

УДК 622.7:553.661.2

**В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина, Л.С. Хачатрян,  
М.Г. Видуецкий, Б.Т. Пунцукова**

## **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ ОБОГАЩЕНИЯ ТЕХНОГЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

*Проанализированы химические и минеральные формы соединений меди в шлаках металлургического производства. Отмечено влияние сульфидов, породных минералов, в частности магнетита, диоксида кремния, оксида кальция, оксидов железа, алюминия и других факторов. Выявлена зависимость показателей флотации шлаков от способов подготовки шлаков – охлаждения и степени измельчения.*

*Ключевые слова: шлаки, медь, флотация, сульфиды, охлаждение, кристаллизация, измельчение, собиратели.*

**Семинар № 26**

**V.A. Ignatkina, V.A. Bocharov,  
L.S. Khachatryan, M.G. Viduetskii,  
B.T. Puntsukova**

### **TECHNOLOGICAL MODES OF ENRICHMENT OF TECHNOGENIC MINERAL RAW MATERIALS**

*Are analysed chemical and mineral forms of connections of copper in slags of metallurgical manufacture. Influence of sulphides, pedigree minerals, in particular of magnetit, silicon dioxide, calcium oxide, iron oxide, aluminium and other factors is noted. Dependence of indicators of flotation of slags on ways of preparation of slags – coolings and crushing degrees is revealed. It is established that the choice of technology of processing of slags depends on physical and chemical properties of slag, character of distribution of valuable components in silicate weight; phase structure of connections of copper, iron, silicon, etc., refrigerating conditions and crystallisation of slags. Conditions of crushing and a combination of collectors SGM with dithiocarbamates at which high quality of a copper concentrate is provided at simultaneous growth of extraction of copper are found.*

*Key words: Slags, copper, flotation, sulphides, cooling, crystallisation, crushing, collectors.*

**П**овышение эффективности металлургического производства во многом зависит от использования вторичных минеральных ресурсов.

На территории бывшего СССР ежегодно образовывалось более 60 млн т металлургических шлаков. Масса шлаков при производстве 1 т меди достигает 5-6 т, а при производстве никеля из окисленных руд почти 100 т. На отвалах медеплавильных заводов накоплены сотни млн. т. шлаков, в которых содержится более 1-5% меди и других цветных металлов. Шлаки могут быть переработаны разными способами обеднения с извлечением цветных и благородных металлов, получением железосодержащего продукта, щебня, брусчатки, плитки, цемента, связующих материалов и другой продукции. Шлаки медеплавильного производства по видам металлургических процессов подразделяют на шахтные, отражательные, электропечные, конверторные, шлаки взвешенной плавки и т.д. По степени кислотности или модуля основности, т.е. отношению суммы щелочных оксидов кальция и магния к сумме кис-

лых оксидов кремния и алюминия они могут быть нейтральными ( $M_0=1$ ), основными ( $M_0 > 1$ ), кислыми ( $M_0 < 1$ ); шлаки шахтной плавки - основные, конверторной - кислые, отражательной плавки - основные и кислые. При отражательной плавке богатых мало-сернистых концентратов получают кислые шлаки; при электроплавке могут быть кислые и основные шлаки в зависимости от содержания меди, в концентрате. При кислородной факельной плавке образуются основные шлаки. Шлаки медной плавки разных заводов имеют неодинаковый состав; содержание элементов в шлаках составляет, %: меди 0,3-2,1; цинка 0,7-5,1;  $SiO_2$  23,3-48,6;  $FeO$  16,6-43,9;  $Fe_3O_4$  5-27;  $CaO$  3,9-14,8;  $Al_2O_3$  2,6-9,7;  $MgO$  1,6-3,8; S 0,4-1,7. Формы нахождения меди в шлаках и причины потерь меди с ними весьма неоднозначны и обосновываются исследователям по-разному: но они определяют эффективность извлечения меди в конечные продукты металлургической переработки руд и концентратов в штейн и черновую медь.

Потери меди в шлаках зависят от характера взаимодействия жидких продуктов плавки - шлака и штейна, которые имеют электрохимическую направленность. Электрохимические процессы на границе раздела шлака и штейна определяют растворимость меди, образование тонкодисперсной сульфидной взвеси в шлаковых расплавах и ее коалесценции, переход катионов цветных металлов из штейна в шлак, которые влияют на величину потерь металла в растворенном виде. Многими исследованиями установлено, что цветные металлы в шлаковых расплавах находятся в растворенном виде и в виде металлической или сульфидной взвеси. Размер сульфидных капель (взвеси) в шлаковых расплавах колеблется в широком диапазоне. Макси-

мальный размер капель определяется скоростью их осаждения в расплаве шлака и временем плавки.

Размеры зерен медных минералов в силикатной шлаковой массе, представленной (фаялитом, стекловидной структурой) по данным исследований проб шлаков СУМЗ(а) не превышают 0,08 мм с преобладающей крупностью 0,005-0,04 мм. Для зерен халькопирита характерна крупность 0,005-0,01 мм; на которые приходится 25 % от массы медных минералов; борнит и халькозин находятся в тесной взаимосвязи с халькопиритом и породными зернами, общая масса которых составляет около 5 %. Ковеллин представлен зернами крупностью 0,005-0,01 мм в количестве 22 %. Куприт и металлическая медь крупностью 0,005-0,01 мм составляют около 3-5 %. Содержание магнетита в шлаках 5-10 %, драгоценные металлы присутствуют в виде примесей в медных минералах.

Исследованиями А.В. Ванюкова и др. показано, что штейновая и сульфидная взвесь в шлаковых расплавах образуется в результате влияния ряда факторов: состава компонентов в сырье; смачивания жидкими сульфидами породных минералов; сульфидирования или восстановления цветных металлов, растворенных в шлаковом расплаве. Количественные значения тонкодисперсной взвеси в шлаках зависят от содержания кремнезема и магнетита. Конечные содержания взвеси в шлаках определяются соотношением процессов диспергирования и коалесценции. Чем больше коалесцированных взвешенных частиц, тем меньше потери меди в шлаках и отвальных продуктах их переработки.

Количество растворенной меди в шлаках отражательной плавки Уральских медеплавильных заводов состав-

ляет 0,19-0,25 %, механические потери составляют 0,27 %. На предприятиях Казахстана количество растворенной меди в шлаках меньше, а в шлаках АГМК - больше. В шлаках шахтной плавки количество растворенной меди 0,3, в шлаках факельной плавки значительно выше 0,85 %. Количество меди в шлаках взвешенной плавки с ростом содержания меди в штейне возрастает за счет механических и растворенных потерь, причем значительная часть меди теряется в шлаках в виде тонкодисперсных капель штейна, наличие магнетита ухудшает коаглюляцию взвеси. Растворенные потери меди снижаются по мере увеличения до 45% диоксида кремния в шлаках. Повышение оксида кальция до 12% также снижает эти потери. С ростом оксидов железа с 25 % до 50 % возрастают все формы потерь меди в шлаках.

Алюминий и кремний повышают концентрацию оксидов кремния и алюминия, что снижает количество растворенной меди. Металлическое железо и сульфиды железа в шлаке повышают растворимость меди.

При незначительных добавках пирита в присутствии металлических и углеродистых восстановителей коаглюляция сульфидной взвеси возрастает. На этом основаны пирометаллургические способы обеднения шлаков. Электропечное обеднение шлаков взвешенной плавки с использованием в качестве восстановителей пиритного концентрата, природного газа, пылеугля, алюминийсодержащих отходов, сульфидирующих и других комплексов применяют на предприятиях Финляндии, ФРГ, Японии, Узбекистана, России, Казахстана и в других регионах и странах.

Кроме обеднения шлаков с использованием пирометаллургических процессов, которые отличаются тех-

нологической сложностью, высокими капитальными и эксплуатационными затратами, в зарубежной и отечественной практике используют флотационные, магнитные и реже гравитационные способы. Минералогическими исследованиями шлаков показано: отвальные шлаки отражательной плавки (АГМК, СУМЗ, КУМК и др.) состоят из фаялита  $2\text{FeSiO}_2$  в виде зерен, кристаллов размером  $30 \times 150 - 200$  мкм и насыщенного силикатной массой магнетита размером 20-30 мкм. Сульфидные частицы размером 1-30 мкм распределены в стекловидной массе и ассоциированы с кристаллами магнетита.

Шлаки кислородной факельной и шахтной плавки также состоят из фаялита в виде кристаллов размером 0,1-1 мм. В фаялите имеются зерна магнетита размером 0,01-0,2 мм. Сульфидная фаза представлена тонкой взвесью размером около 1 мкм, реже 100-200 мкм. В конверторных шлаках основные минералы - фаялит, магнетит. Магнетит имеет крупность размером до 0,3 мм; размеры выделений сульфидов и металлической меди 0,02-0,06 мм.

Исходя из приведенного анализа конверторные шлаки по структуре, крупности вкрапления сульфидной взвеси, металлической меди, минеральному, фазовому, химическому составу более благоприятны для металлургической переработки и обогащения с использованием флотации, магнитных и гравитационных методов, а потому перерабатываются с высокими показателями.

В промышленном масштабе в зарубежных странах и в СНГ широко применяют переработку шлаков медеплавильных заводов методом флотации (Балхашский ГМК, Алмалыкский АГМК, Среднеуральский медь-завод и др.). Основная часть меди в

Таблица 1

**Результаты флотации конверторных шлаков на некоторых зарубежных заводах**

Завод	Произв. по шлакам т/сутки	Содержание меди, %			Извлечение меди, %
		Шлак	Концентрат	Хвосты	
"Тойо"	350	3,7	35,0	0,36	91,2
"Касака"	150	6,0	25,0	0,37	92,6
"Хитачи"	220	3,2	24,4	0,33	91,2
"Саганосеки"	200	4,45	32,5	0,34	93,1
"Ниосима"	500	3,77	24,6	0,29	93,46
"Хиби"	300	5,1	40	0,5	92,8
"Маунт Айза"	550	2,9	23	0,46	84,88

Таблица 2

**Обобщенные результаты полупромышленных испытаний шлаков КВП**

Шлак	Содержание меди, %			Извлечение, %
	шлак	к-т	хвосты	
Нормально охлажденные	1,33	12,9	0,5	65,1
Медленно охлажденные	1,43	17,9	0,34	77,8

шлаках представлена сульфидами и металлической медью. В табл. 1 приведены результаты флотации конверторных шлаков на некоторых зарубежных заводах.

Интерес представляет совместная переработка шлаков и медной руды. Флотировали медленно охлажденные конверторные шлаки совместно с рудой на опытной и промышленной фабриках АГМК. Соотношение шлака и руды по массе 1:4-20. Медный концентрат содержал 14-16 % меди при извлечении меди из смеси 86-89 %, в том числе из шлаков 84-86 %. Испытания проводились на шлаках факельной и конверторной плавки, отобранных непосредственно из шлакоотвала, где они заливаются и остывают в виде слоя толщиной 10-80 мм (нормально охлажденные шлаки) и на шлаках подготовленных по методу "Оутокумпу" (Финляндия), по которому шлаки охлаждаются в формах толщиной 450-600 мм (медленно охлажденные шлаки). Шлаки измельчались до 86-90 % класса -0,074 мм с последующей межцикловой и основ-

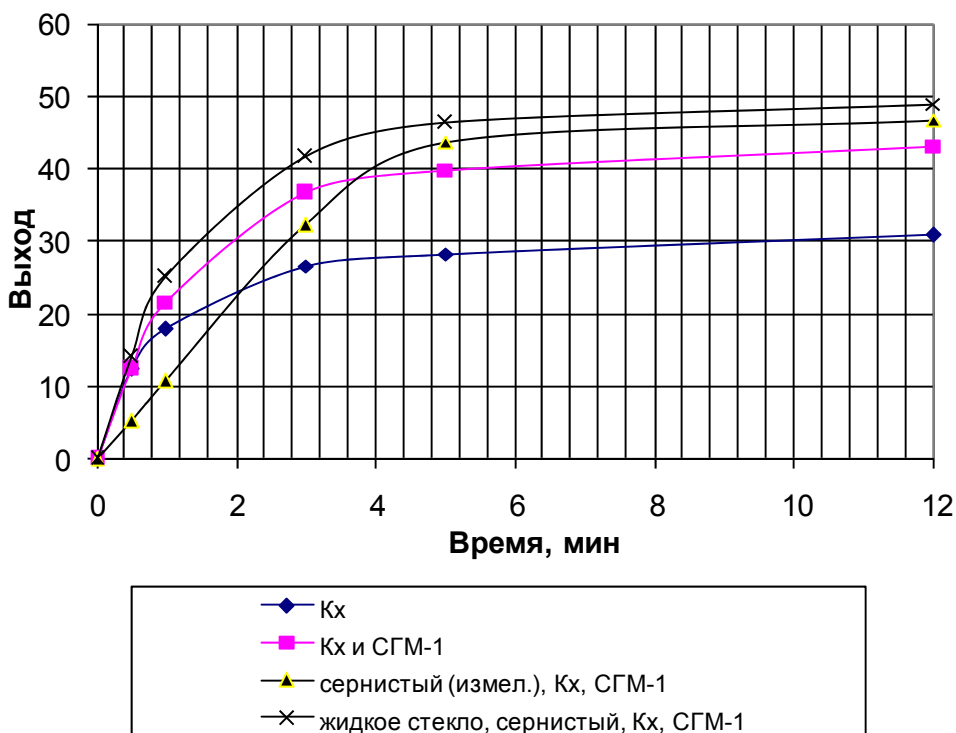
ной флотацией с тремя перечистками. Расход реагентов: бутиловый ксантогенат - 150 г/т, бутиловый аэрофлот - 70 г/т, Т-80 - 100 г/т.

На основании исследований выявлено, что основное влияние на показатели флотации оказывает способ подготовки шлаков, и прежде всего скорость их охлаждения и степень измельчения (90 % класса -0,074 мм).

В табл. 2 представлены обобщенные результаты полупромышленных испытаний шлаков КВП.[1-11].

Изучение потерь меди с отвальными хвостами показало, что медь теряется в виде включений сульфидов в магнетите и фаялите. На заводе "Хитачи" (Япония) шлаки после дробления и трехстадийного измельчения до 94 % класса 0,043 мм, вначале обогащали магнитной сепарацией с выделением железного концентрата; хвосты флотировали ксантогенатом (500 г/т) при расходе масла 130 г/т и рН 6,5; медный концентрат содержал около 15 % меди с извлечением в него около 95 % меди, 96 % золота и 97 % серебра. На заводе "Харьявал-

### Кинетика выхода



**Рис. 1. Кинетика выхода**

та" (Финляндия) шлаки взвешенной и конверторной плавки при соотношении 1:2,25 после охлаждения (8 час), заливали и дробили до 25 % класса минус 10 мм. Затем шлак измельчали и флотировали амиловым ксантогенатом. Хвосты флотации (песковую фракцию) доизмельчали с мелкой галькой (100 и 50 мм), выделяемой в цикле дробления шлаков. В первых двух стадиях измельчения применяли крупную гальку шлаков 150 и 100мм. Из шлаков с содержанием 3 % меди получают 18 % медный концентрат при извлечении меди 90 %.

На Балхашском ГМК перерабатывают шлаки непосредственно с отвала; содержание меди в шлаках

составляло 0,9-1 %, железа 2,20 %, кварца 41,7 %, алюмосиликата >10,5 %. Большая часть меди в шлаках находится в форме сульфидных соединений. Извлечение меди из шлака при изменении содержания класса -0,074мм с 40 до 90 % варьирует в интервале от 70 до 80 %. При проведении промышленных испытаний шлаки измельчали до 40-45 % класса -0,074 мм. Расход реагентов: 60 г/т бут. ксантогената, 40 г/т сернистого натрия, 120 г/т масла, Т-60 150 г/т. Извлечение меди составило 73,5 % при содержании меди в концентрате 8,5 %. Проверилась возможность флотации шлаков в смеси с исходной рудой в соотношениях 1:9, 2:8, 3:7, 5:5. Оп-

### Кинетика извлечения

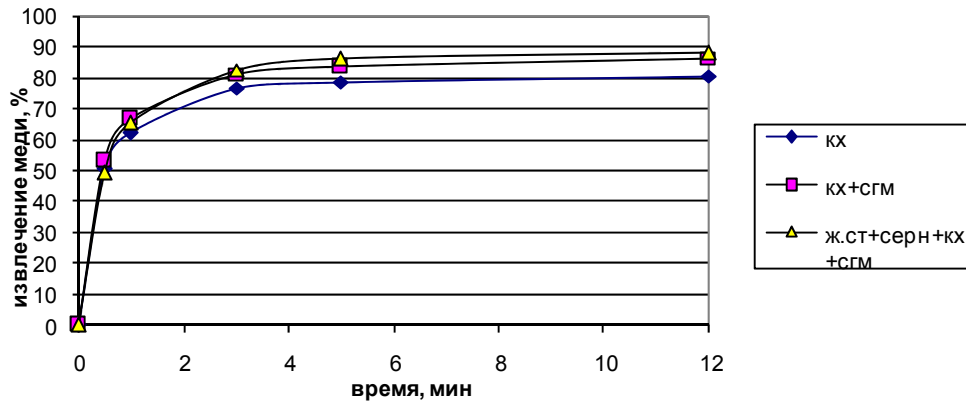


Рис. 2. Кинетика извлечения

тимальное сочетание обогащения шлаков с рудой определено при соотношении 2:8.

На фабрике Уайт Пайн США перерабатывают шлаки отражательной плавки. Применяется комбинированная схема флотации и обогащение в тяжелых суспензиях. Процесс осуществляется в барабанном сепараторе, в котором в качестве тяжелой среды используется суспензия ферросилиция, со стабилизирующим реагентом с постоянным точным контролем плотности суспензии. Извлечение меди по комбинированной технологии составляет 78-85 % и зависит от содержания ее в исходном продукте.

На обогатительных фабриках Чили извлечение меди во флотационный концентрат составляло 90-98 % при содержании меди в концентрат 7-8 %. При отмеченных соотношениях шлака и руды производительность практически оставалась прежней, однако расход флотореагентов был выше.

Конверторные шлаки Медногорского медносерного комбината после измельчения до 93 % кл. минус 62

мкм подвергали серноокислотной обработке в течении 10 мин и флотировали с получением 20 % медного концентрата при извлечении меди, золота и серебра около 90 % каждого; хвосты флотации шлаков обогащали магнитной сепарацией с выделением в магнитную фракцию железного концентрата с содержанием 56 % железа при извлечении около 50 %.

Сравнивая практические результаты переработки шлаков на различных предприятиях можно заключить: достижение высоких технологических показателей при обезмеживании шлаков флотацией зависит от содержания меди и других сопутствующих компонентов в исходных шлаках, крупности сульфидных зерен и металлической меди, минерального и фазового состава, способа подготовки шлаков к флотации, принятой технологии обезмеживания шлаков. На Кировоградской ОФ обезмеживание проводится по идентичной схеме и режиме, близ-

Таблица 3

**Результаты флотации с разными собирателями**

Применяемые реагенты	Продукт	Выход, %	Содержание меди, %	Извлечение меди, %
Кх -100 г/т	Концентрат	30,9	3,0	80,5
	Хвосты	69,1	0,32	19,5
	Исходная	100	1,17	100,0
Кх-70 г/т СГМ-1 – 30 г/т	Концентрат	43,2	2,3	86,4
	Хвосты	56,8	0,28	13,6
	Исходная	100	1,16	100
сернистый натрий 25 г/т, жидкое стекло 100 г/т Кх-70 г/т СГМ-1 30 г/т	Концентрат	49	2,2	87,9
	Хвосты	51	0,3	12,1
	Исходная	100	1,25	100

Таблица 4

**Результаты флотации с различным содержанием собирателей**

Применяемые реагенты	Продукт	Выход		Содержание Cu, %	Извлечение Cu, %
		г	%		
1 рН=9, известь; сернистый натрий - 25 г/т, жидкое стекло – 100 г/т кх -100 г/т МИБК – 2 к.	концентрат	41,4	21,0	4,75	77,8
	хвосты	155,5	79,0	0,36	22,2
	исходная	196,9	100,0	1,28	100,0
2 рН=9, известь; сернистый натрий - 25 г/т, жидкое стекло – 100 г/т кх-70 г/т СГМ-1 - 30 г/т	концентрат	41,5	21,2	5,8	83,0
	хвосты	154,2	78,8	0,32	17,0
	исходная	195,7	100,0	1,48	100,0
3 рН=9, известь сернистый натрий - 25 г/т, жидкое стекло – 100 г/т ДЭДК – 70 г/т СГМ-1 -30 г/т	концентрат	27	13,8	6,8	75,6
	хвосты	168,9	86,2	0,35	24,4
	исходная	195,9	100,0	1,23	100,0

ких к технологии Балхашской обогатительной фабрики.

Технологическое и экономическое сравнение методов обеднения шлаков (флотацией и электроплавкой) позволило выявить основные факторы:

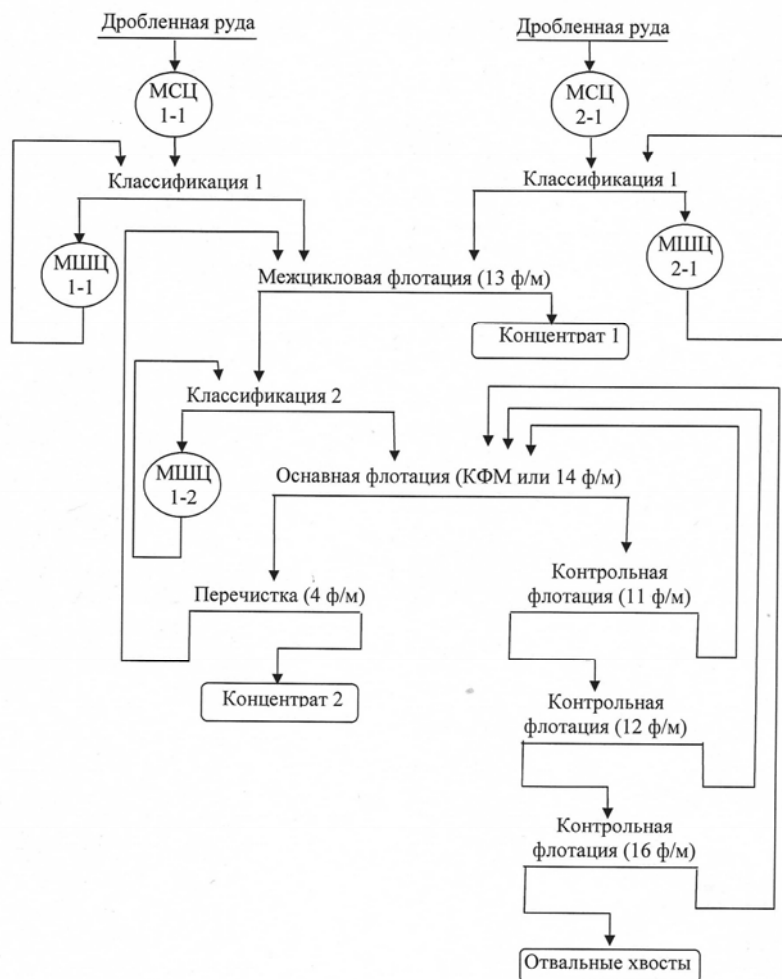
- затраты на капитальные вложения, необходимые для обеднения в электропечи, в 2 раза меньше, чем при обеднении флотацией;

- оба метода имеют одинаковые эксплуатационные расходы;

- расход энергии при флотации в два раза ниже, чем в электропечи;

- извлечение меди при обеднении флотацией на 7 % выше, чем при обеднении в электропечи.

В связи с изложенным выбор технологии переработки шлаков определяется физико-химическими свойствами шлака, характером вкрапленно-



**Рис. 3. Технологическая схема обогащения металлургических шлаков**

сти ценных компонентов в силикатной массе, фазовым составом соединений меди, железа, кремния и других сопутствующих, условиями охлаждения и кристаллизации шлаков, и технико-экономическим сравнением различных вариантов переработки.

Перспективным направлением обеднения шлаков является их комплексная переработка с извлечением цветных металлов и железа и использованием силикатного отвального

продукта в строительстве, что повысит рентабельность их переработки.

В исследуемой пробе металлургических шлаков Кировградского медного завода содержание меди составило 1,2 %, золота – 1 г/т, серебра – 20,5 г/т. Изучали влияние на показатели флотации: степени измельчения, расхода собирателей СГМ-1, ДЭДК при различном сочетании с бутиловым ксантогенатом, оптимальных времени флотации, дозирования жидкого стекла и других реагентов в основ-



Таблица 5

**Результаты флотации шлаков в замкнутом цикле с применением сочетания собирателей: бутилового ксантогената с СГМ-1 и ДДК**

Продукт	Выход, %	Содержание меди, %	Извлечение меди, %	Условия опыта. Расход собирателя
Концентрат м/ц фл.	3,1	17,8	44,3	СГМ-1+ДДК
Си концентрат	2,5	16,6	34,2	
Общ. Си концентрат	5,5	17,3	78,5	
Хвосты отв.	94,5	0,28	21,5	
Исходн.	100	1,21	100	
Концентрат м/ц фл.	2,8	17,9	41,1	Бутиловый ксантогенат + СГМ-1
Си концентрат	3,2	14,3	37,6	
Общ. Си концентрат	6,0	16,0	78,8	
Хвосты отв.	94,0	0,275	21,3	
Исходн.	100	1,218	100	
Си концентрат	5,6	16,9	77,6	СГМ-1+ДДК
Хвосты отв.	94,4	0,29	22,4	
Исходн.	100	1,21	100	
Си концентрат	5,69	16,5	78,3	Бутиловый ксантогенат + СГМ-1
Хвосты отв.	94,31	0,28	21,7	
Исходн.	100	1,20	100	

Постоянные условия: измельчение до 80% класса -0,074 мм

ные и перечистные операции. Лучшие результаты получены при соотношении реагентов СГМ-1 и бутилового ксантогената 1:4. Результаты представлены на рис. 1 и 2, и в табл. 3 и 4.

Исследования сочетания различных по силе собирателей ксантогената, СГМ-1 (собиратель на основе дитиофосфатов), ДЭДК (на основе дитиокарбамата) показали, что для повышения извлечения меди необходимо применять сочетания различных реагентов (табл. 4 и рис. 3).

В условиях замкнутого опыта (рис. 3) в отработанном режиме по пол-

ной флотационной схеме с применением сочетания ксантогената и более слабых собирателей получен медный концентрат с содержанием в нем меди 13-18 %, золота 10-15 г/т при извлечении меди 66-68 % и золота 62-63 %. При более тонком измельчении и использовании сочетания собирателей СГМ и дитиокарбаматов обеспечивается более высокое качество медного концентрата 16-17 % при росте извлечения меди до 78 %.

В табл. 5 приведены результаты флотации шлаков в замкнутом цикле.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Евдокименко А.К., Шабамена Р.И.* Обеднение шлаков медного производства. М., Цветные металлы, 1987, №12.
2. *Купряков Ю.П.* Шлаки медеплавильного производства и их переработка. М., Metallurgy, 1987, 201 с. с ил.
3. *Лакерник М.М., Мазурчук Э.Н., Петкер С.Я. и др.* Переработка шлаков цветной металлургии. М., Metallurgy, 1977.
4. *Глазунов Л.А., Десятов А.М. и др.* Обезмеживание шлаков КВП Алмалыкского медного завода. М., Цветная металлургия, 1972, № 6.
5. *Дубровина Н.М., Ермошкин В.Ф. и др.* Переработка отвальных шлаков флотацией. М., цветная металлургия 1972., №13.
6. *Енбаев И.А., Глазунов Л.А.* Извлечение меди из конверторных шлаков флотацией. М., Цветная металлургия, 1972, №2.
7. *Johnson R.H.* Извлечение меди из шлаков отражательной плавки на фабрике Уайт Пайн, США, Mining Engineering, 1974, December, p.59.
8. *Ванюков А.В., Зайцев В.Я.* Шлаки и штейны цветной металлургии. М., Metallurgy, 1973, 504 с.
9. *Шмонин Ю.Б.* Пирометаллургическое обеднение шлаков цветной металлургии. М., Metallurgy, 1981, 131 с.
10. *Довгопол В.И.* Экономика использования металлургических шлаков. М., Metallurgy, 1964, 110 с. **ГИАБ**

### — Коротко об авторах —

*Бочаров В.А.* – доктор технических наук, профессор,  
*Игнаткина В.А.* – кандидат технических наук, доцент,  
*Пунцукова Б.Т.* – аспирантка,  
 ФГОУ ВПО Московский институт стали и сплавов, тел: 236-50-57.  
*Хачатрян Л.С.* – кандидат технических наук, ОАО «Гиншветмет», , тел: 617-31-03;  
*Видуецкий М.Г.* – ОАО «Уралмеханобр-УГМК», тел: 8-343-257-57-91;  
 тел: 236-50-57.



### **КТО, КАК И ЗАЧЕМ СОЧИНЯЛ ПИСЬМА ОТ ИМЕНИ РАБОЧИХ И КРЕСТЬЯН. КАК ИСКАЛИ ПОДПИСАНТОВ**

Знающие историю СССР не могли не задумываться о том, для чего трудящиеся периодически писали в газеты письма в поддержку решений властей. Рабочие и крестьяне что-то поддерживали, обещали выполнить и перевыполнить планы партии. Но особенно часто они клеймили истинных или мнимых врагов коммунистического режима. Все уже привыкли к таким письмам, но меня поражала их высокая грамотность, хороший стиль, логичность. Кто же их писал?

Уже после падения советской власти некоторые знакомые интеллектуалы признавались в авторстве таких произведений. На вопрос, зачем они это делали, застенчивые «писатели» объясняли, что от подобных предложений не принято было отказываться. К тому же за это хорошо платили. Да и обидно было отказаться от такой легкой и выгодной халтуры, нашли бы другого — менее шепетильного. Бизнес анонимных писателей был поставлен на широкую ногу: писать приходилось за малограмотных вождей, чиновников от науки, партийных функционеров, вечно занятых писательских начальников. Эта традиция не умерла и сегодня.

А с подписантами проблем не было. Приказали — подписал. Могли ему и не сообщать.

*Из книги Л.Х. Гитиса «Верхом на тигре». М.: Горная книга, 2009. С. 140*