closing down)

A flow sheet can be quite complicated especially in the case of complex ore containing wolframite and scheelite besides other valuable minerals [39].

### **Objects and methods**

The objects of the study were the tailings of Bom-Gorkhon tungsten ore deposits located in the Petrovsky-Trans-Baikal area of Chita region on the watershed of Bom-Gorkhon, Myshetaya and Zun-Tignya rivers. The Vein deposit contains tungsten mainly in the form of hubnerite (74-95%), the rest is scheelite. From the explored reserves 13.4 thousand tons have relatively high quality (content of WO<sub>3</sub> is 0.917%). The reserves of C1 + C2 category are 2120 thousand tons (revised estimation in 2006).

At enrichment of Bom-Gorkhon ore by a gravity method hundred thousand tons of the tailings with WO<sub>3</sub> content from 0.1 to 0.35% were accumulated. Thus, these tailings correspond to poor tungsten-containing ores of loose type.

This technogenic deposit is located on the surface and it is in loose form. It does not require the extraction and expenses on coarse and secondary crushing. Thus, the economic feasibility of additional tungsten extraction even at such low content can be seen.

According to mineralogical studies tailings contain two varieties of ore: quartz and greisen. The first one is represented by white quartz with hubnerite, pyrite, sphalerite, kassetiritom, kozalitom, gray drain quartz with gyubgneritom and other ore minerals, the second one is mainly quartz, feldspar and mica, there are pyrite, hubnerite, sphalerite, limonite, scheelite in smaller amounts. Besides the main element (tungsten), there are associated components – bismuth and tin.

On the location of technogenic deposit the traditional scheme for tungsten ores has been implemented: preliminary gravity enrichment with separation of bulk concentrate, its drying and two-stage magnetic separation.

Firstly, the magnetic fraction is separated, then it is divided into weakly magnetic fraction that contains hubnerite and strongly magnetic fraction that including magnetite with pyrite. However, the proposed scheme provides less than 30% tungsten extraction from its chemically determined amount in the tailings.

This work is aimed at understanding the reason of such low yield at additional tungsten recovery and suggesting the ways to increase it. Complex mineralogical, chemical and granulometric composition of stale tailings containing a set of useful and rock-forming minerals requires additional research of physico-mechanical and technological properties of raw materials.

In this master thesis the task to investigate structure and properties of tails of enrichment of tungsten ores has been set. It will help to find ways on increase in an exit of tungsten at additional recovery.

To perform the research a representative sample of stale tungsten-containing ore tailings was used. Sample preparation of the test material was carried out in accordance with GOST 14180-80.

Physico-mechanical characteristics of the tailings were determined according to GOST 25732-88. Humidity of the test material was 0.82%, bulk density – 1410 kg/m<sup>3</sup>, the specific surface area – 711 cm<sup>2</sup>/g. Ore particle size distribution carried out by sieve analysis is presented in fig. 4. Tungsten distribution among the factions is shown in tables 1 and figure 5.

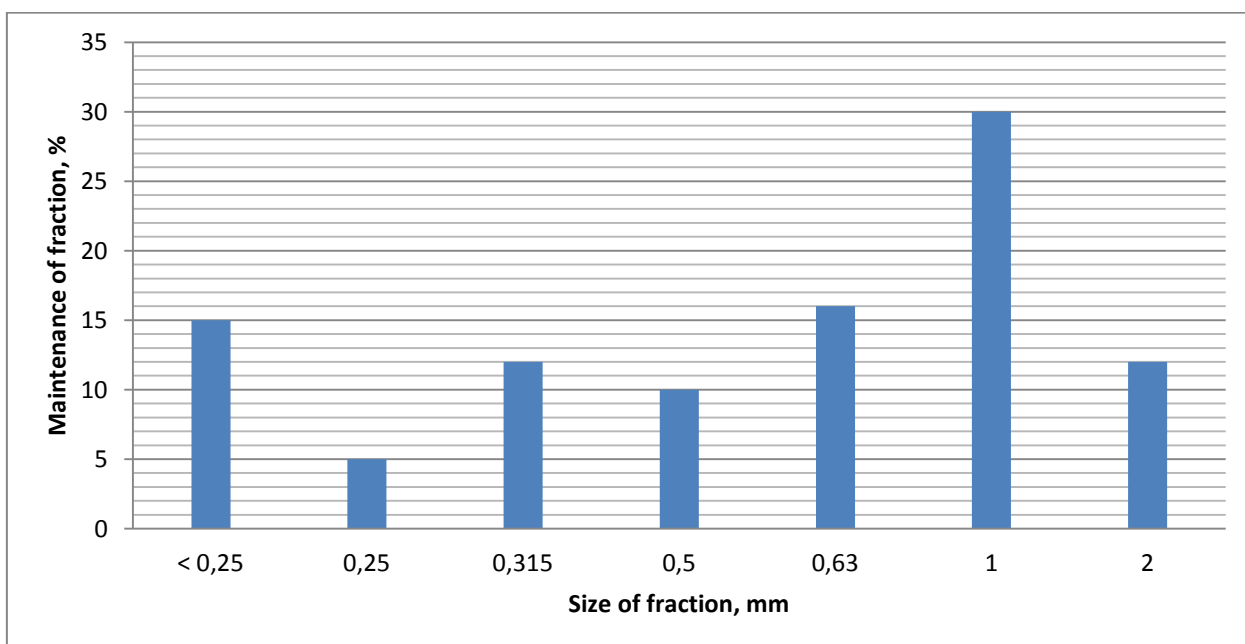


Figure 4 - The histogram of distribution of particles by the sizes

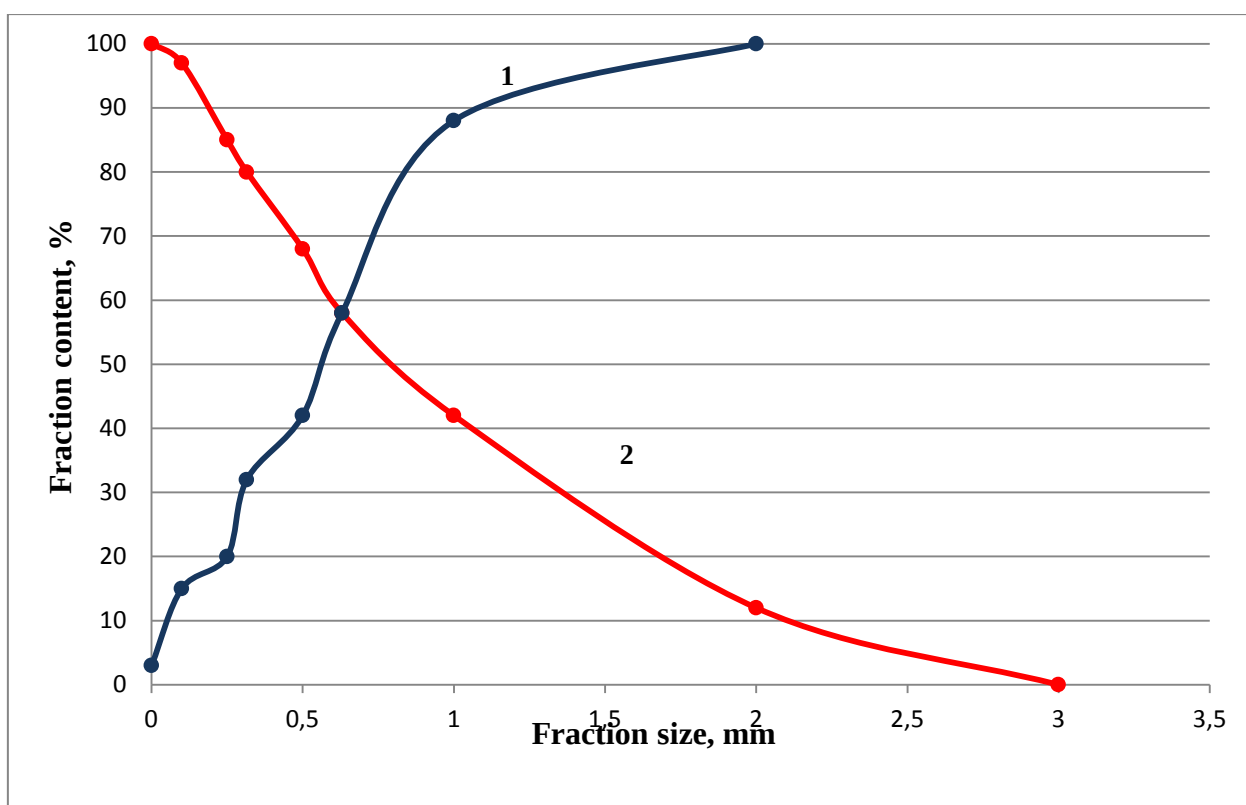


Figure 5 - Cumulative particle size distribution of passage (1) and sieve residue (2)

Table 1 - Tungsten distribution among the factions

| Fraction, mm | Yield, % | Total yield, % | Bulk density, kg/m3 | Tungsten content, mg/kg | Absolute tungsten distribution, mg/kg | Relative tungsten distribution, % |
|--------------|----------|----------------|---------------------|-------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| >2           | 12       | 12             | 1494                | 1239,0                  | 148,68                                | 13,83                             |
| -2+1         | 30       | 42             | 1500                | 524,7                   | 157,41                                | 14,63                             |
| -1+0,63      | 16       | 58             | 1346                | 706,4                   | 113,02                                | 10,51                             |
| -0,63+0,5    | 10       | 68             | 1350                | 736,7                   | 73,67                                 | 6,85                              |
| -0,5+0,315   | 12       | 80             | 1339                | 1110,0                  | 133,20                                | 12,39                             |
| -0,315+0,25  | 5        | 85             | 1335                | 1084,0                  | 54,20                                 | 5,04                              |
| -0,25+0,1    | 12       | 97             | 1430                | 1891,0                  | 226,92                                | 21,10                             |
| <0,1         | 3        | 100            | 1325                | 5607,5                  | 168,23                                | 15,65                             |
| Total        | 100      |                |                     |                         | 1075,33                               | 100                               |

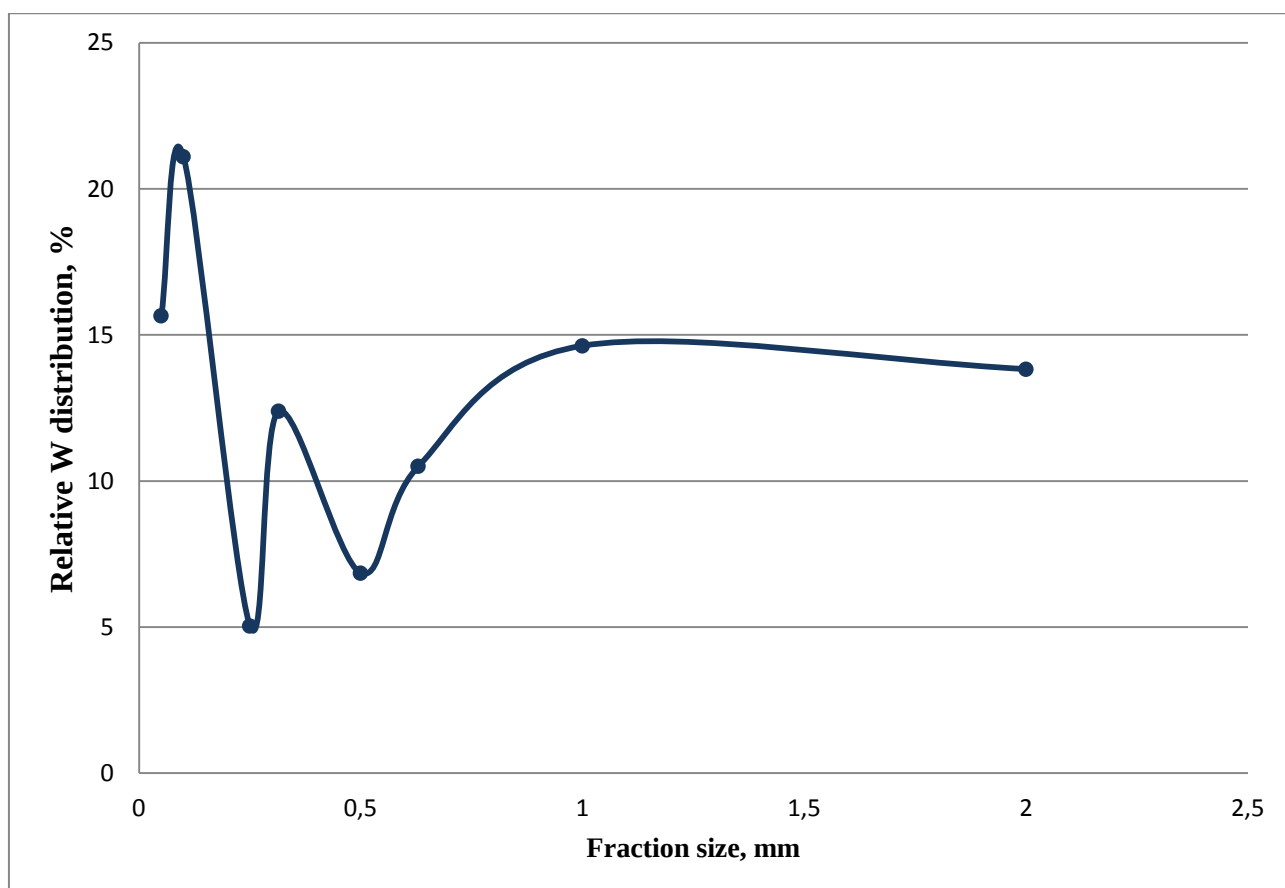


Figure 6 - Relative tungsten distribution among fractions

The obtained data demonstrate that the investigated material is polydispersed. The maximum tungsten content is contained in the fractions  $< 0.1$  mm,  $-0.25+0.1$  mm and  $> 2$  mm, the minimum content is in the fraction  $-0.63+0.25$  mm. Steady decline of the tungsten content with the fraction size decrease indicates a permanent opening of tungsten impregnations at extraction and their output into the fine fraction that is confirmed by the analysis.

At the following stage of work the element structure of tails of enrichment for each fraction by method of nuclear and issue spectroscopy with ISP has been determined. Results of definitions are given in table 2.

Table 2 - Results of nuclear and issue spectroscopy of the studied material

| Size of fraction, mm | Maintenance of elements, mg/kg |       |      |        |        |
|----------------------|--------------------------------|-------|------|--------|--------|
|                      | Cd                             | Cu    | Ni   | W      | Zn     |
| >2                   | 20,26                          | 9,80  | 5,05 | 1787,0 | 1607,0 |
| -2+1                 | 14,64                          | 36,75 | 4,79 | 1084,0 | 1163,0 |
| -1+0,63              | 13,14                          | 25,76 | 4,49 | 1110,0 | 1025,0 |
| -0,63+0,5            | 14,95                          | 25,27 | 4,69 | 736,7  | 1175,0 |
| -0,5+0,315           | 7,65                           | 17,40 | 3,75 | 706,4  | 641,8  |
| -0,315+0,25          | 8,36                           | 36,50 | 4,63 | 524,7  | 630,7  |
| <0,25                | 50,76                          | 29,21 | 5,33 | 1239,0 | 4400,0 |

Explanation and comparison of XRD patterns of different factions reveal that the predominant component of the host rock is quartz (fig. 7).

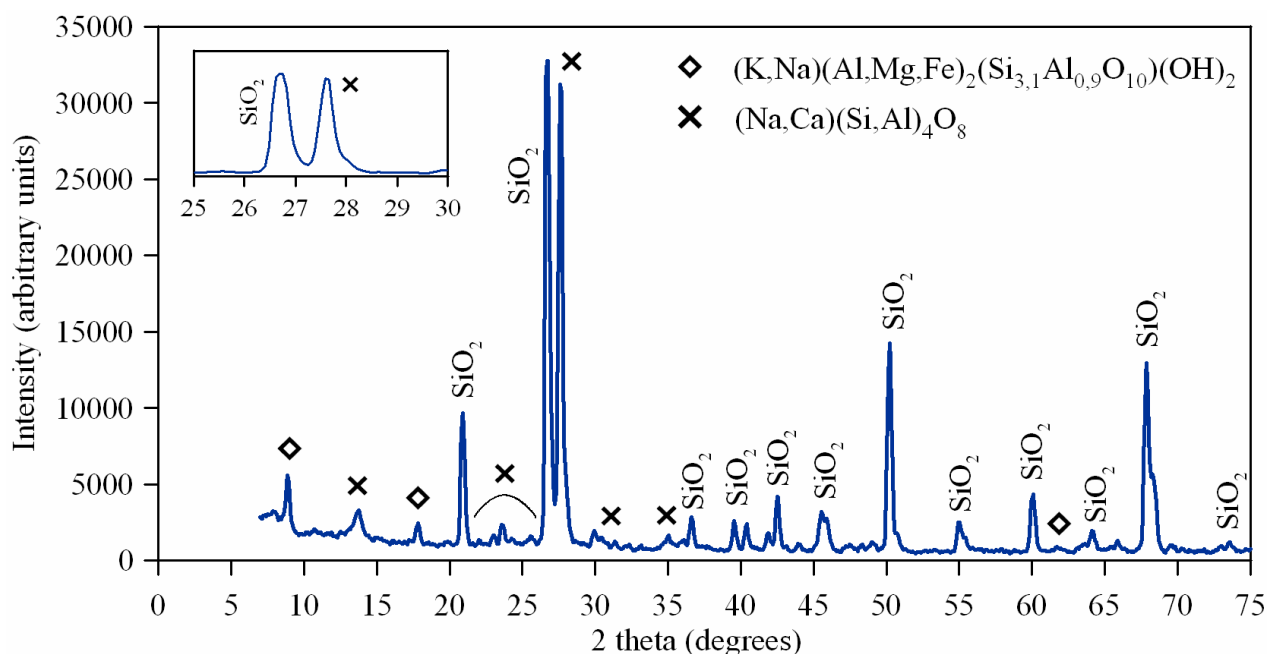


Figure 7 - XRD pattern of the fraction > 2 mm

The main component of fractions-0,25+0 and-0,63+0,5 are Fe3O4 magnetite and oxide of Fe2O3 iron. Also as a part of these fractions a small

amount of oxide of silicon (quartz) of  $\text{SiO}_2$  contains (more as a part of fraction  $0,63+0,5$ ). At the same time, if as a part of the smallest fraction  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  prevails, then the oxides of iron as a part of fraction- $0,63+0,5$  specified are present approximately at equal quantity.

Besides quartz, in all fractions the presence of sodium calcium aluminosilicate  $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_8$  and the potassium sodium aluminosilicate with the ions of aluminum, magnesium and iron  $(\text{K}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9}\text{O}_{10})(\text{OH})_2$  is confirmed. However, the content of the first compound is large in fractions of  $-0.315 \ 0.25$ ;  $-0.5 \ 0.315$ ;  $> 2.0$ , whereas the second compound is included in significant amount into composition of the fractions of  $1.0+0.63$  and  $-2.0+1.0$ .

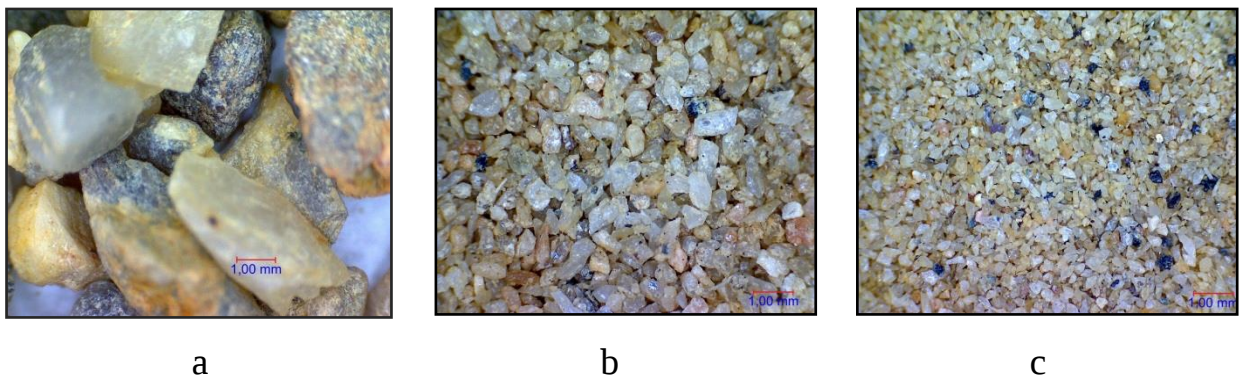


Figure 8 - Microphotographs of tailings of tungsten ore enrichment of fractions  $> 2$  mm (a),  $-0.5+0.315$  mm (b),  $<0.25$  mm (in)

Fig. 8 shows microphotographs of tailings. They indicate the simultaneous presence of transparent and translucent quartz crystals and crystals with yellow and pink tints. There are also thin impregnations from dark blue to black color with sizes of  $0.01-0.1$  mm. The part of the colored grains has low-magnetic properties [40].

Necessary condition of beneficiation of gravel deposit is release them from clay. Process of disintegration of clay material of fraction- $0,25+ 0$  was carried out in water. On the received relation of amount of clay to sand (1:20) have established that the studied material is medium of washability. Coefficient of fortress of ores

of the field on a scale of the prof. M. M. Protodyakonov fluctuate from 10 to 16 that corresponds to the average fortress of ore.

On the basis of the conducted researches the technological scheme of additional recovery of tungsten (fig. 9) has been developed.

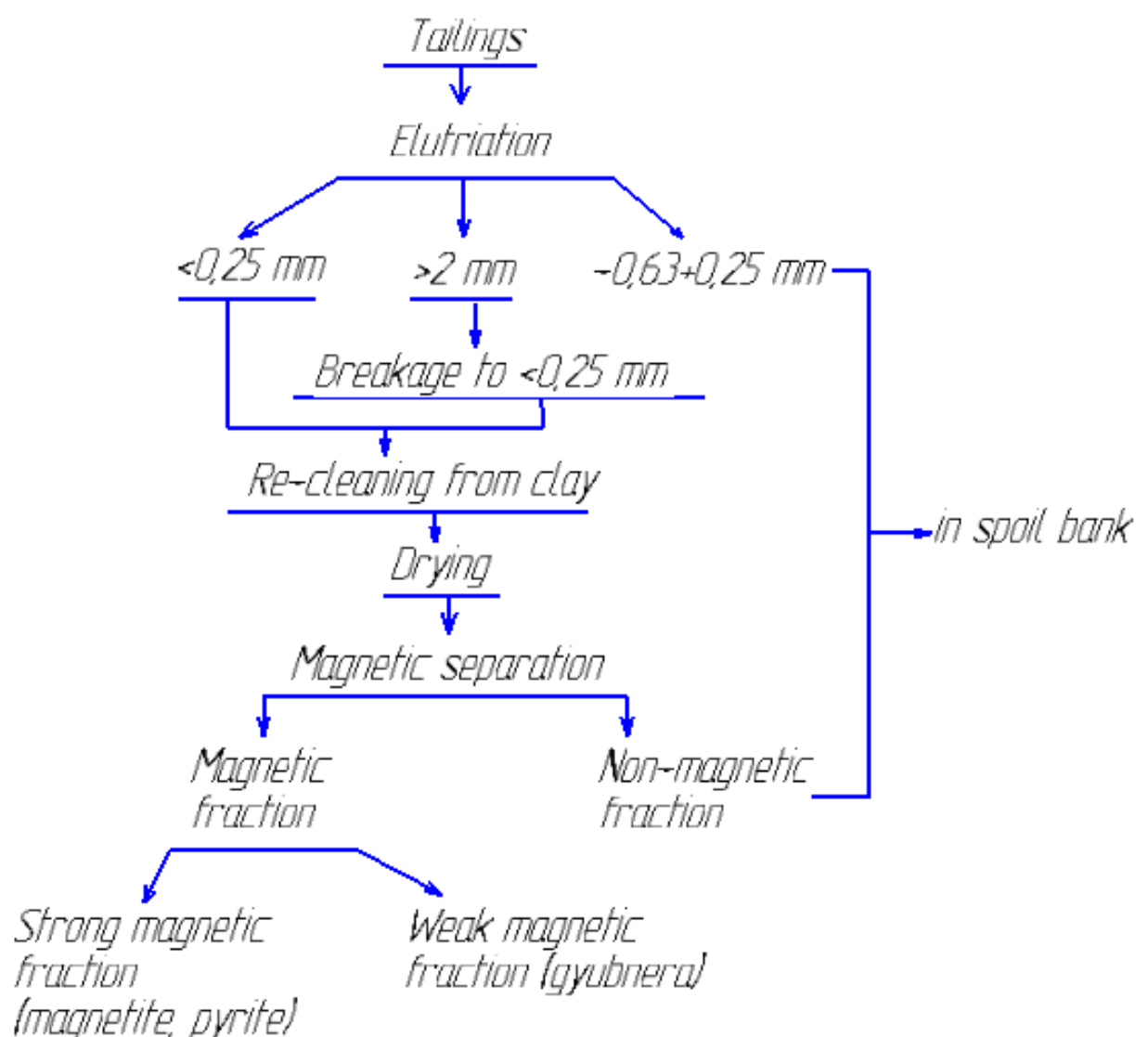


Figure 9 - Technological scheme of additional recovery of tungsten

## Conclusion

Analysis of the present situation in Russia with mineral resources of ore industry, in particular tungsten one is made. It is shown that the processing of the stale tailings of ore enrichment is actual. It has technological, economic and ecological importance. Mineralogical, granulometric composition and technological properties of the basic tungsten-containing technogenic material of the Bom-Gorhon deposit is determined. Tungsten at the main useful component is predominantly the part of hubnerite that defines the technological properties of technogenic materials.

The distribution of tungsten among the fractions is not uniform. The highest tungsten content in the smallest and largest fractions indicates that the tungsten grain size is predominantly less than 0.25 mm. Therefore, it is recommended to regrind the tailings to the fraction less than 0.25 mm. This will allow opening up the rock and carrying out more complete extraction of tungsten-containing minerals.

On the basis of research of particle size distribution and technological properties of the main W-containing technogenic formation of the Bom-Gorkhonsky field the technological scheme of additional recovery of tungsten has been offered

As the results achieved in the course of work performance it is possible to consider performances on the XVIII International scientific symposium of the academician M. A. Usov of students and young scientists of "A problem of geology and development of a subsoil" with the report "Research of physicommechanical characteristics of tails of enrichment of ores of the Baume-Gorkhonsky field", participation in the XV International scientific and practical conference of a name of professor L.P. Kulyov of students and young scientists "Chemistry and chemical technology in the 21st century" with the report "Research of tails of tungsten ores of the Baume-Gorkhonsky field on an obogatimost".

