

Повышение технологических показателей обогащения при переработке медных шлаков

УДК 622.7:669.054.82

Г. И. Газалеева, зам. генерального директора¹, эл. почта: umbr@umbr.ru**С. В. Мамонов**, зав. лабораторией¹**М. М. Сладков**, главный инженер²**А. В. Кутепов**, главный обогатитель²¹ ОАО «Уралмеханобр», Екатеринбург, Россия.² ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод», Екатеринбург, Россия.

Целью работы являлось существенное повышение извлечения меди из текущих шлаков на обогатительной фабрике. Изучение фазового состава шлаков показало перспективность метода медленного охлаждения шлака за счет его перекристаллизации и перехода первичных минералов меди во вторичные. Промышленные испытания наработанной партии медленно охлажденных шлаков на обогатительной фабрике ОАО «СУМЗ» показали эффективность такой переработки: извлечение меди в медный концентрат повысилось на 15–19 %.

Ключевые слова: техногенные шлаки, перекристаллизация первичных минералов меди, медленное охлаждение шлака, повышение извлечения.

DOI: <http://dx.doi.org/10.17580/tsm.2016.03.03>

Введение

Объемы накопленных техногенных отходов в России в настоящее время практически соответствуют запасам поставленных на баланс месторождений полезных ископаемых.

На медеплавильных заводах УГМК-Холдинг образуются шлаки разных видов [1]. Средний уровень исполь-

зования промышленных отходов в России, по данным работ [2, 3], в настоящее время составляет лишь 53 %, при этом доля использования отходов производства в качестве вторичного сырья не превышает 11 %. Медные и никелевые шлаки в среднем утилизируются на 36–40 %, лежалые хвосты обогатительных фабрик переработки руд цветных металлов — на 2 %. В Европе процент утилизации промышленных отходов составляет 85 %, в США — 95 %.

Таблица 1

Обзор технологий переработки техногенного сырья металлургической промышленности

Техногенное сырье	Используемые технологические операции	Конечная продукция, ее использование и технологические показатели
Доменные, мартеновские и конвертерные шлаки черной металлургии	Дробление, грохочение на фракции, измельчение, магнитная сепарация	<ul style="list-style-type: none"> • Магнитный продукт, фракции –15+10; –15+0; –10+0 мм — в аглошихту и доменную шихту • Скрап, фракции –350+50 мм — в металлошихту конвертерной плавки • Щебень — на строительство дорог. Извлечение Fe не более 40 %
Конвертерные и текущие шлаки после печей Ванюкова медеплавильных заводов	Дробление, грохочение, измельчение, классификация, флотация	Медный концентрат с содержанием меди 18–20 % и извлечением 50 % (текущий шлак) и содержанием меди 20–25 % и извлечением 85–90 % (конвертерный шлак)
Сухие никелевые шлаки	Дробление, грохочение, измельчение, классификация, магнитная сепарация, гидрометаллургия	Медный продукт — в конвертер; никелевый продукт — на вторичный файнштейн
Замасленные шламы и окалина черной металлургии	Пирометаллургия	Железный концентрат
Клинкер цинкового производства	Измельчение, классификация, магнитная сепарация, воздушная классификация, флотация	Магнитный продукт — в медную плавку; «кокстик» — возврат; медный концентрат — товарная продукция
Отходы обогатительных фабрик по переработке руд цветных металлов	Гидрометаллургия	Катодная медь
Красные шламы алюминиевого производства	Магнитная сепарация, гравитация, химические методы	Железный концентрат (50 % Fe _{общ}); сорбенты; оксид скандия; сырье для цементной промышленности

Минеральный состав шлаков, как и горных пород, представлен в основном силикатами и оксидами. Однако из-за специфических условий образования этих продуктов в них присутствуют искусственные фазы, редкие или совсем не встречающиеся в природе [4, 5]. Из силикатов наибольшее распространение имеют ортосиликаты (например, фаялит $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$) и метасиликаты (например, геденбергит $\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$), также присутствуют алюмосиликаты, и главным образом меллиты (например, меллит $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$). В качестве еще более редких силикатов в шлаках встречаются фторсодержащие силикаты и силикофосфаты [6].

Существует несколько методов повышения эффективности переработки техногенных отходов (табл. 1).

Из приведенных данных видно, что многие применяемые методы обогащения техногенного сырья не всегда эффективны [7, 8]. В настоящее время существуют возможности повышения технологических показателей переработки техногенного сырья [9].

Результаты исследований и их обсуждение

Примером использования новых подходов являются текущие шлаки медеплавильного производства. Для повышения эффективности их обогащения на Среднеуральском медеплавильном заводе (СУМЗ) были организованы медленное охлаждение шлаков и корректировка технологии обогащения. Предварительно от общего массива охлажденного шлака были отобраны лабораторные пробы (МОШ-1, МОШ-2, МОШ-3). Были изучены особенности вещественного состава и разработана технология обогащения такого сырья. Результаты фазового анализа (табл. 2) показали, что во всех пробах текущего медленно охлажденного шлака медь в основном представлена вторичными минералами. По сравнению с медленно охлажденными в пробе текущего шлака массовая доля меди, представленной вторичными соединениями, ниже на 15–25 % (отн.), при этом содержание первичных минералов меди выше на 7–13 % (отн.). Перераспределение меди между первичными и вторичными минералами происходит за счет их перекристаллизации, окисления железа и замещения его из кристаллической решетки халькопирита в отдельную фазу за счет продолжительного действия повышенных температур. Кроме того, в медленно охлажденном шлаке по сравнению с текущим снижается содержание окисленных форм меди.

Основная масса медленно охлажденного шлака представлена зернами фаялита, магнетита и ферритов, сцементированных между собой стеклом. На рис. 1 представлены сравнительные фотографии аншлифов медленно охлажденного и текущего шлаков СУМЗа. Разница в структуре медленно охлажденного и текущего шлаков заключается не только в изменении фазового состава, но и в укрупнении зерен медных минералов.

Технологии медленного охлаждения шлака и его дальнейшей переработки нашли широкое применение на предприятии New Boliden (Харьявалта, Финляндия) и предприятии Ronnskar Smelter New Boliden (Швеция) [10, 11]. На данных предприятиях медленному охлаждению подлежат два сорта шлака: отвалный шлак печи Flash furnace OUTOKUMPU и

Таблица 2
Фазовый состав исходной пробы текущего шлака и МОШ, % (отн.)

Медь	Текущий шлак	Проба		
		МОШ-1	МОШ-2	МОШ-3
Сульфатная	1,18	–	–	–
Сульфидная:				
первичная	17,65	4,29	8,99	9,89
вторичная	52,93	77,14	78,65	68,13
Окисленная	12,94	–	–	2,20
Металлическая	8,24	12,86	10,11	9,89
Ферритная	7,06	5,71	2,25	9,89
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00

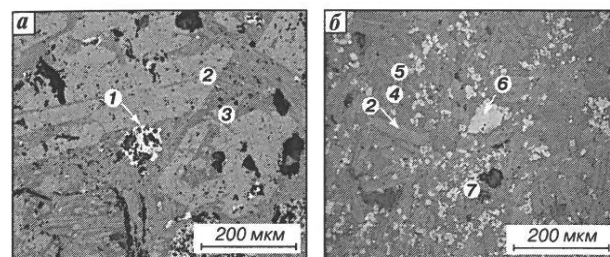


Рис. 1. Фрагменты проб медленно охлажденного и текущего шлаков: 1 — медные минералы; 2 — фаялит; 3 — зерна стекла; 4 — стекло с микрокристаллами; 5 — ферриты; 6 — зерно медных минералов преимущественно халькозин-ковеллинового состава; 7 — пирротин. Полированные шлифы, отраженный свет, без анализатора

Массовая доля свободных зерен минералов меди, %

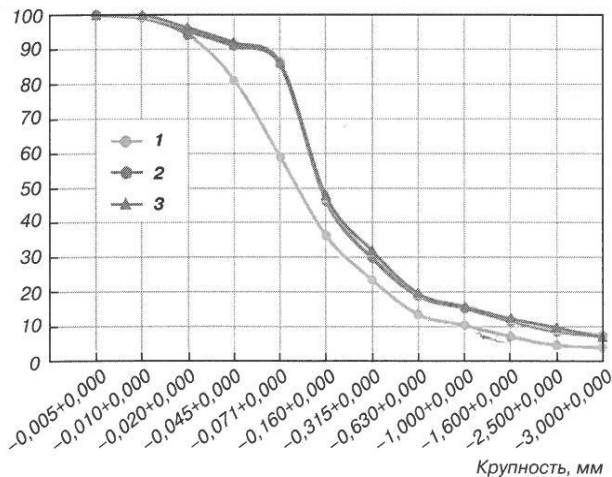


Рис. 2. Степень раскрытия медных минералов в пробах: 1 — текущий шлак; 2 — МОШ-1; 3 — МОШ-3

конвертерный шлак. Отвальный шлак печи Flash furnace содержит от 1,5 до 2 % меди, температура его составляет 1300 °С.

Время охлаждения каждого ковша составляет 50 ч, что позволяет полностью охладить шлак. Температура шлака после охлаждения составляет ~50 °С.

В 2013 г. на СУМЗ специалистами предприятия совместно с ОАО «Уралмеханобр» был проведен промышленный эксперимент. Шлак печей Ванюкова подвергали медленному охлаждению, затем перерабатывали его на обогатительной фабрике. Охлаждение проводили в шлаковозах объемом 11 м³ на

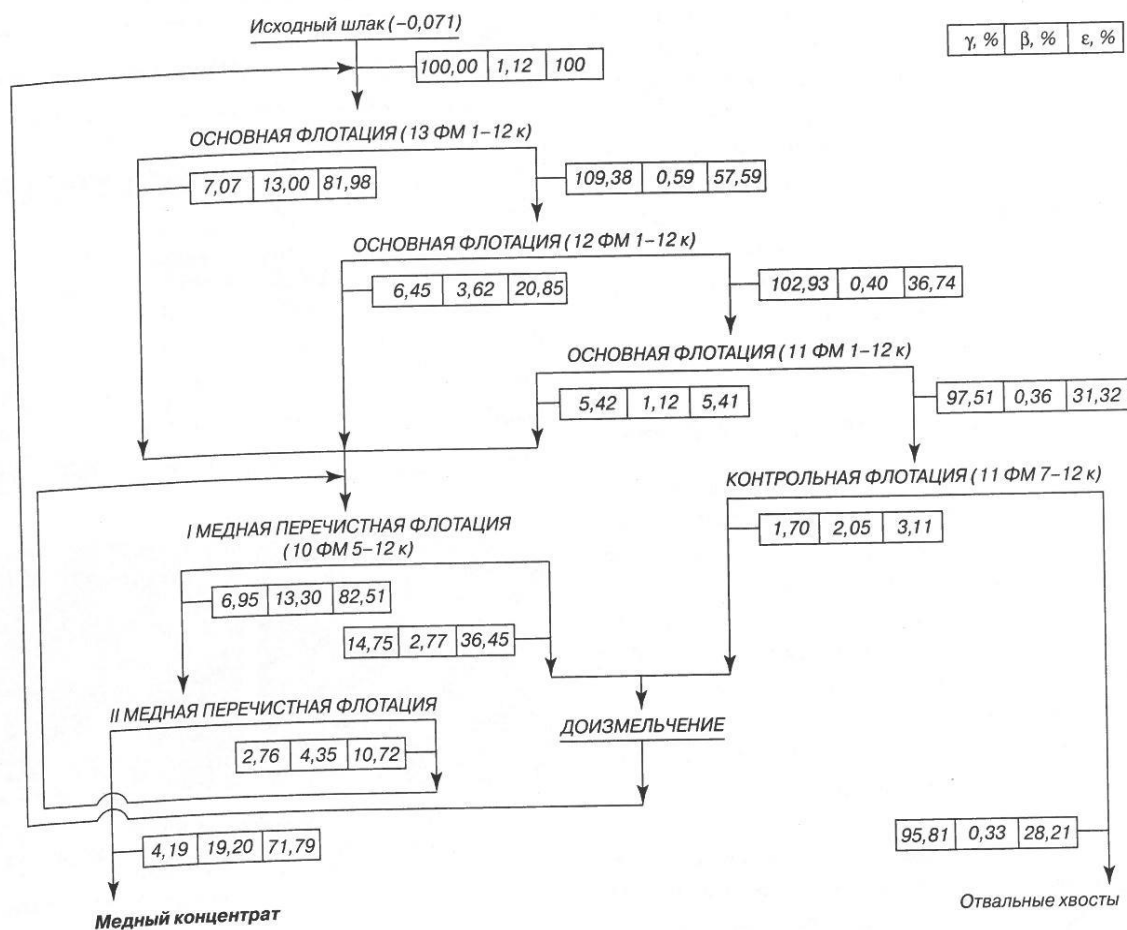


Рис. 3. Схема узла флотации медленно охлажденного шлака и ее качественно-количественные показатели

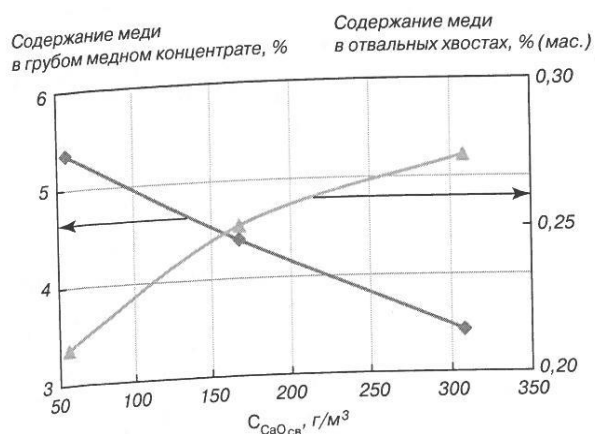


Рис. 4. Зависимость качества продуктов обогащения от содержания свободного оксида кальция в жидкой фазе пульпы

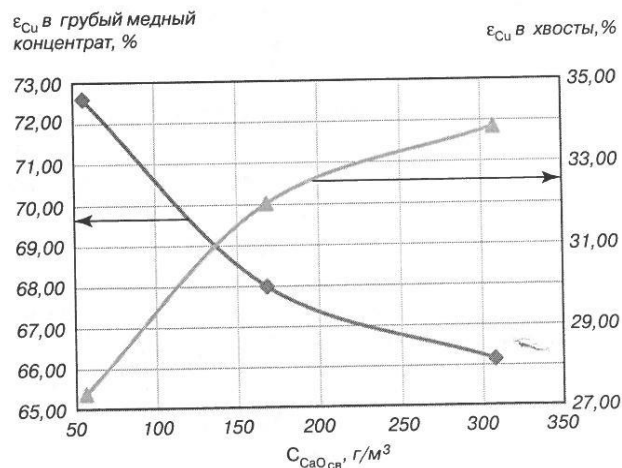


Рис. 5. Зависимость извлечения меди ϵ_{Cu} в продукты обогащения от содержания свободного оксида кальция в жидкой фазе пульпы

Таблица 3
Технологические показатели обогащения пробы МОШ-1

Продукт	Выход, %	Массовая доля меди, %	Извлечение меди, %
Флотация шлака в сильнощелочной среде (при pH = 11–12, подача извести в цикл медной флотации)			
Медный концентрат	3,58	10,13	51,80
Отвальные хвосты	96,42	0,35	48,20
Исходный шлак	100,00	0,71	100,00
Флотация шлака в слабощелочной среде (при pH < 8–9, без подачи извести)			
Медный концентрат	1,77	27,35	68,18
Отвальные хвосты	98,23	0,23	31,82
Исходный шлак	100,00	0,71	100,00

Таблица 4
Сравнительный анализ вещественного состава медленно охлажденного и текущего отвальных шлаков и продуктов их переработки на СУМЗ

Параметр сравнения	Медленно охлажденный шлак	Текущий отвальный шлак
Степень раскрытия минералов в классах крупности, мкм:		
–71	85,83–86,73	58,95
–45	91,14–91,94	81,14
–20	95,34–96,17	94,16
–10	99,22–99,92	99,22
–5	100,00	100,00
Массовая доля класса –0,071 мм в измельченном продукте при одинаковом времени измельчения, %	68–85	61
Удельная производительность лабораторной мельницы по вновь образованному классу крупности –0,071 мм, кг/(дм ³ ·ч)	0,13–0,15	0,12
Результаты испытаний на ОФ. Медный концентрат:		
α_{Cu} , %	1,00–1,12	0,9396
β_{Cu} , %	19,22–30,00	20,35
ϵ_{Cu} , %	67,30–71,73	51,98

воздухе без полива в течение 72 ч. Общий объем наработанного шлака составлял 2 тыс. т. Переработку данного шлака вели на обогатительной фабрике СУМЗ без существенного изменения технологии обогащения.

Содержание меди в исходных шлаках колебалось от 0,71 до 0,96 %. Изучение степени раскрытия медных минералов [12] в текущих шлаках показало, что во флотационном классе крупности –0,071 мм

массовая доля раскрытых зерен минералов меди составляет 58,95 %. В пробах медленно охлажденных шлаков содержание таких зерен в том же классе крупности составило от 85,83 до 86,73 % (рис. 2).

Полное (стоцентное) раскрытие медных минералов во всех случаях наблюдается в классе крупности –10 мкм. Учитывая полученные результаты, можно заключить, что минералы меди медленно охлажденного шлака в заданном классе крупности раскрываются в среднем на 26,88 % (это лучше аналогичного показателя для текущего шлака). На рис. 3 приведены технологическая схема обогащения медленно охлажденного шлака на обогатительной фабрике СУМЗ и ее качественно-количественные показатели.

Реагентный режим [13] отличался от фабричного снижением pH пульпы с 11–12 до 8–9. На рис. 4, 5 приведены результаты исследования влияния щелочности пульпы (содержание свободного оксида кальция в жидкой фазе) на технологические показатели обогащения пробы МОШ-1.

Проанализировав результаты, можно заключить, что подача извести в процесс обогащения медленно охлажденных шлаков негативно влияет на технологические показатели их переработки: снижается качество медного концентрата и извлечение в него меди.

Приведенные выше выводы подтверждаются результатами проверки технологической схемы обогащения на пробе МОШ-1 при различных показателях pH (табл. 3).

В табл. 4 приведены результаты сравнения предлагаемой технологии с существующей. Разработанная технология позволила повысить извлечение меди из текущего шлака на 15–19 % и снизить содержание меди в хвостах с 0,5 до 0,33 %. Улучшение технологических показателей основан на укрупнении зерен сульфидных минералов шлака за счет более глубокой раскристаллизации фаз шлака при его медленном охлаждении.

Выводы

На Среднеуральском медеплавильном заводе проведены промышленные испытания технологии медленного охлаждения текущего шлака печи Ванюкова с последующим их обогащением. Предварительное изучение особенностей вещественного состава и технологических свойств медленно охлажденного шлака в лабораторных условиях показало изменение их фазового состава и значительное укрупнение зерен медных минералов. Использование этих особенностей при разработке технологии обогащения позволило повысить извлечение меди из текущего шлака на 15–19 %, что было подтверждено в промышленных условиях.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Shock waves in solids / ed. F. Seitz, D. Turnbull. — New York and London : Academic press, 1986. P. 256–328.
- Демин Б. Л., Сорокин Ю. В., Зимин А. И. Техногенные образования из металлургических шлаков как объект комплексной переработки // *Сталь*. 2000. № 11. С. 99–102.
- Довгополов В. И. Экономика использования металлургических шлаков. — М. : Металлургия, 1964. — 131 с.
- Leontyev L. I., Zhuchkov V. I. Current situation and main trends of development of Russian ferro-alloy industry // *Proceedings of the Twelfth International Ferroalloys Congress. Sustainable Future*. — Helsinki, Finland, 2010. June 6–9. Vol. I. P. 23–28.
- Сабанова Н. М., Савин А. Г., Шадрюнова И. В., Орехова Н. Н. Типизация медных шлаков Уральского региона, практика и перспективы флотационной переработки на действующих обогатительных фабриках // *Цветные металлы*. 2013. № 8. С. 14–19.
- «Цветная» экология // *Уральский рынок металлов*. 2002. № 11 [Электронный ресурс]. — Режим доступа : <http://www.urm.ru/ru/75-journal63-article455>.
- Ласкорин Б. Н., Барский Л. А., Персиц В. З. Безотходная технология минерального сырья. Системный анализ. — М. : Недра, 1984. — 320 с.
- Газалева Г. И., Орлов С. Л., Савин А. Г., Закирничный В. Н. Перспективные направления обогащения техногенных отходов // *Экология и промышленность России*. 2013. № 1. С. 42–57.
- Roth J. L., Paul W. Technologies for Recycling Steelmaking Residues and Non-ferrous Metals // *Conference AIST*. — Baltimore, USA, 2008. November 2–4. P. 115–118.
- Газалева Г. И., Ключников А. М. Закономерности выщелачивания бедных медно-цинковых концентратов растворами сульфата железа III // *Известия высших учебных заведений. Горный журнал*. 2013. № 7. С. 95–102.
- Авербух А. В., Дик Ю. А., Взородов С. А. Современное состояние и перспективы развития горно-металлургического комплекса Урала // *Труды научно-практической конференции с международным участием и элементами школы для молодых ученых «Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР»*. — Екатеринбург, 2013. 2–4 октября. С. 32–44.
- Gazaleeva G. I., Tsherbakova Z. H., Tchervyakov S. A., Ivanova S. P. Modern methods of ultrafine grinding and selective // *XV Anniversary Balkan Mineral Processing Congress*. — Bulgaria, 2013. 12 June. P. 123–127.
- Mermillod-Blondin R., Kongolo M., Donato P., Benzaazoua M., Barres O., Bussiere B., Aubertin M. Pyrite Flotation With Xanthate Under Alkaline Conditions – Application to Environmental Desulfurisation // *Centenary of Flotation Symposium Brisbane, QLD*. 2005. 6–9 June. P. 392–683.

LIM

Tsvetnye Metally (Non-ferrous metals). 2016. No. 3. pp. 18–22
DOI: <http://dx.doi.org/10.17580/ism.2016.03.03>

INCREASING OF METALLURGICAL RESULTS DURING THE PROCESSING OF COPPER SLAGS OF URAL MINING AND METALLURGICAL COMPANY

Information about authors

G. I. Gazaleeva, Deputy Chief Executive Officer¹, Doctor of Engineering Sciences, e-mail: umbr@umbr.ru
S. V. Mamonov, Head of Laboratory¹
M. M. Sladkov, Chief Engineer²
A. V. Kutepov, Chief Dresser²

¹ JSC "Uralsmekhanobr", Ekaterinburg, Russia.

² JSC "Sredneuralsky Copper Smelter", Ekaterinburg, Russia.

Abstract

Nowadays, accumulated volumes of Russian technogenic wastes in almost match the volume of mineral deposits, set on balance. The average level of industrial waste use in Russia makes up only 53%, while the percentage of production waste use as secondary raw materials does not exceed 11%. The percentage of industrial waste utilizing in Europe and in USA, makes up 85% and 95%, respectively.

This article describes the classification of beneficiation methods for major technogenic raw materials of metallurgical industry. The offered beneficiation technology of slowly cooled slags of copper smelting production at Sredneuralsky Copper Smelter (UMMC-Holding) is an example of intensification of technogenic raw materials beneficiation processes. Research result is the significant increase of copper extraction from flowing slags at concentration plant. The study of the phase composition of slags shows the prospectivity of a slow slag cooling method due to recrystallization and transition of primary copper minerals to the secondary ones.

The study of copper mineral release degree in flowing slags shows the mass fraction of released copper mineral grains in a flotation grade size of –0.071 mm, equal to 58.95%. Content of such grains with the same size in samples of slowly cooled slag is from 85.83% to 86.73%. The process flowsheet is given for the flotation size grade (–0.071 mm) and consists of three main, one scavenger and two recleaner flotation operations with aftergrinding of middling products. A reagent mode differed from a plant mode by decrease of slurry pH from 11–12 to 8–9. Industrial tests of an accumulated batch of slowly cooled slags at the Concentrating plant of Sredneuralsky Copper Smelter show the efficiency of such processing: extraction of copper into copper concentrate is increased by 15–19%, and decrease of copper content in tailings makes up 0.17%. The process figure effect enhancing is based on coarsening of valuable slag mineral grains and improving the phase analysis due to its slow cooling.

Key words: technogenic raw materials, slags, recrystallization of minerals, primary copper minerals, slow slag cooling, recovery increase.

References

- Shock waves in solids. Editors : F. Seitz, D. Turnbull. New York and London : Academic press, 1986. pp. 256–328.

2. Demin B. L., Sorokin Yu. V., Zimin A. I. Tekhnogennye obrazovaniya iz metallurgicheskikh shlakov kak obekt kompleksnoy pererabotki (Technogenic metallurgical slag formations as an object of complex processing). *Stal = Steel in Translation*. 2000. No. 11. pp. 99–102.

3. Dovgopolov V. I. *Ekonomika ispolzovaniya metallurgicheskikh shlakov* (Metallurgical slag application economics). Moscow : Metallurgiya, 1964. 131 p.

4. Leontyev L. I., Zhuchkov V. I. Current situation and main trends of development of Russian ferro-alloy industry. *Proceedings of the Twelfth International Ferroalloys Congress. Sustainable Future*. Helsinki, Finland, 2010. June 6–9. Vol. I. pp. 23–28.

5. Sabanova N. M., Savin A. G., Shadrinova I. V., Orekhova N. N. Tipizatsiya mednykh shlakov Uralskogo regiona, praktika i perspektivy flotatsionnoy pererabotki na deystvuyushchikh obogatitelnykh fabrikakh (Typification of Ural region copper slags; practice and prospects of flotation processing at operating concentration plants). *Tsvetnye Metally = Non-ferrous metals*. 2013. No. 8. pp. 14–19.

6. "Tsvetnaya" ekologiya ("Non-ferrous" ecology). *Ural'skiy rynek metallov = Ural market of metals*. 2002. No. 11. Available at: <http://www.urm.ru/ru/75-journal63-article455>. (in Russian)

7. Laskorin B. N., Barskiy L. A., Persits V. Z. *Bezotkhodnaya tekhnologiya mineralnogo syrya. Sistemnyy analiz* (Wasteless technology of mineral raw materials. System analysis). Moscow : Nedra, 1984. 320 p.

8. Gazaleeva G. I., Orlov S. L., Savin A. G., Zakirnichnyy V. N. Perspektivnye napravleniya obogasheniya tekhnogennykh otkhodov (Prospective ways of concentration of technogenic wastes). *Ekologiya promyshlennosti Rossii = Ecology of Russian industry*. 2013. No. 1. pp. 42–57.

9. Roth J. L., Paul W. Technologies for Recycling Steelmaking Residues and Non-ferrous Metals. *Conference AIST*. Baltimore, USA, 2008. November 2–4. pp. 115–118.

10. Gazaleeva G. I., Klyushnikov A. M. Zakonomernosti vyshchelachivaniya bednykh medno-tsinkovykh kontsentratorov rastvorami sulfata zheleza III (Regularities of leaching of poor copper-zinc concentrates by iron (III) sulfate solutions). *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Gornyy zhurnal = News of the Higher Institutions. Mining Journal*. 2013. No. 7. pp. 95–102.

11. Averbukh A. V., Dik Yu. A., Vzorodov S. A. Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya gorno-metallurgicheskogo kompleksa Urala (Modern state and development prospects of mining-metallurgical complex of the Urals). *Tруды konferentsii "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispolzovaniem zavershennykh fundamentalnykh issledovaniy i nauchno-issledovatel'skikh i opytно-konstruktor'skikh rabot"* (Proceedings of the conference "Prospects of development of metallurgy and mechanical engineering using finished fundamental investigations and R&D"). Ekaterinburg, October 2–4, 2013. pp. 32–44.

12. Gazaleeva G. I., Tsherbakova Z. H., Tchervyakov S. A., Ivanova S. P. Modern methods of ultrafine grinding and selective. *XV Anniversary Balkan Mineral Processing Congress*. Bulgaria, 2013. 12 June. pp. 123–127.

13. Mermillod-Blondin R., Kongolo M., Donato P., Benzaazoua M., Barres O., Bussiere B., Aubertin M. Pyrite Flotation With Xanthate Under Alkaline Conditions — Application to Environmental Desulfurisation. *Centenary of Flotation Symposium Brisbane, QLD*. 2005. 6–9 June. pp. 392–683.