

М.Н. Сабанова, Н.Н. Орехова

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФЛОТАЦИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОПАСНЫХ ЛЕЖАЛЫХ ШЛАКОВ МЕДНОЙ ПЛАВКИ*

Рассмотрены проблемы переработки лежалого медного шлака. Проведена оценка взаимодействия тонкоизмельченного шлака ММСК «шлаковый песок» с водой в зависимости от рН с позиции перехода из шлака в водную фазу экологически вредных компонентов. Представлены результаты изучения флотации шлака в кондиционированной подотвальными водами оборотной воде. Проведена экономическая оценка предлагаемых решений.
Ключевые слова: ресурсовоспроизводство, подотвальная вода, оборотная вода, шлак, флотация, извлечение.

Введение

Обеспечение комплексного и рационального использования минерального сырья на всех стадиях добычи и переработки — это одна из важнейших экономических и социальных задач. Разработка высокоэффективных ресурсосберегающих технологий предусматривает не только экономически оправданную полноту извлечения основных и сопутствующих элементов, но и утилизацию отходов при добыче и обогащении полезных ископаемых, а также глубокую переработку и комплексное использование техногенного сырья — шлаков металлургического производства.

Шлаки — основной попутный продукт при производстве цветных металлов. В уральском регионе накоплено свыше 110 млн т лежалых медных шлаков, которые в среднем содержат 1,4% (0,8–2,0%) меди, 3,5% цинка и 1,5% серы, до 45% железа, а также 1,0 г/т золота и 11 г/т серебра [1]. По оценке [2] в шлаках находится не менее 370 тыс. т меди, 2,2 млн т цинка, более 9 т золота, 175 т серебра, 38 т висмута и около 10 тыс. т кадмия,

* Работа выполнена при финансовой поддержке МоиН РФ, гос. задание ГЗ 2014/80.

и эти цифры ежегодно возрастают. Наиболее перспективными из них для извлечения металлов являются шлаки Медногорского и Среднеуральского медеплавильных заводов. По данным [3] в медеплавильных шлаках Среднеуральского медеплавильного завода (г. Ревда) сконцентрировано около 340 тыс. т цинка, 43 тыс. т меди, 43 тыс. т свинца, 3,5 млн т железа.

Цена на медь, в долларовом эквиваленте, возросшая после экономического кризиса 2008 г., делает доизвлечение меди из шлака необходимым, экономически выгодным и диктует собственникам медьсодержащих шлаков необходимость изыскивать технологии, позволяющие наиболее полно и менее затратно извлекать из шлака медь и другие ценные компоненты.

Кроме технологических аспектов, важное значение для переработки шлака имеют и экологические вопросы. Находясь на открытом пространстве, шлаки создают условия для интенсивного пылеобразования и загрязнения воздушного бассейна, а за счет ливневых и талых вод загрязняют водный бассейн. Кроме этого шлаковые отвалы занимают значительные земельные площади, отравляя их. В этой связи доминирующими факторами вовлечения шлака в переработку являются экономическая выгода, которая определяется экологической целесообразностью выраженной в показателях природоохранной деятельности.

Проблема переработки медеплавильных шлаков особенно актуальна для Оренбургской области, так как помимо плохой экологической обстановки в районе металлургического комбината на Медногорском медно-серном комбинате (ММСК) наблюдается нехватка сырья из-за истощения традиционной сырьевой базы уральских горнодобывающих предприятий.

Результаты выполненных поисковых научно-исследовательских работ показали, что полнота извлечения меди из шлаков не превышает 56–60%. Получаемый при этом медный продукт имеет пониженную массовую долю меди, что затрудняет использование его в медеплавильном переделе. А обезмеженные фракции, выделяемые из шлаков, вследствие недостаточного полного извлечения из них меди непригодны для использования в строительстве, для изготовления шлакоблока, прокладки дорог и использования в качестве кладочного материала при разработке полезных ископаемых подземным способом.

В России переработка шлака медной плавки осуществляется преимущественно методом флотации на обогатительных фабриках, перерабатывающих медные и медно-цинковые руды. В России на Урале медный шлак перерабатывают флотацией с

получением медного концентрата на «СУМЗ» г. Ревда, «Святогор» г. Красноуральск, «ППМ УЭМ» г. Кировград, «Карабаш-медь» г. Карабаш. В странах СНГ медный шлак перерабатывают на Балхашском ГМК, Алмалыкском ГМК, при чем для старых шлаков используют только флотационное обезмеживание [4]. Проблеме использования шлаков медной плавки, имеющих в зарубежной литературе аббревиатуру CS посвящено достаточно большое количество статей зарубежных авторов. В них CS рассматривается как подходящий источник искусственного заполнителя в асфальтовой промышленности, в бетонной промышленности, широко используют в CS в битумных смесях [5–7].

В связи со специфическим составом шлаков цветной металлургии общим перспективным направлением в решении проблемы их использования является принцип комплексной переработки, включающий три основные стадии: 1) предварительное извлечение цветных и редких металлов; 2) выделение железа (по возможности); 3) использование силикатного остатка шлака для производства строительных материалов. От первой стадии в целом зависит полнота утилизации шлака.

Методика эксперимента

Нами было изучено влияние рН водной фазы на изменение концентрации ионного состава воды после измельчения шлака. Продолжительность контакта шлака с водой составляла 60 минут. Результаты представлены в табл. 1.

Флотационное обезмеживание проводили на механических лабораторных флотационных машинах 240ФЛ с применением собирателя (ксантогенат бутиловый калия) и пенообразователя (флотомасло Т-92). Опыты проводились по принципиальной схеме, включающей в себя основную флотацию, контрольную флотацию и две перечистные операции концентрата основной флотации. Содержание твердого в операции основной флотации составляло 28%. При подготовке медного шлака к флотации проводилось дробление исходных технологических проб, измельчение в шаровой мельнице при контроле раскрытия минеральных сростков меди 70–73% при содержании класса минус 0,044 мм 95% под микроскопом Полам 312.

Флотацию вели на фактической оборотной воде обогатительной фабрики, кондиционированной оборотной воде до фиксированного оптимального значения рН, установленного в поисковых исследованиях подробно описанных в нашей статье [8]. Результаты флотации представлены в табл. 2.

Результаты исследований

Результаты показали, что при рН 5,5 исходной воды, несмотря на нейтрализацию ее при контакте со шлаком, то есть выполнении шлаком буферной функции, наблюдается значительный прирост в воде концентрации окиси кремния («кремневки»), меди, железа и магния. По этим данным с определенными допущениями можно судить и зависимости перехода основных водорастворимых компонентов в водную среду при воздействии ее на тонкоизмельченный шлак ММСК так называемый «шлаковый песок». Учитывая, что обычная дождевая незагрязненная вода имеет значение рН равное 5,65, она в большой степени может способствовать повышению миграции изученных компонентов в природные ландшафты из «шлакового песка».

Флотационная переработка шлака связана с образованием большого количества «шлакового песка», который в настоящее время редко используется и складывается в хвостохранилищах или после обезвоживания в отвалах. Хранение песков на открытых площадках нежелательно, так как они, как показывают наши опыты, продуцируют «кремневку» даже при контакте со слабокислыми водными растворами. См. табл.1. Утилизация таких железисто-силикатных песков зависит от полноты извлечения из них экологически опасных компонентов, прежде всего цветных металлов.

В ходе исследований определено, что наиболее активная флотация меди в концентрат при максимальном извлечении меди, золота, серебра, возможна при тонком помоле до 100%

Таблица 1

Изменение концентрация веществ (мг/дм³) в водной фазе после контакта со шлаком

рН	рН	SiO ₂	Cu	Fe _{общ}	Ca	Mg
до контакта						
		35,4	0,1	0,175	404,7	2,54
после контакта						
12,5	11,0	38,21	0,18	0,396	509,3	4,86
8,5	9,0	44,71	0,2	0,401	613,32	6,08
5,5	7,3	320,45	3,4	20,00	678,71	43,74
4,0	6,7	1609,21	6,9	192,90	945,89	49,81
2,5	6,1	2134,23	15,7	237,80	1130,25	64,40

класса минус 0,044 мм. Более высокое извлечение меди и драг-металлов при флотации медногорского шлака достигается при измельчении в кислой среде (рН 5,5–6,5) флотации по классической схеме в слабокислой или нейтральной среде (рН 6,5–7,5) с использованием комбинации собирателей ксантогената бутилового калия и аэрофлота серии БТФ в определенном оптимальном соотношении, причем кислая среда жидкой фазы пульпы может быть достигнута предварительным кондиционированием техногенных вод (оборотной и подотвальной) до заданных значений рН [8, 9].

Укрупненные лабораторные испытания труднообогатимого медного шлака показали, что наилучшие показатели обезмеживания достигаются при кондиционировании оборотной воды фабрики комбинированным подкислением с применением химических реагентов и кислой подотвальной воды. В этом случае извлечение меди повышается на 10,3%, золота на 5,26%, серебра на 4,68% при сохранении качества медного концентрата (табл. 2).

Полученные с применением предлагаемого технологического решения пески флотации имеют экологические показатели, позволяющие их полную утилизацию в строительной индустрии.

Таблица 2

Результаты замкнутых опытов с применением БКК

№ оп	Наименование	Выход, %	β_{Cu} , %	β_{Au} , г/т	β_{Ag} , г/т	ε_{Cu} , %	ε_{Au} , %	ε_{Ag} , %	Условия
1	Σ Cu конц-т	11,3	13,0	1,43	46,4	72,76	42,15	59,64	исходные
	Отв. хвост	88,7	0,62	0,25	4,0	27,24	57,85	40,36	
	Исходн. шлак	100	2,02	0,38	8,79	100,0	100,0	100,0	
2	Σ Cu конц-т	12,9	12,91	1,4	42,0	83,06	47,41	64,32	рекомендуемые
	Отв. хвост	87,1	0,39	0,23	3,45	16,94	52,59	35,68	
	Исходн. шлак	100	2,01	0,38	8,42	100,0	100,0	100,0	

Локальный сбор кислых подотвальных вод в отстойник, построенный для подачи их на кондиционирование оборотных вод в установленных для этого чанах-смесителях, позволит снизить техногенную нагрузку на природные водные объекты за счет уменьшения сброса ненормативно очищенных вод.

Предварительные расчеты показали, что

1. исключение водозабора из природных источников на 600 000 м³/год приведет к снижению платы предприятия за ущерб от сброса на 2 000 000 руб./год.

2. переработка шлака в условиях обогатительной фабрики позволит повысить годовую переработку на 326 400 т/год;

3. флотация шлака на кондиционированной воде позволит получить дополнительно 3672 т меди в год;

4. реализация дополнительного медного концентрата позволит получить 50 000 000 руб./год.

Выводы

Вода имеющая даже слабокислое значение рН (например дождевые осадки) в большой степени будет способствовать повышению миграции изученных компонентов в природные ландшафты из тонкодисперсных шлаков – «шлакового песка».

Флотационная переработка шлака связана с образованием большого количества «шлакового песка», который в настоящее время редко используется и складывается в хвостохранилищах. От полноты извлечения экологически опасных компонентов, например цветных металлов, зависит дальнейшая утилизация песков.

Предложенный комплекс мер для интенсификации флотации приводит к повышению извлечения меди на 10,3%, золота на 5,26%, серебра на 4,68% при сохранении качества медного концентрата. Качество песков флотации позволяет их полную утилизацию в строительной индустрии. Локальный сбор кислых подотвальных вод для подачи их на кондиционирование оборотных вод приведет к снижению сброса ненормативно очищенных вод в окружающую среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Комаров М. А., Михайлов Б. К., Киперман Ю. А. и др.* Техногенные минерально-сырьевые ресурсы / Под ред. В. В. Караганова и Б. С. Ушкенова. – Москва-Алматы, 2003.

2. *Техногенные минерально-сырьевые ресурсы цветной металлургии России и перспективы их использования // Маркшейдерия и недропользование.* – 2001. – №1 (1), июль-сентябрь. <http://geomar.ru>

ru/articles/mineral-resources/178-technogenic-mineral-resources-of-nonferrous-metallurgy.html.

3. *Котельникова А. Л.* О подвижных формах тяжелых металлов медноплавильных шлаков // Ежегодник-2011, Тр. ИГГ УрО РАН, вып. 159, 2012. — С. 96–98.

4. *Санакулов К. С., Хасанов А. С.* Переработка шлаков медного производства. — Ташкент: Фан, 2007.

5. *Ali Behnood, Mahsa Modiri Gharehveran, Farhad Gozali Asl, Mahmoud Ameri.* Effects of copper slag and recycled concrete aggregate on the properties of CIR mixes with bitumen emulsion, rice husk ash, Portland cement and fly ash // *Construction and Building Materials* 10/2015; 96:172–180. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2015.08.021.

6. *Mithun B. M., Narasimhan M. C., Palankar Nitendra, Ravishankar A. U.* Flexural Fatigue performance of Alkali Activated Slag Concrete mixes incorporating Copper Slag as Fine Aggregate // *Journal of Civil Engineering* 06/2015 10(1). DOI:10.1515/jssjce-2015-0001.

7. *Ambily P. S., Umarani C., Ravisankar K., Prabhat Ranjan Prem, Bharatkumar B. H., Nagesh R. Iyer* Studies on ultra high performance concrete incorporating copper slag as fine aggregate // *Construction and Building Materials* Volume 77, 15 February 2015, Pages 233–240

8. *Сабанова М. Н. Шадрунова И. В., Орехова Н. Н.* Влияния способа кондиционирования вод на флотацию пиритсодержащих шлаков медной плавки // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2015. — № 5 (специальный выпуск 19). — С. 55–57.

9. *Сабанова М. Н. Шадрунова И. В., Орехова Н. Н., Горлова О. Е.* Флотация медных шлаков в условиях замкнутого водооборота обогатительной фабрики // Цветные металлы. — 2014. — № 10 (862). — С. 16–24. **PLAB**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Сабанова Маргарита Николаевна — начальник исследовательской лаборатории, СФ ОАО «Учалинский ГОК»,

e-mail: margo@ufamts.ru,

Орехова Наталья Николаевна — доктор технических наук,

профессор, e-mail: n_orehova@mail.ru,

Магнитогорский государственный технический университет им Г.И. Носова.

Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2017. No. 2, pp. 336–343.

UDC
669.054.82.
622.765

M.N. Sabanova, N.N. Orekhova

PROSPECTS FOR FLOTATION IN PROCESSING OF ENVIRONMENTALLY FRAGILE OLD COPPER SMELTING SLAG

The article touches the problem of recycling the old copper slag. An estimate for the interaction of finely ground slag «slag sand» with water was made. The impact of pH on the transfer of environmentally harmful components of the slag into the aqueous phase is studied. The

results of flotation of the slag in a mixture of acid mine water and circulating factory water are given. The economic assessment of the proposed solutions is given.

Key words: copper, recycling, copperslag, flotation, acid mine water, recycled water factory.

AUTHORS

Sabanova M.N., Head of Research Laboratory,
Ural Mining and Metallurgical company, Sibay, Russia,
e-mail: margo@ufamts.ru,
Orekhova N.N., Doctor of Technical Sciences, Professor,
e-mail: n_orehova@mail.ru,
Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov,
455000, Magnitogorsk, Russia.

ACKNOWLEDGEMENTS

The study has been supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Government Task No. GZ 2014/80.

REFERENCES

1. Komarov M.A., Mikhaylov B.K., Kiperman Yu.A. *Tekhnogennyye mineral'no-syr'evyye resursy*. Pod red. V.V. Karaganova, B. S. Ushkenova (Man-made mineral resources. Karaganov V.V., Ushkenov B.S. (Eds.)), Moskva-Almaty, 2003.
2. *Marksheyderiya i nedropol'zovanie*. 2001, no 1 (1), July-September, <http://geomar.ru/articles/mineral-resources/178-technogenic-mineral-resources-of-nonferrous-metallurgy.html>.
3. Kotel'nikova A. L. *Ezhegodnik-2011, Trudy IGG UrO RAN*, issue 159, 2012, pp. 96–98.
4. Sanakulov K. S., Khasanov A. S. *Pererabotka shlakov mednogo proizvodstva* (Processing of copper slag), Tashkent, Fan, 2007.
5. Ali Behnood, Mahsa Modiri Gharehveran, Farhad Gozali Asl, Mahmoud Ameri Effects of copper slag and recycled concrete aggregate on the properties of CIR mixes with bitumen emulsion, rice husk ash, Portland cement and fly ash. *Construction and Building Materials* 10/2015; 96:172-180. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2015.08.021.
6. Mithun B. M., Narasimhan M. C., Palankar Nitendra, Ravishankar A. U. Flexural Fatigue performance of Alkali Activated Slag Concrete mixes incorporating Copper Slag as Fine Aggregate. *Journal of Civil Engineering*. 06/2015 10(1). DOI:10.1515/jsspjce-2015-0001.
7. Ambily P.S., Umarani C., Ravisankar K., Prabhat Ranjan Prem, Bharatku-mar B. H., Nagesh R. Iyer Studies on ultra high performance concrete incorporating copper slag as fine aggregate. *Construction and Building Materials*. Volume 77, 15 February 2015, pp. 233–240.
8. Sabanova M.N. Shadrunkova I. V., Orekhova N. N. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. 2015, no 5, Special edition 19, pp. 55–57.
9. Sabanova M.N. Shadrunkova I. V., Orekhova N. N., Gorlova O. E. *Tsvetnyye metally*. 2014, no 10 (862), pp. 16–24.

