

УДК 622.7

*И.В. Шадрюнова, Е.Т. Хабиров, И.С. Трубкин*

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГРАНУЛ  
ИЗ СУЛЬФИДНЫХ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ\***

Семинар № 14

**П**ри решении проблемы воспроизводства минеральных ресурсов одним из важнейших, если не основным, источником сырья в настоящее время, и в обозримом будущем, являются освоенные горнорудные районы, где широко развита инфраструктура и находятся действующие горнорудные комбинаты. Территория Урала является промышленным регионом, где антропогенная нагрузка на экологические системы достигла критического уровня. Высокая концентрация перерабатывающих предприятий горно-металлургического комплекса и сформированное ими большое количество отходов различного профиля оказывают негативное влияние на экологическую обстановку района. Хранилища отходов обогащения руд и пирометаллургического производства занимают значительную часть промышленных территорий. Уральские города окружены огромными свалками отходов, превративших регион в зону экологического бедствия.

Имеющийся опыт утилизации отходов горно-металлургического комплекса свидетельствует о том, что существуют большие возможности по их эффективному использованию как сырья для строительной индустрии. При этом сдерживающим фактором вовлечения хвостов обогащения медно-цинковых руд в серийное производство строительных материалов является повышенное содержание в

них меди, цинка, золота, серебра и других микропримесей. Запасы хвостов в хранилищах обогатительных фабрик, перерабатывающих медно-цинковые руды, позволяют рассматривать их как техногенные медьсодержащие месторождения. Так на Учалинском ГОКе накоплено 27,5 млн т хвостов с содержанием меди 0,22 %, на Гайском ГОКе 40 млн т с содержанием 0,3 %, на Башкирском медно-серном комбинате запасы хвостов составляют около 20 млн т при содержании меди 0,22 %. Среднее содержание других ценных компонентов составляет: цинка – 0,5 %, серы – 25 %, золота 0,8 г/т, серебра 10 г/т. Разработка эффективных технологий переработки хвостов обогащения и промышленных стоков позволит сократить земельные отводы ГОКов, получить дополнительную товарную продукцию и снизить негативное воздействие на окружающую среду. При исследовании вышеуказанной экологической проблемы, нами рассматривалась возможность утилизации дисперсных сульфидных отходов обогащения (хвостов) и шлаков черновой медной плавки, а именно, выявлению в них вяжущих свойств, и совместному их использованию в строительной индустрии. В данной работе мы использовали свежемолотый гранулированный медеплавильный шлак Карабашского завода.

Образующийся при твердении вяжущих веществ искусственный камень про-

\*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 04-05-96060

ходит в своем развитии ряд структурных изменений, имеющих различные энергетические характеристики и термодинамическую устойчивость. Оценка термодинамической устойчивости позволяет целенаправленно осуществить технологические воздействия на вяжущую систему [1].

Под устойчивостью будем понимать способность вяжущей системы сохранять свои признаки и свойства под воздействием как внутренних, так и внешних факторов. Нарушение устойчивости стационарного состояния является необходимым условием для эволюции системы – перехода ее в новое состояние с более высокой степенью организации. Этот переход возможен, когда флуктуации параметров системы превосходят определенные критические значения, при этом в системе возникают новые структуры – диссипативные, причем они устойчивы только при притоке энергии. Одной из особенностей диссипативных структур является их когерентность. Это означает, что система ведет себя, как единое целое и в ней появляются дальнodelствующиe корреляции. Так как образование диссипативной структуры в вяжущей системе связано с переходом параметров системы за критические значения, поэтому ее возникновение можно рассматривать как кинетический фазовый переход, приводящий к самоорганизации системы [1].

Структурообразование можно рассматривать как процесс формирования и развития межчастичных контактов, в течение которого происходит изменение характера взаимодействия между частицами и, следовательно, типа и прочности контакта. Представляет интерес связать условия термодинамической устойчивости структурных состояний вяжущей системы с кинетикой процесса структурообразования на отдельных стадиях его развития.

Проведенный термодинамический анализ устойчивости структурных состояний вяжущей системы по существу не расходится с известными представлениями о формировании структур твердения. Ре-

зультаты данного анализа показали, что характер структурообразования смешанных вяжущих с минеральными добавками различной природы позволяет разделить их на два вида:

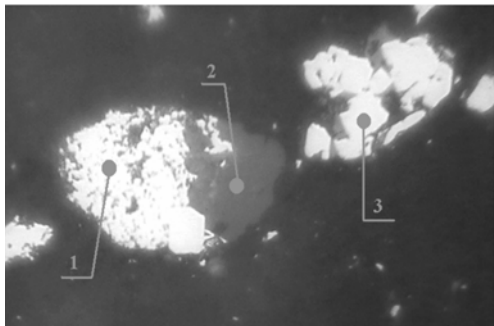
- с одноступенчатым структурообразованием;
- с многоступенчатым структурообразованием.

Принадлежность смешанных вяжущих к тому или иному виду определяется, главным образом, природой минеральной добавки. Смешанные вяжущие на основе портландцемента с минеральными добавками, близкими к нему по своему минеральному составу, имеют характер твердения, аналогичный портландцементу, т.е. обладают одноступенчатым структурообразованием. предпосылкой для развития многоступенчатого структурообразования является существенное различие кажущихся собственных энергий активации гидратообразования компонентов смешанных вяжущих. Этому условно отвечают, в частности, бесклинкерные смешанные вяжущие. [1]

Показателем многоступенчатости структурообразования является величина мгновенной мощности структурообразования  $W\eta$ , которая показывает, что при прочих равных условиях характер структурообразования определяется соотношением компонентов смешанного вяжущего [1].

При изучении закономерностей формирования технологических свойств хвостов обогащения медно-цинковых руд, нами использовались хвосты текущей переработки руды (рис. 1).

Минеральный состав хвостов изучался при помощи бинокулярной лупы. Характер вкрапленности, раскрытие сростков изучались на электронном оптическом приборе SIAMS – 600. Минеральный состав хвостов текущей переработки БМСК слагает сульфидная фракция состава: пирит – 95–98 %; халькопирит – около 1,5 %; сфалерит – 2–2,5 %. Кроме рудных минералов встречается кварц и полевые шпаты,



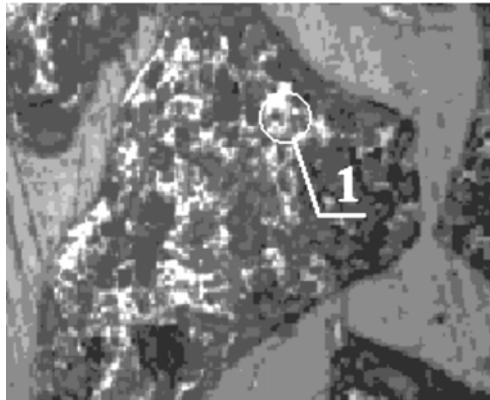
*Рис. 1. Хвосты обогащения текущей переработки медно-цинковых руд: 1 - зерно пирита, 2 - зерно сфалерита, 3 - зерно халькопирита*

которые составляют 0,25 часть этой пробы. Все рудные минералы без явных признаков окисления на поверхности зерен и их обломков. Большинство зерен представляют собой изометричные мономинеральные обособления. В хвостах текущей переработки руды большая часть металлов и серы сосредоточена в классе – 0,044 мм.

Результаты исследований показали неспособность хвостов обогащения к самостоятельному твердению, из-за низкого содержания в них элементов, обладающих вяжущими свойствами. Шлаки, с данной точки зрения, являются более эффективным вяжущим веществом. Наибольший интерес при переработке шлаков представляет использование их гидравлической активности. Гидравлическая активность шлаков различна и определяется, главным образом, химическим составом и структурой шлака.

Шлаки представляют собой сплошные силикатные массы крупностью – 5 мм. Огромный запас шлаков медной плавки и высокое, до полу-процента, содержание меди в них, позволяет рассматривать шлаки медной плавки также как техногенное медьсодержащее сырье.

Исходная проба шлака представляет собой группу зерен неправильной остроугольной формы, в большинстве своем без видимых включений каких-либо минералов. При макроскопическом описании пробы под бинокулярной лупой, в некото-



*Рис. 2. Строение шлака медной плавки ЗАО «Карабаимедь» (1 - вкрапленность пирита)*

рых обломках была отмечена вкрапленность магнетита и сульфидов, в основном пирита, в единичных зернах выделяется борнит, реже халькопирит. Включений металлической меди не обнаружено.

Структура шлака тонкокристаллическая, размеры зерен техногенных минералов от десятков микрон до 1,5 мм, текстура массивная. Преобладающим материалом пробы является однородная силикатная масса весьма тонкого, сливного, стекловатого строения.

Анализ оптического изображения шлака в аншлифах (рис. 2), полученного на установке SIAMS – 600, позволил установить, что соотношение пирита, борнита и халькопирита в шлаке соответственно 3 : 2 : 0,3.

При этом большинство сульфидных минералов имеют крупность 0,015-0,020 мм.

Переработка сульфидных хвостов возможна только физико-химическим методом. Для кучного выщелачивания требуется укрупнение частиц для повышения фильтрационных свойств массива за счет их грануляции.

Выщелачивание хвостов текущей переработки и лежалых в водной среде хранения сдерживается их низкими фильтрационными свойствами. Массив тонкодисперсного материала имеет крупность -

0,044 + 0 мм и коэффициент фильтрации, не превышающий 1,7 м/сут. Кучное выщелачивание металлов из таких хвостов возможно только после предварительной подготовки массива, повышающей фильтрационные свойства. Таким способом является предварительная агломерация - спекание или окомкование руд или отходов их переработки. Применение брикетирования для кучного выщелачивания не представляется возможным, т.к. полученный материал должен быть пористым, хорошо проницаемым, устойчивым в кислых средах и достаточно прочным при перегрузках и укладке штабеля. Технологии высокотемпературных способов получения гранул (окатышей) из хвостов обогащения перед их выщелачиванием являются экономически и экологически неоправданными.

Таким образом возникает необходимость разработки технических условий низкотемпературной грануляции сульфидных хвостов обогащения для их кучного выщелачивания, либо для хранения в штабелях без увлажнения.

Исследование твердения смешанных вяжущих на основе гранулированных

шлаков медеплавильного производства, сульфидных отходов выщелачивания и различных активизаторов (портландцемент, известь строительная, растворы щелочей и кислот) показало, что прочность камня, образующегося при твердении исследованных смешанных вяжущих, при различных условиях твердения, в зависимости от степени наполнения имеет экстремальный характер (рис. 3-4). Гидравлическую активность вяжущих определяли по пределу прочности, при сжатии в образцах размером 2\*2\*2 см, приготовленных при водотвердом отношении равном 0,3.

Экстремальное значение прочности на приведенных зависимостях соответствует термодинамически устойчивой структуре образующегося при твердении смешанного вяжущего искусственного камня.

Из приведенных выше составов были изготовлены образцы способом полусухого прессования диаметром 5 см и высотой 5 см, твердеющие в различных условиях. Как показали проведенные исследования, наилучшие прочностные показатели при прочих равных условиях достигаются при полусухом прессовании образцов из смешанных вяжущих с использованием цемента и извести (таблица).

Как следует из данных таблицы, прочностные показатели прессованных образцов соответствуют физико-механическим характеристикам бетонов для изготовления мелкоштучных стеновых из-

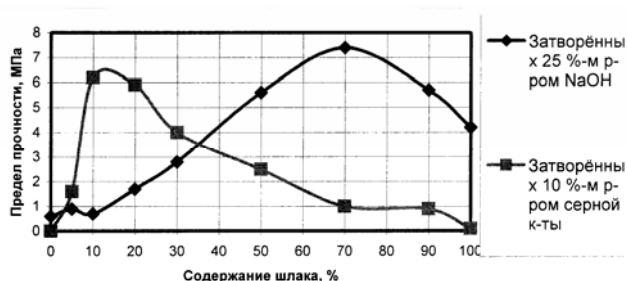
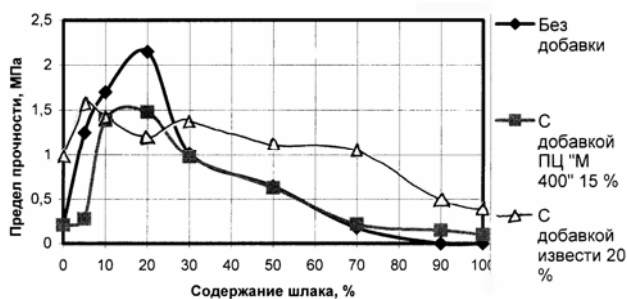


Рис. 3. Влияние количества шлака на прочность смеси на основе хвостов обогащения, затворенных водой

Рис. 4. Влияние количества шлака на прочность смеси на основе хвостов обогащения, затворенных растворами щелочи и кислоты

делий. Следовательно, исследу-

дуремые хвосты обогащения могут рассматриваться как потенциальный источник сырья для строительной индустрии, однако полученные составы бетонов на основе хвостов обогащения требуют оптимизации и изучения долговечности. Тем не менее, выявленные вяжущие свойства шлаков обосновали возможность комплексной утилизации шлаков и хвостов обогащения.

Как показано на рис. 4, наиболее эффективной активизацией сырьевой шихты является затворение последней 10 %-м раствором серной кислоты. Таким образом низкотемпературная грануляция сырьевой шихты, на основе хвостов обогащения и медеплавильных шлаков, позволяет получить, своего рода, влагопроницаемую прочную матрицу, с распределенными в ней порами, что технологически возможно и экономически целесообразно.

Выводы:

- Хвосты обогащения медноколчеданных руд не способны к самостоя-

**Предел прочности на сжатие образцов полусухого прессования**

Состав смеси	Предел прочности на сжатие, МПа		
	На воздухе	При пропаривании	В автоклаве
Хвосты обогащения Шлак Карабашский Негашеная известь	14,0	11,5	4,8
Хвосты обогащения Шлак Карабашский Цемент ПЦ500	5,1	7,4	7,4

тельному твердению без введения активизирующих добавок.

- Медеплавильные шлаки повышают гидравлическую активность хвостов обогащения.
- Прочностные показатели пресованных образцов из смешанных вяжущих на основе отходов обогащения соответствуют требованиям для бетонов стеновых мелкоштучных изделий.
- Гранулы на основе хвостов и шлаков можно хранить без дополнительного увлажнения, либо подвергать кучному выщелачиванию.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Гаркави М.С. Термодинамическая устойчивость структурных состояний вяжущих систем. Материалы восьмых академических чтений РААСН. Самара, 2004, с. 128-130.

**Коротко об авторах**

Шадрунова И.В. – доктор технических наук, доцент,  
Хабиров Е.Т., Трубкин И.С. – аспиранты,  
Магнитогорский государственный технический университет.





