

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
СИБАЙСКИЙ ФИЛИАЛ АО «УЧАЛИНСКИЙ ГОК»

На правах рукописи

САБАНОВА МАРГАРИТА НИКОЛАЕВНА

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ
МЕДНОГО ШЛАКА В УСЛОВИЯХ ВОДООБОРОТА

Специальность 25.00.13 – «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на
соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель-
профессор, доктор технических наук

И.В.ШАДРУНОВА

Москва 2016

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ММСК	ОАО «Медногорский медно-серный комбинат»
СФУГОК	Сибайский филиал АО «Учалинского ГОК»
СГ	ОАО «Святогор»
КМ	ЗАО «Карабашмедь»
СУМЗ	ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод»
ППМ УЭМ	Производство полиметаллов ОАО «Уралэлектормедь»
БМЗ	Баймакский медеплавильный завод
ЛРА	Локальный рентгеноспектральный анализ
БКК	Бутиловый ксантогенат калия

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 МЕДНЫЙ ШЛАК: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА	14
1.1. Проблемы переработки техногенных отходов	14
1.2. Медные шлаки металлургического производства	17
1.3. Ресурсная характеристика медных шлаков в условиях снижения рудной базы меди	20
1.4. Современный подход к флотации медных шлаков	32
1.5 Выводы по главе 1, постановка задач	40
ГЛАВА 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕДНЫХ ШЛАКОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА	43
2.1. Методики исследования состава и технологических свойств медного шлака	43
2.1.1 Подготовка проб	43
2.1.2 Аналитические исследования	44
2.1.3 Минералогические исследования	45
2.2 Особенности состава и строения медеплавильных шлаков	47
2.2.1 Химический состав	47
2.2.2 Минеральный состав	48
2.2.3 Структурно-текстурные особенности медных шлаков	61
2.3. Изучение технологических особенности медных шлаков различных предприятий уральского региона и разработка типизации	63
2.3.1 Анализ флотации шлака	63
2.3.2 Измельчаемость, раскрываемость и пределы обогатимости медных шлаков методом пенной флотации	70
2.3.3 Влияние структурных различий медных шлаков на выбор схемы	76
2.4 Выводы	77
ГЛАВА 3 ФЛОТАЦИЯ МЕДНОГО ШЛАКА В УСЛОВИЯХ ЗАМКНУТОГО ВОДООБОРОТА ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ	79

3.1 Методики проведения исследования	80
3.1.1 Анализ промышленной флотации медного шлака	80
3.1.2 Подготовка проб к испытаниям	80
3.1.3 Химический анализ твердых и жидких проб	81
3.1.4 Постановка флотационных опытов	83
3.2 Анализ переработки медного шлака в условиях замкнутого водооборота обогатительной фабрики	85
3.3 Изучение влияния водной фазы на флотацию медного шлака	87
3.3.1 Характеристика технологических вод горно-обогатительного предприятия	87
3.3.2 Влияние рН оборотной воды на флотацию шлаков	92
3.3.3 Влияние ионного состава и рН оборотной воды на флотацию шлака третьего фаялит-магнетито-пиритового типа	95
3.3.4 Влияния способа кондиционирования оборотной воды на показатели флотации шлака	98
3.3.5 Влияние подачи кондиционированной воды в измельчение и флотацию.	102
3.4 Выводы	104
ГЛАВА 4 ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ИНТЕНСИФИКАЦИИ ФЛОТАЦИИ ТРУДНООБОГАТИМОГО МЕДНОГО ШЛАКА	106
4.1. Методики проведения исследований	106
4.1.1 Изучение пептизации и агрегации	106
4.1.2. Изучение флокуляции	107
4.1.3 Изучение естественной флотируемости и смачиваемости	108
4.1.4. Определение дзета-потенциала поверхности	108
4.1.5. Изучение адсорбции ксантогената	109
4.1.6. Изучение состояния поверхности частиц шлака после измельчения	109

4.2 Теоретический анализ химических и физико-химических взаимодействий компонентов ионного состава жидкой фазы пульпы с поверхностью основных минеральных фаз шлака	110
4.3. Экспериментальное изучение влияния параметров жидкой фазы пульпы на состояние поверхность фаз шлака.	114
4.3.1 Седиментационно-микроскопический анализ в цилиндрах	114
4.3.2 Измерение ζ - потенциала и адсорбция ксантогената	116
4.3.3 Термографическое и спектральное изучение состояния шлака и его поверхности после измельчения в щелочной и кислой средах	121
4.4 Механизм активации медьсодержащих частиц медного шлака	123
4.5 Выводы	127
ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРИЕМ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ФЛОТАЦИИ МЕДНОГО ШЛАКА В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВУЮЩЕГО ВОДОБОРОТА ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ	131
5.1 Изучение возможности применения комбинации сульфгидрильных реагентов-собираелей при флотации труднообогатимого лежалого медного шлака	131
5.2 Интенсификация флотации труднообогатимого лежалого медного шлака в условиях действующего водооборота обогатительной фабрики	136
5.3 Испытание предложенного технического решения интенсификации флотации труднообогатимого медного шлака	141
5.4 Расчет экономической и экологической целесообразности внедрения технологического решения интенсификации флотации труднообогатимого медного шлака в условиях водооборота	144
5.5 Выводы	146
Заключения	147
Список литературы	150
Приложения	165

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы.

Сегодня стала очевидной исчерпаемость рудной базы меди. Открытия новых месторождений в России практически не происходит. Снижение разведанных рудных запасов в стране при росте объемов современного потребления меди, в перспективе, создают угрозу существования предприятий медной подотрасли, особенно уральских ГОКов. Острота и насущность этой проблемы заставляет изыскивать наиболее доступные источники медного сырья, альтернативные руде. Накопленные объемы медьсодержащих техногенных минеральных ресурсов в России практически соответствуют объемам полезных ископаемых, поставленных на баланс месторождений. Только в металлургической промышленности ежегодно образуется более 95млн. тонн шлаков из них в металлургии меди более 10% [1,2,14,73].

В сложившейся ситуации необходимо изыскивать способы развития медной сырьевой базы с привлечением техногенных минеральных ресурсов, в первую очередь на основе усовершенствования существующих технологий их обогащения.

Одним из наиболее доступных ресурсов по меди является шлак медеплавильных металлургических предприятий Урала. Уральский регион называют «медным поясом» России и в нем за длительный период накоплено значительное их количество. Доминирующими факторами вовлечения шлака в переработку являются экономическая выгода, которая определяется возможной прибылью предприятия и экологическая целесообразность, которая выражается в показателях природоохранной деятельности [2,73].

По данным авторов [3] всего в уральском регионе накоплено свыше 110 млн. тонн лежалых медных шлаков, которые в среднем содержат 1,4% меди, 3,5% цинка и 1,5% серы, до 45% железа, а также золота 1,0г/т и 11г/т серебра, которое ежегодно возрастает на десятки миллионов тонн.

Цена на медь, в долларовом эквиваленте, возросшая после экономического кризиса 2008 года, делает доизвлечение меди из шлака необходимым, экономически выгодным и диктует собственникам медьсодержащих шлаков изыскивать техноло-

гии, позволяющие наиболее полно и менее затратно извлекать из шлака медь и сопутствующие драгметаллы. Такой технологией на сегодняшний день является флотация [4,10,12-14,37].

Практика доизвлечения меди из медных шлаков методом пенной флотации начата с середины 30 годов 20 века [5]. До сегодняшнего дня этот вопрос остается актуальным и затрагивается в многочисленных работах зарубежных и российских ученых [6-13]. Но флотацию обычно рассматривают как процесс обеднения шлака в сравнении с другими методами в условиях обогатительных фабрик, входящих в металлургический комплекс[37]. Вопросам флотации медных шлаков на действующих обогатительных фабриках горно-добывающего комплекса уделено недостаточно внимания, технологические особенности такого передела недостаточно изучены, хотя в условиях систематической недозагруженности обогатительных фабрик, перерабатывающих медные и медно-цинковые руды уральского региона России, переработка медного шлака с получением концентрата, сопоставимого по качеству с рудным концентратом или рентабельного медьсодержащего продукта, решила бы часть экономических, экологических, социальных проблем градообразующих предприятий небольших промышленных городов.

Проведенные в диссертационной работе исследования процесса флотации медных шлаков и возможности его интенсификации в условиях действующего водоборота горно-обогатительной фабрики, перерабатывающей медные и медно-цинковые руды, выявили ряд закономерностей, отраженных в научных положениях диссертации.

Изучением флотации медного шлака на протяжении ряда лет занимались многие ученые: В.А.Чантурия, В.А.Бочаров, И.В.Шадрунова, Г.И.Газалеева, В.А.Игнаткина, В.П. Быстров, К.С.Санакулов, М.А.Шабалина и др.

В условиях дефицита оборотной воды, и современной негативной экологической ситуации в горнодобывающих районах наиболее целесообразным представляется вовлечение в процесс флотационной переработки медных шлаков, не используемых в технологии флотации медных и медно-цинковых руд, технологиче-

ских вод горно-обогатительного производства: подотвальной, шахтной, и промливневой.

Усовершенствование технологии флотации лежалого медного шлака с целью ее интенсификации в условиях действующего водооборота горно-обогатительного производства, является актуальной задачей, решение которой способствует прогрессу организации переработки техногенных минеральных ресурсов и вовлечению в технологический оборот техногенных вод предприятия ранее не используемых, а сбрасываемых после очистки в природную среду.

Целью работы является разработка способов интенсификации флотации медных шлаков в условиях замкнутого водооборота обогатительной фабрики, перерабатывающей медные и медно-цинковые руды.

Идея работы заключается в использовании выявленных механизмов и закономерностей селективного флотационного разделения техногенных фаз медных шлаков в зависимости от их морфологических и структурных особенностей.

Задачи исследования:

- провести анализ теории и практики флотационной переработки медных шлаков в России и за рубежом;
- изучить характер минеральных ассоциаций, текстурно-структурные и вещественные особенности труднообогатимых медных шлаков, в сравнении со шлаками успешно флотируемыми на обогатительных фабриках;
- разработать типизацию медных шлаков, связывающую их текстурно-структурные особенности с обогатимостью флотацией;
- изучить закономерности разделения минеральных фаз шлака в зависимости от способа кондиционирования оборотной воды и использования сочетаний реагентов основной флотации;
- обосновать параметры максимального извлечения меди из труднообогатимых медных шлаков;
- исследовать и описать механизм влияния физико-химических параметров водной фазы пульпы на интенсификацию извлечения меди из медных шлаков;

- разработать приемы технологических решений интенсификации флотации медных шлаков с вовлечением в процесс технологических и техногенных вод горно-обогатительного предприятия;

- оценить экономическую эффективность найденных технологических решений для эффективной флотации медных шлаков.

Объекты исследования: процесс флотации медного шлака в условиях оборотного водоснабжения обогатительной фабрики.

Материалы исследования

- технологические пробы медных шлаков медеплавильных предприятий Урала: ОАО «Медногорский медно-серный комбинат»(ММСК), Производство полиметаллов ОАО «Уралэлектромедь» г. Кировград(ППМУЭМ), ОАО «Карабаш-медь» г.Карабаш, ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод»г. Ревда(СУМЗ), ОАО «Святогор», г.Красноуральск.

-технологические и техногенные воды Сибайского филиала АО «Учалинский ГОК».

Методы исследования

В диссертационной работе использованы: теоретический анализ априорной информации, экспериментальные методы, включающие минераграфический, гранулометрический, седиментационный ,рентгенофазовый, микроскопический (анализатор изображения Минерал С-7), электронно-микроскопический (JEOL JSM-6460 LV) анализы, рН-метрию, термогравиметрию, измерение электрокинетического потенциала, инфракрасную Фурье-спектроскопию (ИКФС, спектрометр Shimadzu IR-Affinity); лабораторные эксперименты на флотационных установках. Измерение контрольных параметров исследуемых процессов проводилось с использованием стандартных методик и аппаратуры в лабораториях ФГБОУ ВПО «МГТУ», ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ). Экспериментальная проверка результатов и технологическое тестирование выполнялись в укрупненных лабораторных испытаниях в исследовательской лаборатории обогатительной фабрики Сибайского филиала АО «Учалинский ГОК». Обработка результатов выполнена с применением методов математической статистики с использованием Microsoft Excel.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Флотационная активность техногенных медьсодержащих фаз шлака определяется степенью раскристаллизованности и соотношением соединений железа в матрице - фаялита, ферритов, магнетита, пирита, зависящими от генезиса шлака.
- 2) Повышение флотационной активности медьсодержащих фаз труднообогатимого лежалого медного шлака фаялит-магнетито-пиритового типа достигается механохимической активацией при измельчении его в кислой технологической воде pH 5,5, способствующей повышению их гидрофобности и селективному агрегированию, сульфидизации окисленных форм меди, активации пиритовых медьсодержащих глобул, на фоне депрессии силикатов вследствие действия выделяющейся с поверхности фаялита кремневой кислоты.
- 3) Комплекс технологических операций в установленной последовательности и условиях реализации, заключающейся в тонком измельчении исходного труднообогатимого лежалого медного шлака фаялит-магнетито-пиритового типа в кондиционированной до кислой pH 5,5 ед. оборотной воде, флотации при нейтральных pH с подачей дополнительного к БКК собирателя - аэрофлота серии БТФ 1614 в соотношении 3:1 с БКК, приводит к повышению извлечения меди на 10%, золота на 5%, серебра на 5% при сохранении качества медного продукта.

Достоверность результатов обеспечивается представительностью исходных данных; использованием сертифицированного оборудования, современных средств и методик проведения исследований, использованием метрологически достоверных и аттестованных методик выполнения измерений. Подтверждается согласованностью выводов теоретического анализа и данных эксперимента, сопоставимостью результатов физических и химических анализов; воспроизводимостью результатов цикловых и укрупненных лабораторных испытаний.

Научная новизна работы:

-разработана технологическая типизация медных шлаков, основанная на соотношении техногенных силикатных, оксидных, сульфидных соединений железа в шлаке; - установлены причины потерь меди с отвальными хвостами при флотации мед-

ного шлака фаялит-магнетито-пиритового типа в щелочной (рН более 10) оборотной воде, заключающиеся: в депрессии "пиритовых медьсодержащих глобул» характерных для данного типа шлака; плохой флотуемости окисленных форм меди, требующих сульфидизации поверхности; низкой контрастности частиц тонкодисперсного шлака из-за наличия на них известкового налета; отсутствие полного раскрытия скрытокристаллических структур медьсодержащих фаз шлака даже при измельчении до 100% класса минус 0,044 мм;

-выявлен комплексный механизм механохимической активации медьсодержащих фаз шлака фаялит-магнетито-пиритового типа при измельчении его при рН5,5, заключающийся: в разрыхлении поверхности, обеспечивающей снижение гидратированности поверхности; в растворении известкового налета, способствующем повышению контрастности частиц шлака; в сульфидизации окисленных минералов меди элементной серой, образующейся при разложении пирита; в активации поверхности сульфидных фаз ионами меди;

- обнаружен в водной среде при рН 5,5-6 эффект пептизации силикатных тонкодисперсных частиц и агрегации медьсодержащих сульфидных тонкодисперсных частиц шлака. Предложен механизм, заключающийся в продуцировании при поверхностном растворении фаялита в кислой среде (рН5,5) метакремниевой кислоты H_2SiO_3 , продукты которой (мицеллы и ионы SiO_3^{2-}) за счет физической адсорбции во внешней обкладке на поверхности силикатных составляющих шлака, приводит к увеличению отрицательного ζ – потенциала его поверхности, способствуя их депрессии и пептизации.

- установлены новые зависимости изменения величины ζ -потенциала и адсорбции собирателя бутилового ксантогената калия на поверхности частиц тонкодисперсного шлака фаялит-магнетито-пиритового типа в зависимости от рН водной фазы;

-установлены параметры (ионный состав, рН) кондиционирования оборотной воды, позволяющие реализовывать технологическое решение интенсификации флотации в условиях водооборота.

Личный вклад автора состоит в постановке цели и задач исследования, проведении теоретического анализа, разработке стратегии исследования, разработке типизации медных шлаков, изучении механизма интенсификации флотации медь-

содержащих фаз шлама, непосредственном участии в научных экспериментах, обработке, интерпретации и апробации результатов исследования, разработке режима, организации и проведении экспериментальных исследований и лабораторных испытаний, анализе и обобщении полученных результатов и обосновании выводов, подготовке публикаций

Практическая значимость диссертации состоит в разработке способа кондиционирования оборотной (технологической) воды с использованием кислой техногенной (подотвальной) для интенсификации извлечения меди из шлама, разработке реагентного режима флотации, что позволило повысить извлечение в концентрат меди на 10%, золота на 5,0%, серебра на 5,0% при сохранении качества медного продукта, а так же в снижении экологической нагрузки на окружающую среду и уменьшении затрат на очистку вод, за счет вовлечения кислой подотвальной воды в общий водооборот обогатительной фабрики.

Реализация результатов работы. Предложенный режим флотации шлама апробирован в условиях исследовательской лаборатории Сибайского филиала Учалинского горно-обогатительного комбината. Полученные данные подтверждены протоколом технического совещания по результатам укрупненных лабораторных испытаний.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных семинарах ИПКОН РАН, на международных совещаниях «Плаксинские чтения» (г. Екатеринбург, Россия 2011, г. Алматы, Казахстан 2014), на научном симпозиуме «Неделя горняка» (г. Москва, 2015, 2016), 10-й Международной научной школе молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (Москва, 2013), на X Конгрессе обогатителей стран СНГ (Москва, 2015), на X Уральской горно-промышленной декаде (Екатеринбург, 2012). на Международном Конгрессе "Техноген-2012"(Екатеринбург, 2012), на Международной научно-практической конференции «Создание высокоэффективных производств на предприятиях горно-металлургического комплекса» (УГМК-Холдинг В.Пышма 2013)

По теме диссертационной работы **опубликовано** 14 научных работ, в том

числе рекомендованных ВАК РФ изданиях – 6 из них 2 в базе цитирования Scopus, в прочих печатных изданиях–8.

Объём и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 152 наименований, содержит 165 страниц текста, одного приложения, 56 рисунка и 48 таблиц.

Автор выражает признательность и глубокую благодарность научному руководителю диссертационной работы доктору технических наук, профессору И.В.Шадруновой, доктору технических наук Н.Н.Ореховой за помощь и поддержку на протяжении всей работы.

Автор выражает благодарность сотрудникам отдела обогащения УГМК-Холдинг за помощь и поддержку на протяжении всей работы.

Глава 1 МЕДНЫЙ ШЛАК: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

Металлургическая промышленность является крупнейшим производителем отходов, среди которых основной объем приходится на шлаки [17,21,23], скапливающиеся годами на территориях перерабатывающих предприятий. Вместе с тем, шлаки являются техногенным минеральным сырьем и используются в народном хозяйстве страны [14].

1.1 Проблемы переработки техногенных отходов

Впервые [14] малоотходные и безотходные технологии-как главный путь инженерно-экологического развития общества предложены в середине 60-х годов минувшего столетия академиками А.П. Виноградовым, И.В. Петряновым, Б.Н. Ласкориним, Н.Н. Семеновым. На основе их применения предполагалось не только максимально полезно использовать потребляемые сырьевые ресурсы, но и пытаться полностью перерабатывать образующиеся отходы.

Проблемы рационального использования природных ресурсов[5,84] и охраны окружающей среды находятся под постоянным вниманием общества. По данным Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации [15] к концу 2011 года в России накоплено больше 31 млрд. тонн отходов, связанных с прошлой экономической деятельностью. При этом каждый год площадь, занимаемая отходами, ежегодно увеличивается на 300-400тыс. га. Особенно остро стоит проблема отходов для цветной металлургической промышленности, где выход отходов превышает выпуск продукции в среднем в 70 раз [16,87].

В настоящее время Государственным балансом учтено около 200 техногенных месторождений, которые содержат запасы черных, цветных, редких и редкоземельных металлов, а также ряд неметаллических полезных ископаемых [15]. «В нашей стране доля использования отходов горнодобывающего и металлургического производства в качестве вторичного сырья очень низкая и не превышает 11%. В то время, как, например, в США, Японии, Германии, странах Западной Европы переработка вторичного сырья позволила создать экологически чистые

технологии, произвести структурную перестройку ряда отраслей промышленности» [15].

На сегодняшний день доминирующим фактором вовлечения отходов металлургической промышленности в переработку [25,31,35]. является экономическая целесообразность, которая определяется реальной прибылью предприятия и экологическая целесообразность, которая выражается в показателях природоохранной деятельности. По оценкам специалистов, стоимость металлов, накопленных в отходах металлургии РФ, составляет около 18млрд.\$ [16]. Все это с учетом кризисных явлений в экономике делает актуальным решение вопросов по использованию техногенных минеральных ресурсов в промышленности.

К важнейшим этапам по решению и разработке методов комплексного использования и утилизации техногенных минеральных ресурсов относится переработка медного шлака. [35,46,48,50,86].

С накопленными объемами шлаков медной подотрасли связан целый ряд серьёзных проблем: сложной экологической обстановкой в ряде горно-металлургических районов, отторжение больших территорий для складирования и хранения шлаков, недополучение промышленностью значительного объёма металла, связанного с его потерей в шлаках, объемы и содержания в которых сопоставимы с месторождениями цветных металлов. Перечисленные проблемы, наряду с истощением традиционной сырьевой базы уральских горнодобывающих предприятий, ростом цен на металлы, ужесточением экологической политики государства, дефицитом минеральных ресурсов приводят к острой необходимости вовлечения медных шлаков в переработку. Кроме того, переработка медных шлаков позволит частично решить вопросы по стабилизации и рентабельности горно-обогатительных предприятий, нуждающихся в сырье, позволит реализовывать комплексный подход к переработке полезных ископаемых, снизить издержки на добычу медных руд, позволит значительно сократить источники промышленного загрязнения окружающей среды, частично улучшит экологическую ситуацию в регионах Урала, где они сконцентрированы, приведет к высвобождению земель,

пригодных для хозяйственной деятельности человека, восстановлению продуктивности земельных угодий, восстановлению флоры и фауны региона.

Изучение вопроса вовлечения в переработку медных шлаков предприятий цветной металлургии выявило отсутствие единого решения с учётом их качественного и количественного разнообразия, определило отсутствие критерия, по которому можно определять метод переработки медного шлака. На сегодняшний день наиболее простым и менее затратным методом доизвлечения ценных компонентов из медных шлаков считается флотация [7-13]. Флотацию шлаков рассматривают как процесс переработки медного шлака на флотационных фабриках, входящих в металлургический комплекс. Однако, описание технологической водной среды, на которой проводится флотация медных шлаков в условиях металлургического комплекса отсутствует. Изредка в реagentном режиме приводятся значения pH флотационного процесса. Кроме того в литературных источниках отсутствует освещение вопроса флотации медных шлаков на действующих обогатительных фабриках горно-добывающего комплекса. Технологическим особенностям такого передела уделено недостаточно внимания, влияние водной фазы действующих обогатительных фабрик горно-добывающего комплекса на флотацию медных шлаков недостаточно изучены, хотя в условиях систематической недозагруженности обогатительных фабрик, перерабатывающих медные и медно-цинковые руды уральского региона России, переработка медного шлака с получением концентрата, сопоставимого по качеству с рудным концентратом, решила бы часть экономических, экологических, социальных проблем градообразующих предприятий небольших промышленных городов.

Анализ литературных источников выявил отсутствие инструмента выбора схемы флотации медных шлаков, критериев значений pH процесса, критериев целесообразности флотации медных шлаков с точки зрения максимального извлечения ценных компонентов из медных шлаков. В данный момент не описано технологии флотации медных шлаков на действующих обогатительных фабриках горно-добывающего комплекса, перерабатывающих медные и медно-цинковые руды уральского региона России в условиях оборотного водоснабжения. Отсутствует

критерий флотационной активности медного шлака для водной среды, в которой проводится флотация. Отсутствуют данные по химическому и ионному составу технологических вод, которые являются наиболее эффективной водной средой для флотации медного шлака.

Литературный обзор, проведенный автором показал, что изучением флотации медных шлаков занимались и занимаются ряд ученых, которые определили, что для эффективной флотации медных шлаков их необходимо готовить [6,8,12,17,18,37,41,42,60], а именно медленно охлаждать для максимального укрупнения и раскристаллизации агрегатов меди, тонко измельчать до содержания класса минус 0,044 мм до 95-100% с целью эффективного раскрытия сложных сростков агрегатов меди, флотировать при высоких расходах воздуха [19] по схеме, включающей в себя основную флотацию, контрольную флотацию, две перечистные операции концентрата основной флотации с применением сульфгидрильного собирателя и пенообразователя. При этом среда в которой рекомендована флотация медного шлака не конкретизируется, а основным параметром выступает рН пульпы, которая варьирует от 4,5 до 11, включая нейтральную среду, создаваемую либо кислотами либо щелочами в зависимости от технологии [4,7,9,11-13,17,37,41,42,44-46,57,64-67].

Вопросы флотации медных шлаков в оборотной воде горно-обогатительной фабрики, перерабатывающей медные и медно-цинковые колчеданные руды недостаточно изучены и в литературе не рассматриваются. Остается неизученным аспект влияния оборотной воды на технологию и показатели флотации. Кроме того недостаточно полно изучены вопросы комплексной переработки медных шлаков в условиях обогатительного производства с точки зрения влияния состава технологической воды, участвующей в оборотном водоснабжении.

1.2 Медные шлаки металлургического производства.

По справочным данным [20] шлак (от нем. Schlacke) металлургический—это расплав (после затвердевания—камневидное или стекловидное вещество), обычно покрывающий поверхность жидкого металла при металлургических процессах—плавке сырья, обработке расплавленных промежуточных продуктов и рафиниро-

вании металлов. Представляет собой сплав оксидов переменного состава; главные компоненты шлаков—кислотный оксид SiO_2 и основные оксиды CaO , FeO , MgO , а также нейтральные Al_2O_3 и ZnO . В зависимости от преобладания тех или других оксидов шлаки считают кислым или основным. Шлаки играют важную роль в физико-химических процессах металлургического производства: они очищают металл от нежелательных примесей, предохраняют металл от вредного воздействия газовой среды печи (т. е. от окисления и газонасыщения). Шлак формируется из пустой породы руды (или рудных материалов), флюсов [20,23].

В металлургии меди (металлургии цветных металлов) различают шлаки оборотные (передельные) и отвальные [21]. Передельные (оборотные) содержат повышенные количества ценных металлов; они образуются как побочный продукт в процессах получения или рафинирования металлов (например, конвертерные шлаки медного производства или анодные шлаки рафинирования меди). Выход шлаков очень велик, например, при шахтной плавке выход шлаков достигает 120-130% от массы переработанного сырья, и следовательно, абсолютные потери ценных компонентов со шлаками значительны [22,71].

Технологические схемы действующих металлургических предприятий по производству меди имеют свои специфические особенности, связанные с видом перерабатываемого сырья, применяемым металлургическим оборудованием, источниками тепловой энергии и рядом местных условий [21]. Однако все они близки по своей структуре и укладываются в рамки принципиальных технологических схем. Современная пирометаллургия меди предусматривает несколько вариантов (I-IV) ее практического осуществления (рисунок 1.1) [22].

Как следует из представленной схемы, технология получения черновой меди и выведения медного шлака характеризуется многостадийностью.

Плавка на штейн-основной технологический процесс, в современной металлургии осуществляется в отражательных, электрических, шахтных, автогенных печах [23]. Они предназначены для расплавления сульфидных концентратов и руд и отделения пустой породы с переводом ее в шлак. Анализируя литературные и промышленные данные [20-22,24] автором проведена классификация медных шла-

ков(таблица 1.1), основанная в первую очередь на процессах, продуцирующих и кондиционирующих шлак.

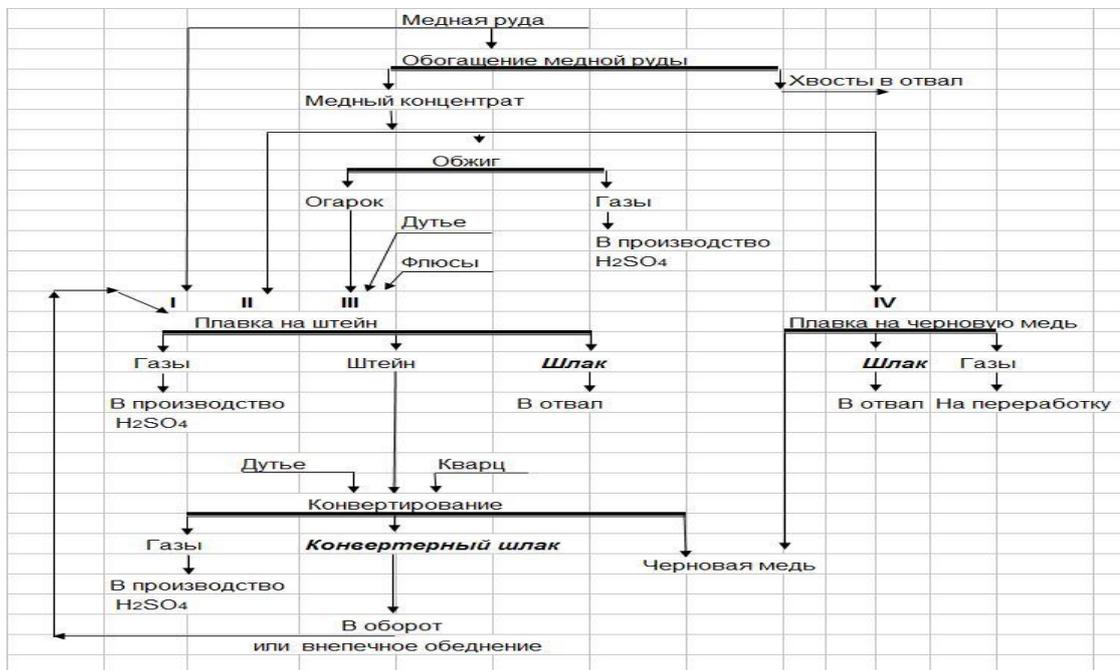


Рис. 1.1 Принципиальная технологическая схема получения черновой меди [22]

Таблица 1.1-Классификация медных шлаков

По стадии получения	Название шлака	По типу плавильного агрегата		Среднее содержание меди%	Физическое состояние	Назначение шлака
медная плавка в печи на штейн и шлак	отвальный	печной	Шахтная печь	0,3-0,85	Твердый литой гранулированный	В отвал
			Отражательная печь	0,47-0,63		
			Электрическая печь	0,71		
			Автогенная печь	0,5-0,6		
конвертирование штейна	оборотный (передельный)	Конвертерный (конвертер)		1,5-3,5	Жидкий расплав	В горн печи
					Твердый литой	В отвал

На основании классификации медных шлаков нами проведена оценка и сформирована комплексная характеристика медных шлаков уральского региона, которая представлена в таблице 1.2.

Таблица 1.2 -Комплексная характеристика медных шлаков уральского региона

Шлак	Свойства шлака (учет)	Плавильный агрегат	Массовая доля меди, %	Предприятие Урала	Форма нахождения*	Способ охлаждения**	Структура***	Направление утилизации шлака	Способы обеднения****	Показатели флотации
Отвалы	Шихта в печи навалом	шахтная печь	0,75-1,0	«Уралэлектромедь»	ТЛ	МО	Р	В отвал	Ф	ε Cu-60%
			0,42-0,8	ММСК	ТЛ	НП	Р	В отвал	Ф	ε Cu-45%
			0,28-0,6	БМЗ	Г	НП	НР	В отвал старый лежалый	НО	-
		отражательная печь	0,46-0,52	«Святогор»	Г	НП	НР	В отвал	НО	-
			0,8	«Карабашмедь» (старые отвалы)	Г	НП	НР	В отвал старый лежалый	НО	-
				«Карабашмедь» (новые отвалы)	ТЛ	МО	Р	В отвал	Ф	ε Cu-60%
		автогенная печь	0,9-0,7	ОАО «СУМЗ»	ТЛ	МО	Р	В отвал	Ф	ε Cu-60%
			электрическая печь	В уральском регионе не применяется						
Оборотный	Шихта в печи навалом	конвертер	1,3-6,0	ММСК	ТЛ	НП	НР	В отвал	ПМ и Ф	ε Cu<70%
			2,5-6,5	«Уралэлектромедь»	ТЛ	МО	Р	В отвал	Ф	ε Cu-70-90%
			2,5-4,0	«Святогор»						
			3,5-6,0	«Карабашмедь»						
			3,5-4,5	«СУМЗ»						

* ТЛ – Твердый литой; Г – гранулированный.

** МО – Медленно охлажденный; НП – Нет подготовки (быстроохлажденный)

*** Р – Раскristализованный ; НР – Нераскristализованный.

**** Ф – Флотация; НО – Не обедняют; ПМ – Пирометаллургия в горн печь.

1.3 Ресурсная характеристика медных шлаков в условиях снижения рудной базы меди.

На сегодняшний день содержание меди в шлаках при его объемах в полной мере позволяет рассматривать его наравне с медными рудами как сырьевой источник получения меди.

В современной мировой экономике, основными сферами применения меди являются электроника, электротехника, робототехника, космическая промышленность, медицина, машиностроение, строительство и транспорт, другие сферы.

Таблица 1.3-Количество медных отвальных шлаков в отвалах медеплавильных предприятий Урала (усредненное содержание)[49]

Предприятие	Количество шлаков в отвалах, тыс. тонн	Содержание меди	
		%	тонны
ОАО «СУМЗ»	17279,0	0,47	80,8
ЗАО «Карабашмедь»	17363,7	0,34	53,9
ОАО «Святогор»	13186,3	0,47	61,7
ППМ «УЭМ»	19110,2	0,4	76,2
ОАО «ММСК»	26179,9	0,37	96,86

Медь интенсивно вовлекается в экономический оборот и находится в центре деловой активности, поэтому динамика и уровень производства и потребления меди является своеобразным индикатором состояния мировой экономики, стратегическим сырьем, после драгоценных металлов и алмазов. [47,50].

Медь принадлежит к малораспространенным металлам, его содержание в земной коре составляет 0,01%. [24].

Медная промышленность—одна из старейших отраслей цветной металлургии России, развитие которой началось еще в XVIв. на Урале. Производство меди включает три стадии: добыча и обогащение руд, выплавка черновой меди и выплавка рафинированной меди. На Урале разрабатываются многочисленные месторождения (Учалинское, Узельгинское, Гайское, Летнее, Юбилейное, Сибайское, Октябрьское, Михеевское и другие), но металлургический передел значительно превосходит добычу и обогащение, и в силу нехватки собственного сырья используются привозные концентраты из Казахстана и Кольского полуострова. На Урале [25] действует 10 медеплавильных («Святогор» г.Красноуральск, «ППМ УЭМ» г.Кировград, «СУМЗ» г.Среднеуральск, «ММСК» г.Медногорск, ЗАО «Карабашмедь» г.Карабаш и др.) и рафинирующих (ОАО «УЭМ» г.Верхняя Пышма, ЗАО "КМЭЗ"г.Кыштым и др.) заводов.

По данным, опубликованным в информационно-аналитическом журнале

[26] в последние несколько лет, несмотря на кризисные явления в мировой экономике, наблюдался устойчивый рост выпуска меди, что объясняется увеличивающимися потребностями мирового хозяйства в данном металле и

первую очередь растущим спросом со стороны Китая. Реконструкция существующего производства, строительство и ввод новых современных производств с увеличенными мощностями, но с неизменным снижением природных запасов меди, планомерно приводит к недозагруженности добывающих предприятий, снижению загрузки перерабатывающих мощностей (таблица 1.4).

Таблица 1.4 -Некоторые показатели развития мировой медной промышленности млн.тонн [27]

	2008.г	2009 г.	2010 г.	2011 г.
Добыча меди(по содержанию меди в руде) млн.тонн	15,52	15,9	16,03	16,04
Суммарная мощность добывающих предприятий млн.тонн	18,74	19,52	19,89	20,03
Коэффициент загрузки добывающих мощностей(%)	82,2	81,5	80,6	79
Суммарная мощность перерабатывающих предприятий млн.тонн	22,65	23,46	23,83	24,57
Коэффициент загрузки перерабатывающих (%) мощностей	80,5	78,1	79,5	80
Глобальное видимое потребление меди, млн.тонн	18,05	18,15	19,39	19,89

Так, например, по данным [29] на мировом рынке меди, по мнению аналитиков, периодически прослеживается напряженность, обусловленная рядом объективных факторов:

- существенное снижение качества добываемых руд;
- расширение производства шахтным методом, что значительно увеличивает производственные издержки;
- рост политических рисков - новые месторождения расположены в основном на территории стран, отличающихся политической нестабильностью;
- недостаточное развитие соответствующей инфраструктуры на новых месторождениях;
- усиление влияния негативных факторов, таких как климатические особенности регионов и т. д.

Однако, по прогнозам Международной исследовательской группы по меди [29], в 2013 г. мировая добыча меди составила 18,12 млн. т (на 13% больше, чем в

2011 г.). И согласно предварительным подсчетам International Copper Study Group (ICSG) [51], мировое производство меди в 2018 г достигнет 27.6 млн. т. Эти цифры почти на 27% или 5.8 млн. т. превышают показатели 2014 г.

При этом ежегодный прирост выпуск с 2014 г. по 2018 г. составит, согласно прогнозам, 6% [28].

При этом большая часть проектов по добыче меди сосредоточена в Бразилии, Чили, КНР, США, Замбии, Конго и Монголии, к которым с 2014 г. присоединятся также Перу, Индонезия и Иран [53]. Традиционно крупными производителями меди являются Чили, США, Мексика, Канада, Япония и Перу, в последние десятилетия к ним присоединились Бразилия, КНР, Индия, Индонезия, Южная Корея. Замбии Лаос, Мьянма, Пакистан, Боливия.

В числе ведущих потребителей меди преобладают промышленно развитые и развивающиеся страны Азии (КНР, Индия, Республика Корея, Япония, Тайвань, Таиланд), страны ЕС (Германия, Италия, Франция и др.), а также традиционно - США. В целом мировой рынок меди в ближайшие годы будет все больше ориентироваться на китайский спрос, который не ослабевает. Спрос на медь в этой стране в 2015 году может составить 11,2 млн. тонн или 47% мирового спроса [52]. При этом строительство новых заводов в Китае ограничено, а расширение мощностей продолжится уже на действующих предприятиях (модернизация производства). Многие китайские заводы используют в качестве сырья отходы меди, из которых в стране выпускается более 20% этого металла. В КНР сложилась заметная диспропорция между объемами добычи собственного сырья, производством меди, ее обработкой и уровнем внутреннего потребления.

Десятилетие назад в число важнейших стран-экспортеров меди входила Россия. Но в настоящий момент из-за необходимости выполнения масштабных внутренних инфраструктурных проектов и отложенного ввода в эксплуатацию новых крупных рудников (Удокан- более 3 млрд. т медной руды, со средним содержанием меди 0,95%), Россия покинула число лидеров-экспортеров чистой меди и медной продукции [27].

В России, помимо выпуска первичных медных концентратов, который не в полной мере обеспечивает загрузку имеющихся плавильных мощностей, в качестве сырья для выпуска черновой меди используется техногенное сырье и медесодержащий лом. Выпуск черновой меди осуществляют в уральском регионе РФ в качестве основной товарной продукции предприятия ОАО "Среднеуральский медеплавильный завод", ОАО "Святогор", ОАО "Медногорский медно-серный комбинат", ЗАО "Карабашмедь", ОАО «ППМ Уралэлектромедь». Они в свою очередь также являются основными продуцентами медного шлака, который частично они же сами перерабатывают, но в основном медный шлак этих предприятий продолжает скапливаться на шлаковых отвалах.

По мнению Международной исследовательской группы по меди в целом производство рафинированной меди в России [29] растет опережающими темпами по сравнению с добычей медной руды, это свидетельствует о том, что скоро медная отрасль столкнется с дефицитом необходимого сырья отечественного производства. Российские предприятия часть необходимого медного сырья вынуждены импортировать, в частности, из Монголии, Казахстана, Индонезии.

Медные рафинировочные заводы Урала уже не могут быть обеспечены в полной мере сырьем местного производства, что, однако, не препятствует планам руководства ОАО "Уралэлектромедь" ("УГМК" Холдинг) по увеличению выпуска продукции до 500 тыс. т в период после 2012 г. (в 2010 г. - 369 тыс. т, в 2011 г. - 379,2 тыс. т). По данным корпоративного журнала «УГМК-Холдинг» - задача для холдинга - в 2016 г. выйти на уровень использования собственной меди в концентрате в объеме не менее 350 тыс. т, т. е. производить из собственного сырья до 70% готового металла. Дальнейшее развитие будет зависеть от обеспеченности сырьем [30]

С каждым годом для российских производителей меди растет проблема потери сырьевой базы Казахстана, который развивает собственные производства меди. Кроме того азиатское направление (в первую очередь КНР) представляет собой наиболее интересный для Казахстана стремительно растущий рынок.

По данным экспертов [27] себестоимость производства меди в среднем в мире находится в пределах 4,0 - 5,0 тыс. долл./т. Основные ценовые "пики" на рынке меди были отмечены в I квартале 2011 г., когда среднемесячные цены достигали 9867 долл./т [31]. Циклические подъемы и спады цен на медь, вынуждают производителей изыскивать новые пути снижения производственных издержек с целью повышения конкурентоспособности. По мнению аналитиков компании "Kazakhmys" [32] в случае, если цены и повысятся до 10 тыс. долл./т, то это будет кратковременным "пиком", однако подобная ситуация вынудит производственный сектор ввести в эксплуатацию новые шахты и рудники, однако понадобится, как минимум, два - три года, чтобы они начали полноценное функционирование. В такой ситуации на первый план выходит необходимость увеличения производства меди из вторичного техногенного сырья, которая позволит кроме того решить ряд глобальных экологических, социальных проблем. В большинстве развитых стран мира доля вторичного техногенного сырья меди в производстве этого металла составляет значительную часть (до 20%) [33]. Однако, по степени развитости вторичной переработки металлов Россия все еще отстает от высокоразвитых стран [34].

Переработка медного шлака является частью общей проблемы улучшения комплексного использования полиметаллического сырья, практическое решение которого зависит не только от металлургического комплекса, но и от смежных отраслей промышленности. Основной принцип в решении использования шлаков цветной металлургии в народном хозяйстве включает три главные стадии: [35]

- 1) предварительное извлечение цветных благородных и редких металлов;
- 2) выделение железосодержащего продукта;
- 3) применение силикатного остатка шлака для производства стройматериалов.

На сегодняшний день нет единого мнения по технологии извлечения меди из медного шлака. Наиболее развита переработка шлака за рубежом в Японии, Финляндии. В странах СНГ переработку медного шлака практикуют в Казахстане и развивают в Кыргызстане[116].

По литературным данным [36] шлаки медной плавки разных заводов имеют неодинаковый состав; содержание элементов в шлаках составляет, %: Cu 0,3-4,1; Zn 0,7- 5,1; SiO₂ 23,3-48,6; FeO 16,6-44,9; Fe₃O₄ 5-27; CaO 3,9-14,8; Al₂O₃ 2,6- 9,7; MgO 1,6-3,8; S 0,4-1,7.

Минимальное содержание меди в отвальном шлаке 0,25%. На практике же содержание меди в отвальном шлаке может достигать 0,8-1,0%. Конвертерный шлак обычно содержит 1,5-3,5% меди. Но в ряде случаев, содержание меди на практике может достигать 6%.

По данным авторов [14], содержание химических элементов в отвальных и конвертерных шлаках значительно колеблется и средние результаты представлены в сводных таблицах 1.5 и 1.6.

Таблица 1.5-Химический состав отвальных шлаков медеплавильных заводов СНГ, %

Завод	Cu	Zn	Pb	Fe	S	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO+ MgO
Среднеуральский	0,64	4,63	-	32,5	1,57	33,9	6,6	5,0
Красноуральский	0,43	3,0	-	34,0	-	34,0	10,0	7,0
Джезказганский	0,55	-	0,3	18,8	-	53,2	8,5	19,6
Карабашский	0,3	2,5	-	34,0	1,5	33,0	8,0	7,1
Алмалыкский	0,6	0,46	0,2	33,0	1,3	34,0	7,4	5,0
Карсакпайский	0,47	1,2	0,59	20,0	-	48,1	14,5	13,0
Кировоградский	0,33	3,1	-	30,0	1,0	-	-	-
Балхашский	0,4	0,53	0,06	22,0	0,28	40,0	10,0	-
Медногорский	0,25	0,35	0,04	32,0	1,0	37,0	-	7,0
Иртышский	0,5	6,6	0,8	32,0	-	31,5	4,5	4,5

По данным авторов [37], анализирующих конвертерные шлаки зарубежной металлургии, содержание меди в конвертерных шлаках имеет диапазон от 2,75% до 6,5%.

Таблица 1.6-Химический состав конвертерных шлаков [37] на зарубежных предприятиях, %

Завод	Cu	Fe общ.	Zn	S	SiO ₂	CaO	Au, г/т	Ag, г/т
«Тойо»(Япония)	4,51	52,45	1,05	1,51	21,54	0,46	0,6	9,0
«Хитачи»(Япония)	4,6	46,0	5,82	1,43	20	0,73	0,4	30
«Сагоносеки» (Япония)	4,03	47,04	2,08	1,74	23,75	0,67	-----	-----
«Наосима»(Япония)	4,02	49,54	3,36	1,12	20,14	0,2	0,8	36
«Хибу» (Япония)	2,92	49,31	4,94	1,09	17,88	0,94	-----	-----
«Харьявалта»(Финляндия)	6,5	38,4	-----	-----	23	-----	-----	-----
«Маунт-Айза»(Австралия)	2,75	55	-----	-----	21	1,56	-----	-----

В России и за рубежом проведены многочисленные исследования состава шлаков медеплавильного производства [3,4,7,9-12,14, 19,40,55-62]. Изучение фазового состава застывших шлаков показало, что они в основном состоят из магнетита и фаялита, постоянно присутствуют в шлаках сульфидные соединения меди, окисленная и металлическая медь, распространены сульфидные соединения железа .

По литературным данным [38,61,62] в оборотных конвертерных шлаках присутствуют две разновидности сульфидов, одна из которых состоит из борнита и халькозина, иногда–халькопирита. С ними ассоциированы корольки и волосовидные прожилки металлической меди. Распределение этих сульфидов неравномерное и колеблется в широких пределах (0,07мм-1 мм и более). Другая разновидность представлена пирротинном, борнитом, халькозином с резким преобладанием пирротина. Распределение этих сульфидов равномерное, размеры 0,02- 0,1 мм.

По данным М.А.Шабалиной [19], изучившей медные шлаки Среднеуральского медеплавильного завода размеры зерен медных минералов в силикатной шлаковой массе, представленной фаялитом, стекловидной структурой не превышают 0,08 мм с преобладающей крупностью 0,005-0,04 мм. Медные минералы в шлаке на 90% находятся в виде мельчайших вкраплений в силикатной шлаковой массе(фаялит, стекло) и магнетите. Медные минералы представле-

ны борнитом (Cu_5FeS_4), халькопиритом (CuFeS_2), халькозином (Cu_2S), ковеллином (CuS), купритом (Cu_2O). Для зерен халькопирита характерна крупность 0,005-0,01мм; на которые приходится 6% от массы медных минералов; борнит и халькозин находятся в тесной взаимосвязи с халькопиритом и породными зернами, общая масса которых составляет около 23%. Ковеллин представлен зернами крупностью 0,005-0,01мм в количестве 22 %. Куприт и металлическая медь крупностью 0,005-0,01мм составляют около 3-5%. Содержание магнетита в шлаках 5-10%, драгоценные металлы присутствуют в виде примесей в медных минералах. Железо в основном представлено на 90% фаялитом ($\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$), магнетитом 5-10%, незначительным количеством гетита, пирротина.

В источнике [37] отражено, что по всем японским заводам, на которых перерабатывают оборотные конвертерные шлаки, 75-90% меди в шлаке присутствует в форме сульфидов, в том числе халькозина, борнита, халькопирита. Акелла А.Н. и другие также утверждают, что медь в оборотных конвертерных шлаках представлена, главным образом сульфидной, и частично металлической, образовавшейся в результате взаимодействия Cu_2S Cu_2O , а также частично в виде растворенных оксидов. Медь в конвертерных шлаках присутствует, в основном, в виде сульфида, приближаясь по составу к борниту. Большая часть сульфидов имеет частицы круглой формы с размером 10-40 мкм, но часть сульфидов встречается в виде игольчатых включений. Магнетит наблюдается в виде дендритов и кристаллов хорошей формы.

Основными минералами отвальных шлаков, по данным К.Санакулова [14], которые он представляет в своей монографии, являются фаялит и магнетит. Магнетит находится в виде дендритов и октаэдров, размеры которых доходят до 250-280 мкм. Чаще всего магнетит находится в форме выделений в кристаллах, ассоциированных с фаялитом и сульфидами меди в размерах от 10-100 мкм. Фаялит $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ представляет собой призматические кристаллы, иногда зёрна, размером 25-50x100–160мкм (до 30-50%) силикатной фазы, насыщенной магнетитом ($\approx 30\%$). Кристаллы магнетита размером 25-65 мкм

имеют, в основном, форму октаэдров.

Кроме того в отвальном шлаке в значительных количествах присутствуют мелкие капли задержанного штейна и вторичные сульфидные включения [14].

Последние образуются в результате выделения растворенных сульфидов из шлака при его кристаллизации. Во время расплавления шихты и штейно-шлакообразования состав сульфидной фазы (т.е. когда нерасплавленные сульфидные частицы шихты омывают шлаковую фазу) меняется от пирротин-халькопиритного и халькопирит-борнитового до халькозин-борнитового и халькозинового.

Минералогические исследования отвального медного шлака, которые описывает К. Санакулов [14] показывают, что отвальные шлаки отражательной плавки состоят из фаялита 2FeSiO_2 в виде зерен, кристаллов размером 30x150-200 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.

По данным авторов [59] медьсодержащие фазы отвальных шлаков, содержат железо и медь в ассоциации с серой и кислородом. Отмечено, что медьсодержащие фазы, не однородны по составу и окружены шлаковой фазой. Анализ спектров показали, что пики соответствуют пирротину/куприту, халькопириту, магнетиту ковеллину, халькопириту, сульфиду железа, пириту или борниту.

Проблемой причины потерь меди со шлаками занимались В.А.Ванюков, А.Н.Вольский, Ф.М.Лоскутов, Х.К.Аветисян, В.Я.Мостович, С.И.Митрофанов, А.М. Аксой и другие [39]. Снижению потери металлов со шлаками уделено большое внимание в металлургии [36,39,40]. Наибольшее число исследований, посвященных распределению цветных металлов между продуктами плавки,

относится к меди .

В.А.Ванюков считает [36], что потери меди в шлаках зависят от характера взаимодействия жидких продуктов плавки-шлака и штейна, которые имеют электрохимическую направленность. По данным ряда исследователей потери меди в шлаке подразделяются на механические и электрохимические (химические и физические). Соотношение между электрохимическими потерями и механическими в некоторых шлаках представлены по данным Ванюкова в таблице 1.7.

Таблица 1.7-Соотношение между электрохимическими и механическими потерями меди в шлаках

Шлаки	Содержание меди ,%	Потери меди механические в % от общего количества в шлаке	Потери меди химические от общего количества в шлаке
Шахтной медной плавки(отвальный)	0,4-0,6	70-75	25-30
Отражательной медной плавки (отвальный)	0,3-0,5	65-80	20-35
Конвертирование медных штейнов (1-й период)	1,5-3,5	40-50	50-60

По данным, которые в своей монографии приводит К.Санакулов [14], распределение между механическими и химическими потерями зависят от процесса, в котором продуцируется шлак.(таблица 1.8)

Во всех случаях механические потери металлов играют преобладающую роль в общем балансе потерь ценных металлов, особенно с отвальными шлаками [39,40] . При переработке медных шлаков методом флотации наибольший интерес как раз и вызывают механические потери ценных металлов. С точки зрения возможности флотационного извлечения меди из шлаков огромное значение имеет информация о форме нахождения меди в шлаках.

Таблица 1.8 -Соотношение между механическими и химическими потерями меди со шлаком в различных технологических процессах

Наименование процесса	Содержание меди в шлаке, %	Распределение потерь, %		Примечания
		механические	химические	
Шахтно-пиритная плавка	0,3 – 0,4	70 - 75	25 - 30	28–32% SiO ₂
Отражательная плавка сырой шихты, огарка	0,3 - 0,6 0,5 - 0,7	40 – 50 50 – 80	50 – 60 20 - 50	32 –38% SiO ₂
Отражательная плавка медных концентратов с частичным вводом конверторного шлака	0,37–0,54 0,15–0,38 0,28–0,44 0,44	42 – 52 30 – 40 80 82	53–48 50–60 20 18	28 – 35 36 – 45 46–52 % SiO ₂ 45% SiO ₂
Электроплавка медных концентратов, огарка	< 0,5 0,8 –0,9	60 – 65 75 – 80	35–40 20–25	48-50 % SiO ₂ 33-35 % SiO ₂
Кислородно-факельная плавка	0,7 – 0,9	15 – 25	75–85	34–36 % SiO ₂
Плавка Ванюкова	0,5 – 0,6	5 – 10	90–95	32–34 % SiO ₂
Конвертирование медных штейнов	1,5 – 3,5	20 – 40	60–80	20-28 % SiO ₂

Большинство проводимых работ [3-19,42,59] показывает, что медь ассоциирована с сульфидами и находится в первичных и вторичных сульфидах меди. Кроме того широко распространена окисленная форма меди и металлическая медь. В монографиях[14, 37] представлены данные по форме нахождения меди в конвертерных шлаках Японии (таблица 1.9)

Таблица 1.9- Форма нахождения меди в конвертерных шлаках Японии

Завод	Содержание меди, %		
	сульфидной	металлической	окисленной
«Тойо»	91,5, в т.ч. 71 Cu ₂ S	8,5	-
«Косака»	78,3	-	21,7
«Хитати»	86,5	11,1	2,4
«Саганосеки»	91,83	6,98	1,19
«Ассио»	63,0	37,0	-
«Наосима»	90,0	8,0	2,0

1.4 Современный подход к флотации медных шлаков

Кроме того, что медный шлак является сырьевым ресурсом меди, переработка оборотных конвертерных шлаков для медеплавильных заводов имеет особо важное значение [40]. Жидкие конвертерные шлаки используют как оборотные полупродукты, которые возвращают, сливают в печь.

Переработка в умеренном количестве жидких конвертерных шлаков в печах, совместно с шихтой в некоторой степени облегчает ее плавление, поскольку шлаки являются готовым железистым флюсом. При плавке же сульфидных концентратов с невысоким содержанием меди (15-20%) в печь приходится сливать значительное количество конвертерных шлаков. Известно, что большие количества магнетита конвертерного шлака отрицательно влияют на результаты плавки, увеличивают растворимости меди в шлаках и ухудшению условий разделения штейновой и шлаковой фаз. В конечном итоге это обуславливает повышение потерь меди со шлаком. Кроме того, слив конвертерного шлака в печь приводит к преждевременному росту настывшей на поддоне, что уменьшает объем ванны и условия отстаивания шлаков.

Некоторые уральские заводы [40,63, 118] часто работают при объеме ванны, составляющей около половины ее первоначального объема. Циркуляция конвертерного шлака ведет к «размазыванию» меди по продуктам плавки, вследствие чего снижается сквозное извлечение меди [23].

Отмечено определяющее влияние содержания магнетита в конвертерных шлаках при потере меди с отвальными шлаками. По результатам практики (Япония, Россия «СУМЗ») [40,74] следует, что при плавке шихты в печи без конвертерного шлака увеличивается переработка медьсодержащих материалов, снижается расход топлива и флюсов, уменьшается выход отвальных шлаков и повышается извлечение меди в штейн. Следовательно, выведение оборотного конвертерного шлака из металлургического процесса и переработка его специальными методами является благоприятным фактором, способствующим повышению показателей металлургии.

На сегодняшний день нет единого мнения по технологии извлечения меди из медного шлака. Наиболее развита переработка шлака методом флотации. За рубежом это Японии, Финляндии [69]. В странах СНГ переработку медного шлака практикуют в Казахстане [44] и России.

Анализ литературных источников [14,61,123,138] показывает, на сегодняшний момент рассматривается большое разнообразие способов переработки медных шлаков: гидрометаллургические, биохимические, обеднение с помощью хлорирующих агентов, обеднение с использованием постоянного тока, пирометаллургически-флотационный и другие. Но в промышленной практике широко используют только два способа переработки шлаков: восстановительно-сульфидирующее обеднение в электропечах и флотационный способ. При этом отмечается [14,37], что экономическое сравнение проводимое на японском заводе «Хитачи», показало, что флотационный способ переработки медного шлака является более целесообразным и более простым, чем восстановительная плавка в электропечах.

Изучением возможности извлечения ценных компонентов из шлаков металлургического производства методом флотации занимались еще в 30-х годах С. И. Митрофанов и С. И. Ясюкевич.

В 1931г в США оформлен патент на флотацию медного шлака [60].

По данным[36] подробное исследование возможностей обеднения конвертерных и отвальных шлаков медного производства методом флотации было выполнено И. Н. Духаниным. В работе было показано, что рудные минералы шлака после мокрого измельчения до крупности-0,1мм флотируются с применением этилового или бутилового ксантогената. В качестве пенообразователя применяли сосновое масло. Расход ксантогената 150—200г/т шлака, а соснового масла 100г/т. Конвертерный шлак и отвальный шлак (шлак отражательных печей) подвергали мокрому измельчению. Повышение времени измельчения с 30 до 95мин способствовало увеличению извлечения меди в концентрат с 43,7 до 73,0%. Содержание меди в хвостах флотации 0,4—0,6%. Полученный концентрат содержал всего лишь 3—4% меди при выходе 33—38% от массы исходно-

го шлака. Отмечено, что испытания по измельчаемости отвального и конвертерного медных шлаков в сравнении с медной рудой показали близкие характеристики.

Флотационная переработка медных шлаков является простым, доступным, эффективным методом извлечения ценных компонентов из него. На сегодняшний день сформировалось обоснованное с научной и практической точки доказательство, что к флотационной переработке медные шлаки необходимо готовить [4,10,14,18,37,57,60,64,72]. Способ подготовки шлаков зависит от их свойств и технологии переработки. При флотационной переработке основным принципом подготовки, по мнению большинства специалистов, является медленное охлаждение, особенно в температурном интервале, в котором происходит переход из жидкого состояния в твердое, способствующем укрупнению кристаллов сульфидов, селективной дезинтеграции шлаков при дроблении и измельчении. Изучение структуры шлака под микроскопом показало [14,18,37,57,60,64,72], что с увеличением скорости охлаждения шлака наблюдается тенденция к изменению частиц меди в направлении образования игольчатых, неселективно дезинтегрируемых структур.

Медленное охлаждение приводит к качественным и количественным изменениям структуры шлака. Крупность сульфидных частиц увеличивается в несколько раз. На фирме «Ассио» (Япония) [37] при микроскопическом изучении структуры шлака выявлено, что при быстром охлаждении средний диаметр частиц составляет 40 мкм, а при медленном охлаждении 80-90 мкм.

На заводах «Хитачи» (Япония), на комбинате им.Г.Дамянова (Болгария) в Горном Бюро (США, Сколд Бьйорг) проводили испытания по влиянию скорости охлаждения на результаты флотации. Конвертерный шлак охлаждали медленно и быстро. При одинаковой технологии флотации из медленноохлажденного шлака получили медный концентрат с извлечением выше на 3% быстроохлажденного. По результатам переработки медного шлака на японских предприятиях при флотации медленноохлажденного шлака полу-

чают низкое содержание меди в хвостах (0,3-0,4%) независимо от начальной концентрации меди в конвертерном шлаке. Кроме того, японскими специалистами [37] определено, что в зависимости от способа извлечения меди шлака, необходимо получать в плавильном агрегате шлак определенного состава: если шлак перерабатывается методом флотации, то целесообразно получать железистые шлаки с высоким содержанием Fe к SiO₂ от 1,6 до 2,1.

По результатам литературного обзора переработки медных шлаков можно сделать следующее заключение: в последнее время на медеплавильных заводах предпочтение отдают флотационному способу переработки шлаков. На зарубежных заводах флотации во всех случаях подвергается медленно охлаждаемый шлак. Флотация медных шлаков осуществляется на заводах «Харьявалта» (Финляндия), «Маунт-Морган», «Теннант Крик» (Австралия), «Самсун» (Турция), «Кхетри» (Индия), «Горн» (Канада), «Гарфилд» (США) и др. Кроме того в Финляндии компания Outotec® поставила на поток производство модельной фабрики по переработке шлака [75]. Процесс основан на медленном охлаждении расплавленного шлака, после этого охлажденный шлак дробится, проходит стадию мокрого измельчения и методом флотации извлекается медь в виде концентрата. Медленное охлаждение шлака способствует процессу кристаллизации меди и медных сульфидов, при этом образуются отдельные, крупные кристаллы и это является предпосылкой для их разделения от пустой породы в следующих процессах измельчения и флотации. На сливе циклонов второй стадии измельчения проводят флотацию, обычно включающую в себя стадии основной, контрольной флотации и две перечистки. Концентраты контрольной флотации и хвосты первой перечистки возвращают в основную флотацию. Флотация проходит в среде естественного pH только с применением ксантогената в качестве собирателя и вспенивателя. Самым важным параметром контроля процесса флотации является тонкость помола. При оптимальной тонкости помола извлечение составляет 85-95% при среднем содержании меди в концентрате 20%. Содержание меди в хвостах иногда ниже

0,35% [64]. Результаты флотации медных шлаков на некоторых зарубежных заводах приведены в таблице 1.10.

Таблица 1.10-Результаты флотации подготовленных конвертерных шлаков на некоторых зарубежных заводах [14].

Завод	Содержание меди, %			Извлечение меди, %
	шлак	концентрат	хвосты	
«Гойо» (Япония)	3,7	35,0	0,36	91,2
«Хитачи» (Япония)	3,2	24,4	0,33	91,2
«Сагоносеки» (Япония)	4,45	32,5	0,34	93,1
«Наосима»(Япония)	3,77	24,63	0,29	93,46
«Хибу» (Япония)	5,1	40,0	0,50	92,80
«Харьявалта»(Финляндия)	3,1	25	0,35	90,0
«Косака» (Япония)	6,0	25,0	0,37	92,6
«Маунт-Айза»(Австралия)	2,9	23,00	0,46	84,88

В России на Урале медный шлак перерабатывают флотацией с получением медного концентрата на «СУМЗ» г.Ревда, «Святогор» г.Красноуральск, «ППМ УЭМ» г.Кировград, «Карабашмедь»г.Карабаш в странах СНГ на Балхашском ГМК, Алмалыкском ГМК [44]. На российских предприятиях и предприятиях стран СНГ шлак к флотации специально не готовили. Хотя на сегодняшний день наметилась тенденция по подготовке шлака к флотации.

Эту практику используют для свежих шлаков на «СУМЗе» и на «ППМ ОАО УЭМ». На ОАО «Святогор» провели испытания в конце 2013 года по флотации медленноохлажденного отвального медного шлака[117]. Как отмечается по результатам проведенных промиспытаний, прирост по извлечению меди в концентрат составил 5-8%.

Технологические режимы и схемы флотации медного шлака просты и описаны в литературе [14,37,39,54,68,83,85]. Они включают дробление твердого шлака, трехстадиальное измельчение, основную, контрольную флотацию с использованием собирателя (чаще ксантогената) с введением пенообразователя, одну или две перечистки концентрата.

На заводе "Хитачи" (Япония) [14,39] шлаки после дробления и трехстадийного измельчения до 94% класса 0,043мм, подвергали магнитной сепарации с

выделением железного концентрата; хвосты флотировали ксантогенатом (500 г/т) при расходе масла 130 г/т при рН6,5. При этом отмечено, что медный концентрат содержал около 15 % меди с извлечением в него около 95% меди, 96% золота и 97% серебра. На заводе "Харьявалта" (Финляндия) после совместного при соотношении 1:2,25 медленного остывания отвального и конвертерного шлака, смесь заливали и дробили до 25% класса минус 10мм. Затем шлак измельчали и флотировали амиловым ксантогенатом. Из шлаков с содержанием 3% меди получают 18% медный концентрат при извлечении меди 90%. Анализ обогатительных фабриках Чили показывает, что извлечение меди во флотационный концентрат составляет 90-98% при содержании меди в концентрат 7-8%.

Исследования, проводимые индийскими учеными по флотации медных индийских шлаков [59] выявили, что флотация минералов меди усиливается при щелочном рН в присутствии изопропилового ксантогената натрия. Испытания проводились путем варьирования рН от 8,0 до 10,0. Полученные результаты свидетельствуют о том, что можно флотировать медь во всем диапазоне значений рН (т. е. между 8 и 10). Однако, лучшая флотуемость меди была обнаружена при рН 9.

На Балхашском ГМК перерабатывают шлаки непосредственно с отвала, занимающего территорию площадью более 52 га. без подготовки к флотации где находится около 32,4млн. тонн шлаков с содержанием меди 0,9-1%, железа 2,20%, кварца 41,7%, алюмосиликата >10,5%. Отмечено, что 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 -0,074мм. Расход реагентов: 60г/т бутилового ксантогената, 40 г/т сернистого натрия, 120 г/т масла, Т-60 150г/т. Извлечение меди составило 73,5% при содержании меди в концентрате 8,5%. Показана возможность флотации шлаков в смеси с исходной рудой в соотношениях 1:9, 2:8, 3:7, 5:5. Отмечено, что оптимальное соотношение при

обогащения шлаков с рудой 2:8. В Балхаше идет строительство фабрики по переработке медесодержащих шлаков с годовой производительностью в 1 миллион тонн. На Кировградской ОФ переработка шлака флотацией проводится по схеме и режиму, близким к технологии Балхашской обогатительной фабрики. Проект фабрики разработала компания «Механобр инжиниринг» (С.-Петербург) специально для вторичной переработки шлаков [48], поступающих из нового металлургического агрегата—установленной на комбинате австралийской плавильной печи «Аизтек». Процесс флотационной переработки шлаков медеплавильного производства является наиболее современным способом обеднения, позволяющим извлечь максимальное количество металлов из шлаков с любым содержанием ценных компонентов с невысокими затратами. При обогащении из медесодержащих шлаков выделяются в медный концентрат медь, золото и серебро, в железный концентрат—железо, а в пески—железо и оксид кремния. Медный концентрат возвращается на переработку в металлургическое производство, железный концентрат—на предприятия черной металлургии, пески пойдут на производство цемента.

Флотация конвертерных шлаков Медногорского медносерного комбината, проводимая лабораторных условиях [17] после измельчения до 93% кл.минус 62мкм показала, что при сернокислотной обработке в течении 10мин возможно получение 20 % медного концентрата при извлечении меди, золота и серебра около 90% каждого.

Проведенный анализ флотации медного шлака показал, что перед флотацией необходим тонкий помол шлака до содержания класса минус 0,071 мм не менее 90%. Флотацию ведут с применением ксантогенатов и масел при различных рН от 5,7 до 10 по прямой схеме флотации с получением медного концентрата и отвальных хвостов. При этом в литературе нами не обнаружено описание водной среды, в которой проводится флотационный процесс. В некоторых режимах указывается значения рН [115,117] флотационного процесса, но как он достигается, какие регуляторы среды участвуют в процессе, в литературных источниках не выявлены

Таблица 1.11-Реагентный режим флотации шлаков на некоторых медеплавильных заводах

Завод	pH	собиратель название	Вспениватель			Добавки	
			Расход г/т	название	Расход г/т	название	Расход г/т
«Тойо» (Япония)	9,1	Z-200	300	Масло Ник-ко№8	70		
«Хитачи» (Япония)	5,7-6,5	Этилксантогенат	90	Сосновое масло	34	Серная кислота	2000
«Сагоносеки» (Япония)	8,25	Амиловый ксантогенат калия Этиловый ксант.натрия Аэропромотор	80 50 15	Масло Ник-ко№10 Масло Ник-ко№183 Масло Ник-ко№1	80 150 5	Нет данных	
«Наосима» (Япония)	8,8	Аэропромотор	32	Масло Ник-ко№10	80	Нет данных	
«Хибу» (Япония)	7,5	Амиловый ксант.калия	270	Масло Ник-ко№10	130	Серная кислота	1000
«Харьявалта» (Финляндия)	7,-7,5	Амиловый ксант.калия	300	Три-этоксисултан	95	Нет данных	
«МаунтАйза» (Австралия)	Нет данных	Z-200	280	Масло	120	Нет данных	
Кировоград	9-10	Бутиловый ксантогенат	350	Масло	100	Нет данных	
Балхаш	10	Бутиловый ксантогенат	60-100	Масло, Т-60	120	Сернистый натрий	300
Карабаш	8	Бутиловый ксантогенат	250	Т-92	50-80	Нет данных	

Сравнивая практические результаты флотации шлаков на различных предприятиях можно заключить: достижение высоких технологических показателей при переработке шлаков флотацией зависит от содержания меди и других сопутствующих компонентов в исходных шлаках, крупности агрегатов меди, минерального и фазового состава, наличия подготовки шлаков к флотации.

Выводы по главе 1, постановка задач

Анализ переработки медных шлаков показал, что на сегодняшний день переработка медных шлаков широко практикуется в мире и СНГ. Наиболее простым, доступным и более распространенным методом является флотация медных шлаков с получением медного концентрата и отвальных хвостов. Флотация шлаков, скопившихся на земной поверхности за период функционирования металлургии меди, позволяет решать ряд злободневных проблем медной промышленности и экологии, а именно, способствует стабилизации и рентабельности горно-обогатительных предприятий, нуждающихся в сырье, снижает издержки на добычу медных руд, позволяет значительно сократить источники промышленного загрязнения окружающей среды, частично улучшает экологическую ситуацию в регионах, где они сконцентрированы, приводит к высвобождению земель, пригодных для хозяйственной деятельности человека, способствует восстановлению продуктивности земельных угодий, флоры и фауны регионов, способствует повышению качественных показателей металлургического передела.

В сложившейся ситуации значительного снижения сырьевых запасов меди, особенно в уральском регионе, медный шлак как ресурс требует более детального подхода с точки зрения возможности его флотации на обогатительных фабриках существующих ГОКов, добывающих и перерабатывающих медные и медно-цинковые руды, которые на сегодняшний день испытывают дефицит сырья в среднем на 30 % [30,34,73].

Анализ технологических показателей флотации четко демонстрирует снижение извлечения меди в концентрат при флотации неподготовленных шлаков. На сегодняшний день общеизвестными цифрами является 70% извлечения меди при флотации оборотных шлаков и 45% при флотации отвальных. Флотация медных шлаков на обогатительных фабриках существующих ГОКов возможна в большинстве случаев на оборотной воде данного предприятия. Состав оборотной воды является специфическим для каждого предприятия и зависит от схемы оборотного водоснабжения, перерабатываемого минерального сырья и

технологии его переработки. Анализируя практику флотации медных шлаков нами не выявлены описания водной среды, на которой проводят процесс. Отсутствует информация по методологии, закономерности флотации шлаков в оборотной воде ГОКов, добывающих и перерабатывающих медные и медно-цинковые руды. Единственный показатель среды, который иногда встречается в описании, это обобщенное значения рН флотационного процесса. Остается неясным как эти значения достигаются, почему выбираются именно эти показатели по рН, какое влияние на получение технологических показателей оказывает состав водной среды и изменение значений рН. Общеизвестный факт, что водная фаза является «пятым реагентом» и оказывает большое влияние на технологические показатели флотации руд, не позволяет игнорировать влияние оборотной воды на флотационную переработку медного шлака. На сегодняшний день, на отвалах уральских металлургических предприятий скопились медные лежалые шлаки, которые не готовили к переработке флотацией, не уделяя внимания времени остывания и созданию благоприятных условий, способствующих укрупнению кристаллов медной фазы. Изучение особенностей таких лежалых шлаков и возможности переработки их на оборотной воде в условиях обогатительных фабрик ГОКов, создание наиболее благоприятных условий для получения высоких технологических показателей переработки неподготовленных шлаков является актуальной задачей для народного хозяйства страны.

В этой связи целью данной работы является совершенствование технологии флотации медных шлаков в условиях оборотного водоснабжения обогатительной фабрики, перерабатывающей медные и медно-цинковые руды.

Для достижения указанной цели поставлены следующие задачи:

- провести анализ теории и практики флотационной переработки медных шлаков в России и за рубежом;
- изучить характер минеральных ассоциаций, текстурно-структурные и вещественные особенности труднообогатимых медных шлаков, в сравнении со шлаками успешно флотируемыми на обогатительных фабриках;

- разработать типизацию медных шлаков, связывающую их текстурно-структурные особенности с обогатимостью флотацией;
- изучить закономерности разделения минеральных фаз шлака в зависимости от способа кондиционирования оборотной воды и использования сочетаний реагентов основной флотации;
- обосновать параметры максимального извлечения меди из труднообогащаемых медных шлаков;
- исследовать и описать механизм влияния физико-химических параметров водной фазы пульпы на интенсификацию извлечения меди из медных шлаков;
- разработать приемы технологических решений интенсификации флотации медных шлаков с вовлечением в процесс технологических и техногенных вод горно-обогатительного предприятия;
- оценить экономическую эффективность найденных технологических решений для эффективной флотации медных шлаков.

ГЛАВА 2 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕДНЫХ ШЛАКОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

2.1 Методики исследования состава и технологических свойств медного шлака

Всестороннее исследование состава, строения и физико-механических свойств медеплавильных шлаков возможно с использованием комплекса современных минералого-аналитических методов и лабораторных испытаний, позволяющих принять правильное технологическое решение эффективного и безопасного их вовлечения в переработку.

При выполнении диссертационной работы был использован комплекс методов, включающий аналитические (химический метод, титрометрию, метод атомной абсорбции) и минералогические (оптическую и электронную микроскопию, рентгенографический фазовый анализ и метод рентгеновской микротомографии) исследования и лабораторные испытания. Обработка результатов исследований и испытаний осуществлялась методами математической статистики в программах Microsoft Word и Microsoft Excel.

Минералого-аналитические исследования выполнялись в соответствии с нормативно-методическими документами в лабораториях СП ЗАО «ИВС» (г. Санкт-Петербург), института «Уралмеханобр» (г. Екатеринбург), института минералогии УрО РАН (г. Миасс), а лабораторные испытания – в лабораториях СФ ОАО «УГОК».

2.1.1 Подготовка проб

Пробоподготовка включает отбор проб отвальных и оборотных шлаков предприятий их подготовку к минералого-аналитическим исследованиям и лабораторным испытаниям. В работе изучены медные шлаки: ОАО «Медногорский медно-серный комбинат» (ММСК) (г. Медногорск), «Баймакский медеплавильный завод» (БМЗ) (г. Баймак), ЗАО «Карабашмедь» (КМ) (г. Карабаш), ППМ ОАО «Уралэлектромедь» (УЭМ) (г. Кировград), ОАО «Святогор» (СГ) г. Красноуральск и ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» (СУМЗ) г. Ревда. Пробы были отобраны непосредственно со шлаковых отвалов предпри-

ятий.

Отбор проб массой 100-150 кг производился механизированным способом со шлаковых отвалов согласно ГОСТ 14180-80. Пробы, соответствующие каждому виду шлака и предприятию, были усреднены и подверглись дроблению по стадиям и грохочению на разноразмерных ситах. После перемешивания и сокращения проба делилась на четыре части, предназначенные для аналитических (первая проба) и минералогических (вторая проба) исследований, лабораторных испытаний (третья проба) и хранения (дубликат).

Первая проба после измельчения, классификации и деления направлялась на определение химического состава. Вторая проба делилась на три части, одна часть после измельчения, классификации и деления направлялась на рентгенографический фазовый анализ, вторая - после перемешивания и деления шла на изготовление аншлифов для оптической и электронной микроскопии, третья – на рентгеновскую микротомографию. Третья проба – в обогатительную лабораторию испытаний. Дубликат отправлялся на хранение.

Для оценки распределения полезных компонентов по классам крупности и степени раскрываемости рудных минералов проводилась классификация пробы с последующим изготовлением прессованных таблеток каждого класса крупности.

2.1.2 Аналитические исследования

Химический состав медеплавильных шлаков определялся методами аналитической химии, титрометрии и атомной абсорбции на анализаторе Contra компании Analytik Jena (Германия). Содержания золота и серебра в исследуемых пробах выполнялись пробирно-атомно-абсорбционным методом анализа.

При определении химического состава использовались отраслевые методики, рекомендованные Федеральным агентством по недропользованию, внесенные в отраслевые реестры, ГОСТ 15934.0-15934.17 «Концентраты медные. Методы анализа» и ТУ 1733-368-004-2012 «Руды медьсодержащие и полиметаллические. Технические условия».

2.1.3 Минералогические исследования

Минераграфический анализ, являющийся основным методом диагностики рудных минералов, применяется для изучения рудных минералов и структурно-текстурных особенностей медеплавильных шлаков. Исследования аншлифов проб медного шлака проводились в институте минералогии УрО РАН (г. Миасс) на лабораторном рудном микроскопе отраженного света серии «АХЮ» фирмы «ZEISS», в минералогической лаборатории СП ЗАО «ИВС» (г. Санкт-Петербург) на микроскопе Olympus BX51 и в ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова» (г. Магнитогорск) на микроскопе BX51 Pol.

Оптико-геометрический анализ позволил определить минеральный и гранулярный составы, а также морфометрические характеристики рудных минералов медеплавильных шлаков. Анализ проводился на микроскопе BX51 Pol с помощью систем анализа изображения «Минерал С7» в программе «SIAMS Photolab M» в ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Г.И. Носова» (г. Магнитогорск).

Рентгенографический фазовый анализ проб медного шлака использовался для выявления, диагностики и количественной оценки всех раскристаллизованных фаз величиной более 0,02 мкм. Рентгенографический фазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре D2 PHASER фирмы BRUKER в лаборатории СП ЗАО «ИВС» (г. Санкт-Петербург), на рентгеноструктурном анализаторе в институте минералогии УрО РАН (г. Миасс) и в химической лаборатории института «Уралмеханобр» (г. Екатеринбург). Аналитическая электронная микроскопия в комплексе с оптической микроскопией применялась для определения реального химического состава и изучения строения главных рудных минералов, а также для диагностики минералов, присутствующих в весьма незначительных количествах и имеющих микро- и нанометровую размерность. Электронно-микроскопические изучения образцов медеплавильных шлаков проводились в лаборатории электронной микроскопии кафедры «Физической химии» Южно-Уральского государственного университета (г. Челябинск) на сканирующем электронном растровом микроскопе JEOLJSM-6460 LV, в институте минералогии УрО РАН (г. Миасс) на сканирующем электронном микро-

скопе Tescan Vega 3 SBU с энерго-дисперсионным анализатором OXFORD Instrument Xact, в минералогической лаборатории СП ЗАО «ИВС» (г. Санкт-Петербург) на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMU (TESCAN), оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа INCA X-MAX.

Методом рентгеновской микротомографии устанавливались морфоструктурные параметры медных шлаков – неоднородность состава исследуемых проб, морфометрические и гранулометрические характеристики рудных минералов. Исследование медеплавильных шлаков проводилось в минералогическом отделе ФГУП «ВИМС» (г. Москва) на рентгеновском микротомографе ВТ–50–1 «Геотом» (ООО «Промышленная интроскопия», Россия).

2.2 Особенности состава и строения медных шлаков

2.2.1 Химический состав

Медные шлаки характеризуются сложным химическим составом, зависящим от состава концентратов, флюсов, а также технологического цикла их выделения. Медные шлаки - железосодержащий продукт, они имеют сложный минералогический состав [90-95,97]. Содержание железа общего в них более 30-35%. Содержание основных элементов шлаков представлено в таблице 2.1.

Таблица 2.1- Содержание основных химических элементов в медных шлаках

Предприятие	Название сырья	Содержание основных химических элементов, %					
		Cu	Zn	S	Fe _{общ}	SiO ₂	Al ₂ O ₃
ППМ «УЭМ»	Конвертерный шлак	4,0	5,69	2,32	35,69	24,30	3,91
	Отвальный шлак	0,8	5,1	1,19	34,8	28,10	3,08
«СУМЗ»	Конвертерный шлак	2,8	3,1	2,1	31,4	25,60	2,4
	Отвальный шлак	0,71	3,5	1,8	30,3	24,10	3,1
«КМ»	Конвертерный шлак	2,24	3,74	2,22	34,6	27,3	3,64
	Отвальный шлак	0,45	3,16	1,48	30,8	34,9	5,33
«СГ»	Конвертерный шлак	3,14	5,1	2,0	38,6	30,8	4,1
	Отвальный шлак	0,76	4,2	1,97	40,2	32,53	4,93
«ММСК»	Конвертерный шлак (богатый)	3,0	3,82	2,05	41,87	23,18	3,34
	Конвертерный шлак (бедный)	2,0	4,24	2,09	43,89	23,25	3,06
	Отвальный шлак	0,56	2,81	1,72	35,2	29,60	5,53
«БМЗ»	Отвальный шлак	0,31	1,73	1,07	38,91	33,30	3,0

Кремний встречается в составе силиката железа – фаялит, и в межзерновом составе стеклофазы. Его содержание достигает 36,2 %. По содержанию кремнезема исследуемые шлаки можно отнести к группе основных, кроме конвертерных шлаков ОАО «ММСК» и ППМ ОАО «УЭМ, они – к группе ультраосновных.

Глинозем. Шлаки характеризуются значительным количеством глинозема от 1,59 до 5,33%. Необходимо подчеркнуть, что в конвертерных шлаках содержание глинозема составляет 1,59 – 3,64 %, а в отвальных 3,08 – 5,33 %. Глинозем большей частью входит в состав алюмосиликатов, слагающих стеклофазу, реже, встречается как изоморфная примесь в составе феррита и магнетита.

Окись кальция и окись магния содержатся в шлаках в количестве 2,09 – 10,78 %, наблюдается увеличение их количества в отвальных шлаках (2,08 – 10,78 %) по сравнению с конвертерными (2,09 – 7,52 %). Окись кальция и окись магния входят в состав, главным образом, силикатных соединений стеклофазы.

Окись калия и окись натрия входят в состав стеклофазы.

Сера присутствует в шлаках в незначительном количестве (0,97 – 2,32 %), около половины серы приходится на сульфидную (0,43 – 2,26 %).

Железо образует железорудные минералы, значительная его часть связана с фаялитом, магнетитом и ферритами, и сравнительно небольшая - с сульфидами и стеклом. При этом следует отметить, что содержание железа в одних и тех же минералах бывает различным. В шлаках разных предприятий и технологических циклов общее содержание железа варьирует от 33,1 до 46,2 %.

Медь. Содержание меди в шлаках определяется этапом выведения шлака из технологического процесса, в отвальном шлаке оно составляет – 0,56 %, а в конвертерном – 2,0%. Интересно отметить, что преобладание меди в конвертерном шлаке над отвальным составляет в среднем в 4 раза. Медь встречается в металлическом виде, образует самостоятельные минералы – халькопирит, борнит, кубанит, халькозин, куприт и входит в структуру силикатов, сульфидов и оксидов в виде изоморфной примеси.

Цинк. Химический анализ проб отвального и оборотного (конвертерного)

медного шлака показал, что содержание цинка во всех исследуемых шлаках преобладает над содержанием меди почти в два раза, причем содержание цинка в конвертерном шлаке выше (3,74 – 5,69 %), чем в отвальном шлаке (2,42 – 3,16 %) почти в полтора раза. Главным цинксодержащим минералом является сфалерит.

Золото. Содержание золота колеблется от 0,1 до 1,47г/т.

Серебро встречается в количестве от 1,76г/т до 67,9 г/т с преобладанием в конвертерных шлаках.

Наибольший технологический интерес вызывает фазовый состав соединений меди. Результаты фазового рационального состава представлены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2- Рациональный фазовый состав соединений меди в шлаке

предприятие	Шлак	сульфидная медь		окисленная медь	сульфатная медь
		вторичная	первичная		
ППМ «УЭМ»	Конвертерный	72,73	11,24	16,01	0,02
	Отвальный	70,27	9,09	20,6	0,04
«СГ»	Конвертерный	70,4	2,08	27,50	0,02
	Отвальный	69,67	7,32	22,8	0,21
«КМ»	Конвертерный	30,10	54,83	15,03	0,04
	Отвальный	31,07	49,10	19,80	0,03
«СУМЗ»	Конвертерный	29,23	51,82	18,90	0,05
	Отвальный	28,15	50,70	21,10	0,04
«ММСК»	Конвер (бога-й)	32,65	26,55	40,77	0,03
	терный (бед-й)	34,10	15,58	50,28	0,04
	отвальный	42,06	23,55	33,64	0,75
«БМЗ»	отвальный	48,80	16,42	34,41	0,37

2.2.2 Минеральный состав

По результатам исследований установлено, что химический, минеральный состав конвертерных и отвальных шлаков одного предприятия близок (рисунок 2.1). Основными вмещающими фазами в исследуемом продукте являются фаялит $Fe_2[SiO_4]$ «пропитанный» вкрапленностью магнетита и ферритов. Сульфидные минеральные фазы представлены пиритом, пирротинном, халькопиритом, борнитом, кубанитом, халькозином и сфалеритом. Обнаружены также минеральные фазы оксидов Zn, Cu и металлического сплава.

халькозином и галенитом. Редко встречаются анилит и касситерит. Обнаружены также минеральные фазы оксидов Zn, Pb, Ni.

Отвальный шлак БМЗ имеет феррит –магнетит-сульфидную матрицу. Следует отметить, что сульфидная часть представлена пиритом.

Фаялит слагает основную массу шлака, его содержание достигает 26 - 31%. В шлаковой матрице он встречается в виде удлинено-лучистых кристаллов, тонкопрорастающих со стеклофазой, и более идиоморфных короткопризматических кристаллов с панидиоморфнозернистой структурой (рисунок 2.2). Утолщение индивидов происходит за счет слияния их между собой с формированием сплошных агрегатов. Следует отметить, что кристаллы фаялита в виде шестоватых параллельно ориентированных индивидов, с образованием фибролитовой структуры большей частью характерны для оборотных шлаков. А сноповидные выделения фибр фаялита и идиоморфные короткопризматические кристаллы чаще встречаются в конвертерных шлаках.

Установлено, что удлинено-лучистые кристаллы практически не содержат примесей, лишь незначительное количество цинка (1,05%). Для короткопризматических выделений характерны примеси кальцита (1,57 - 6,12%), цинка (3,67 - 6,19%), меди (0,05 - 0,53%), алюминия (0,16 - 1,5%), марганца (0,15 - 0,73%), калия (0,05 - 0,5%).

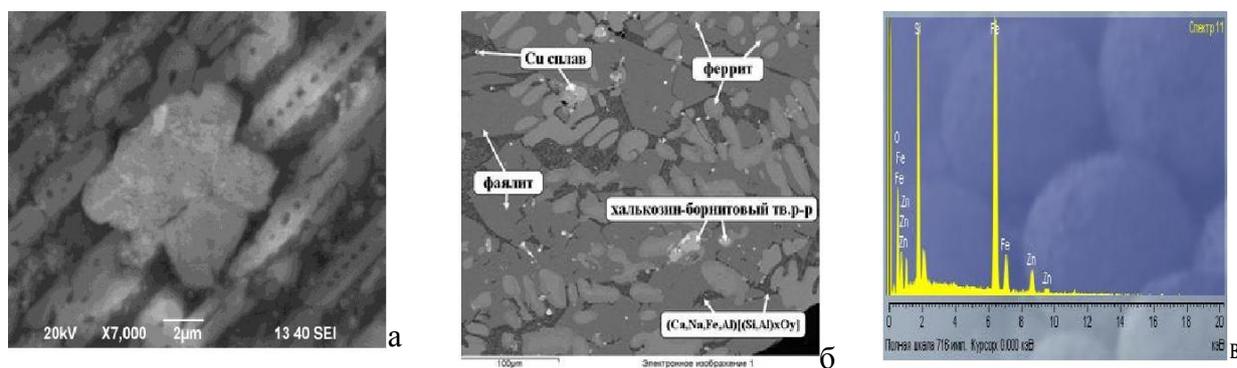


Рисунок 2.2- Удлинено-лучистые (а) и короткопризматические; (б) кристаллы фаялита. РЭМ; в) спектрограмма фаялита

Магнетит – второй по распространенности шлакообразующий минерал (8 - 35%), слагающий обильную вкрапленность в матрице шлака. По данным ло-

кального рентгеноспектрального анализа минерал характеризуется неустойчивым химическим составом, содержание кислорода меняется от 22,06 до 55,99 %, а железа от 43,1 до 76,59 % (таблица 2.3).

Часто отмечается наличие примесей, их содержание варьирует от 0,55 до 27,35 % (Al – 0,79 – 1,19 %; Si – 0,48 – 1,69 %; S – 0,55 – 8,39 %; Cu – 1,31 – 18,96 %; Zn – 0,4 – 1,37 %; Pb – 0,2%). Возможно, наличие примесей свидетельствует о присутствии стеклофазы внутри кристаллов. На поверхности зерен магнетита развивается тонкая пленка окисления толщиной <10 мкм, сложенная гематитом. В аншлифе наблюдаются две формы выделения минерала (рис. 2). В первой, образования магнетита выстраиваются в цепи, обозначающие ребра куба или тетраэдра.

Таблица 2.3-Химический состав магнетит по данным ЛРА

Предприятие	O	Al	Si	S	Fe	Cu	Zn	Pb
Конвертерный шлак «ММСК»	30,90			3,10	62,0	4,00		
	26,82			8,39	63,83	18,96		
Конвертерный шлак «СГ»	23,86			0,65	74,39			
Конвертерный шлак «СУМЗ»	21,06			2,38	61,42	11,13		
Отвальный шлак «ММСК»	34,72		0,76		63,21	1,31		
	39,29		1,67		57,67		1,37	
Конвертерный шлак «КМ»	55,99	0,90	0,94		42,17			
	51,89	1,19			46,92			
Отвальный шлак «КМ»	55,01	0,79	0,70		43,10		0,40	
Конвертерный шлак ППМ ОАО «УЭМ»	55,91	0,86	0,48		40,43			2,00
Отвальный шлак БМЗ	55,86		1,69		42,45			

Размер скелетных кристаллов достигает 150 мкм. Во второй, магнетит кристаллизуется в виде хорошо ограненных октаэдров изометричной формы, размером до 40 – 50 мкм. Нередко среди кристаллов и внутри них наблюдаются остатки не вытесненного стекла сульфиды.

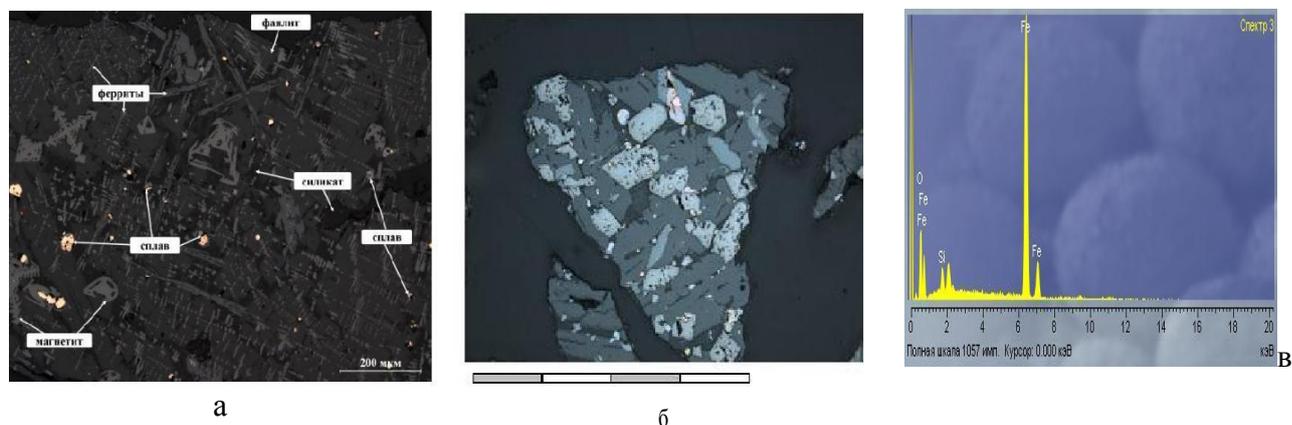
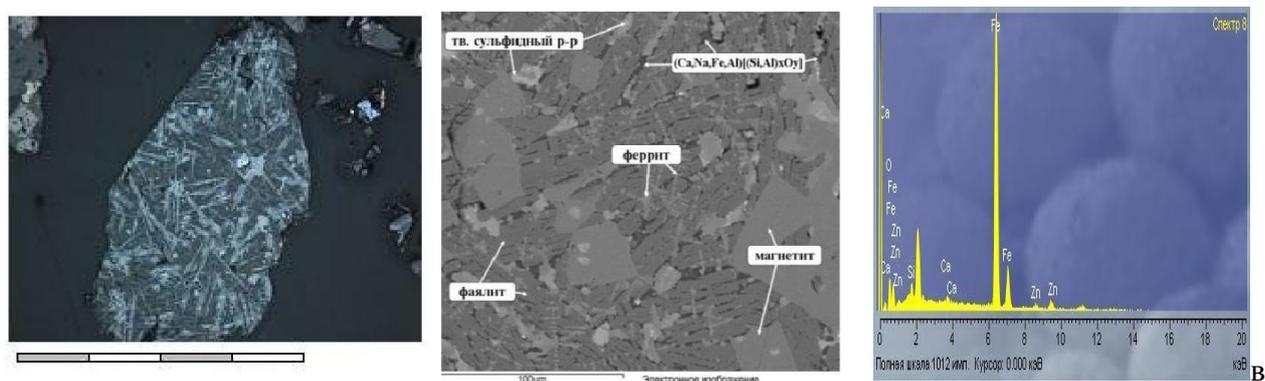


Рисунок 2.3- Морфологические особенности магнетита: а – скелетные кристаллы; б – идиоморфные выделения. Отраженный свет, николи параллельны ; в- спектрограмма магнетита

Ферриты в матрице шлака образуют дендритные формы, игольчатые и изометричные выделения в стеклофазе размером 10 – 60 мкм (рисунок 2.4).



а б Рисунок. 2.4- Игольчатые (а) и дендритные (б) образования феррита; в) спек-трограмма феррита

Результаты химического состава ферритов приведены в таблице 2.4 , отмечается повышенным содержанием Al – 0,79 - 1,17 %, Si – 5,12 – 16,55 %, Cu – 0,09 – 0,79 %, Zn – 0,77 – 1,9 %.

Таблица 2.4- Химический состав ферритов по данным ЛРА

Предприятие	O	Al	Si	Fe	Cu	Zn	Pb
Конвертерный шлак «ММСК»	56,32	0,79	4,0	37,11	0,53	1,25	
Отвальный шлак «ММСК»	44,04		16,55	37,69	0,09	1,90	
Конвертерный шлак «СУМЗ»	55,97	1,17	3,96	36,69	0,53	1,68	1,1
Конвертерный шлак «СГ»	58,0		11,62	28,13	0,79	1,46	
Конвертерный шлак «КМ»	49,36		13,42	36,45		0,77	
Конвертерный шлак ППМ «УЭМ»	37,12		25,67	34,6		2,61	

Пирит присутствует в значительном количестве в медном шлаке «ММСК» и «БМЗ», что связано с используемой на предприятии технологией плавления меди.

Формы нахождения пирита в шлаках «ММСК» разнообразны. Они представляют собой Fe-Cu-сульфидные сплавы в виде пиритовых точек, капелек, полосок, медь в пирите, пиритное кружево с вкраплениями сульфидной, металлической меди (рисунок 2.5-2.7). Содержание пирита составляет от 5 до 80 % в зависимости от стадии получения, технологии плавления шлака. Отличительной особенностью можно назвать наличие «пиритовых медьсодержащих глобул»(медистый пирит) (рисунок 2.5).

Таблица 2.5- Химический состав пирита по данным ЛРА

Предприятие	O	Si	S	Fe	Cu	Zn
Конвертерный шлак ММСК	10.76		44,71	54.37	9.16	2,1
Отвальный шлак ММСК	9.12	0.97	48.43	45.76	5.73	3,2
Отвальный шлак БМЗ	6.98	1.44	50,1	47,6	3.82	0,1

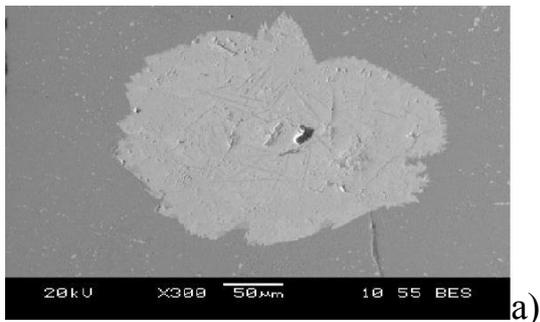


50мкм

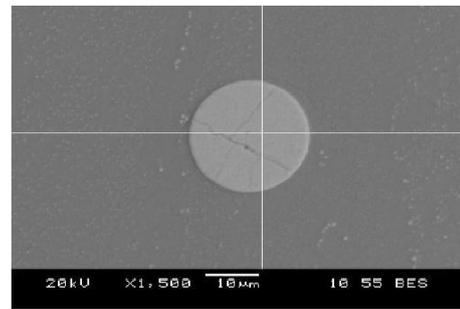
Рисунок 2.5-. Сложный сульфидный сросток- « пиритовая медьсодержащая глобула»: в центре пиритового зерна - королек металлической меди 3 мкм. Пиритовое зерно окаймлено магнетитовой «лентой»



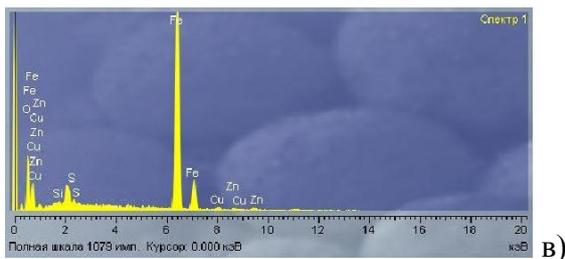
Рисунок 2.6- Сложный сросток пирита с включениями халькопирита, борнита, каймой магнетита, включениями ферритов, стекла и халькозина.



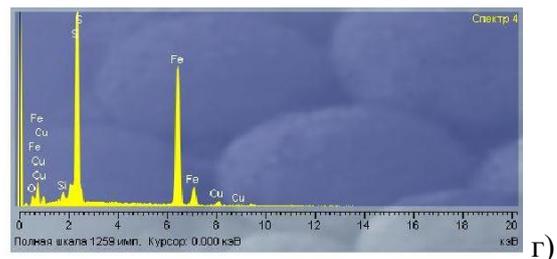
а)



б)



в)



г)

Рисунок 2.7- а) пиритовая медьсодержащая глобула с каймой магнетита б) пиритовая медьсодержащая глобула с кремнием; в-г) спектрограмма медьсодержащего пирита

Стеклофаза встречается во всем объеме шлака, оно выполняет интерстиции между выделениями фаялита, магнетита и ферритов, пирита. Форма стекла определяется контурами интерстиций, размер которых достигает 80 – 90 мкм.

Химический состав стекла идентичен составу алюмосиликатов вида $(Ca, Na, Fe, Al)[(Si, Al)_xO_y]$, $(Ca, Mg, Fe, Al)[(Si, Al)_xO_y]$ и отличается содержанием SiO_2 (до 51,7%) и Al_2O_3 (до 17,67%).

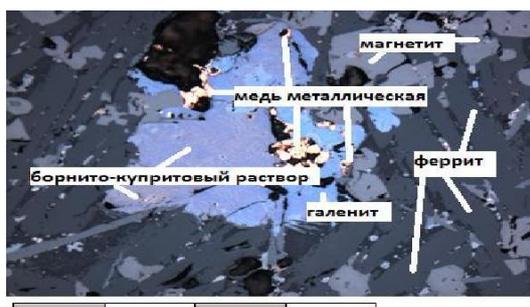
В работе ценные минералы меди и цинка, рассматриваются более подробно в свете перспектив их дальнейшего извлечения.

К медным минеральным фазам относятся – металлическая медь, халькопирит, борнит, кубанит, халькозин и куприт.

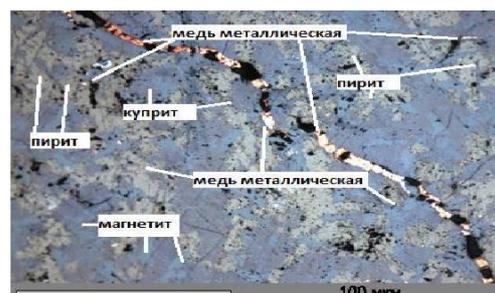
Металлическая медь в основном встречается в шлаках ММСК. Ее химический состав постоянный (таблица 2.6), наблюдаются примеси S - 0,79 - 1,23 %, Fe - 1,70 - 5,24 %, Ni - 0,76 %, Sb - 1,22 %.

Таблица 2.6-Химический состав металлической меди по данным ЛРА

Предприятие	S	Fe	Ni	Cu	Sb
Конвертерный шлак «ММСК»	1,23	1,75		97,02	
Отвальный шлак «ММСК»	0,79	1,70		97,51	
	1,12	5,24	0,76	91,66	1,22



100 мкм а



100 мкм б

Рисунок 2.8- Морфологические разновидности металлической меди: а – включения неправильной формы в борнит-купритовом растворе; б – выполнение полостей трещин в рудных образованиях. Отраженный свет, николи параллельны

Основными морфологическими разновидностями металлической меди являются корольки и аллотриоморфные выделения в виде включений и прожи-

лок, выполняющих полости трещин в рудных образованиях (рисунок 2.8). Размеры включений достигают 1 – 2 мкм, а мощность прожилок – 8 – 10 мкм.

Халькопирит наблюдается в шлаках ММСК; «КМ», «СГ». По данным химического состава, халькопирит отличается своей чистотой и содержит незначительные изоморфные примеси цинка до 2,9 % (таблица 2.7).

Таблица 2.7 -Химический состав халькопирита по данным ЛРА

Предприятие	S	Fe	Cu	Zn
Конвертерный шлак «ММСК»	41,17	25,83	33,0	-
Конвертерный шлак «СГ»	34,1	29,97	34,95	2,9
Конвертерный шлак «КМ»	39,73	33,86	24,93	1,48

Преобладающая форма выделений халькопирита – аллотриоморфная. Он образует включения в пирите размером до 32 мкм, борните – до 40 мкм. Халькопирит выполняет межзерновые промежутки и полости трещины (рисунок 2.9).

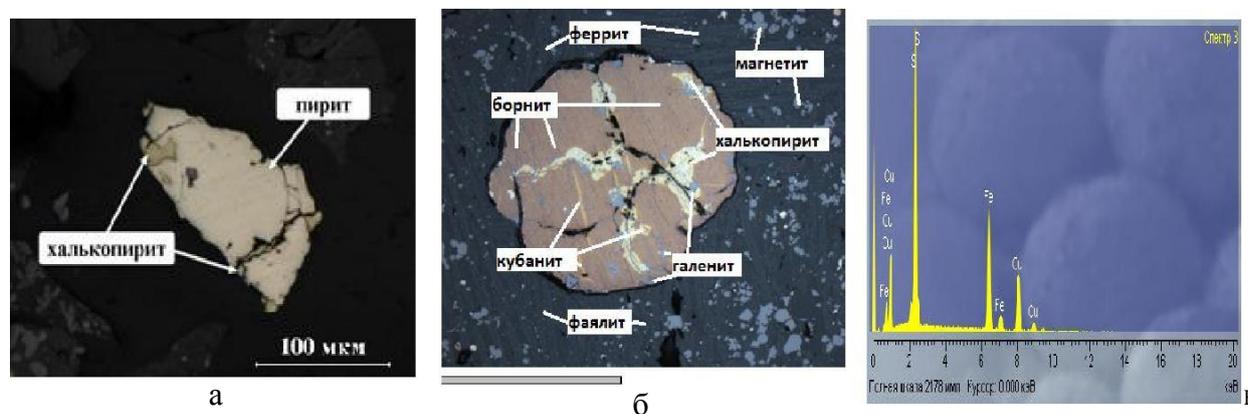


Рисунок 2.9- Аллотриоморфные выполнения халькопирита в шлаках: а – Медногорского медно-серного комбината; б - ЗАО «Карабаш-медь». Отраженный свет, николи параллельны ; в-спектрограмма халькопирита

Борнит является самым распространенным рудным минералом, он встречается в исследуемых шлаках всех предприятий Урала. В химический состав

борнита изоморфно входит цинк и кислород, их содержание достигает соответственно 1,7 % и 4,02 – 4,47 % (табл.2.8).

Таблица 2.8-Химический состав борнита по данным ЛРА

Предприятие	O	Si	S	Fe	Cu	Zn
Конвертерный шлак «ММСК»			37,74	14,03	48,23	
			37,85	10,87	51,28	
Отвальный шлак «ММСК»			22,37	16,03	61,60	
			26,57	19,76	53,66	
Конвертерный шлак «СУМЗ»	2,55		29,33	17,19	54,51	
	3,02		23,89	12,74	59,17	
Конвертерный шлак ОАО «СГ»	4,57		24,78	11,09	59,84	
Конвертерный шлак «КМ»			33,74	15,56	50,7	
	5,60	1,37	25,11	14,83	53,07	
Отвальный шлак ЗАО «КМ»			31,24	17,06	51,7	
Конвертерный шлак ППМ «УЭМ»			28,25	17,05	53,0	1,7

В шлаках борнит образует аллотриоморфные выделения (рисунок 2.11) в куприт-борнит-купритовых сростках размером до 20 мкм, борнит-ферритовых размером до 80 -90 мкм, изометричные или сферические скопления в халькозине (до 40 мкм). Границы четкие, ровные.

В скоплениях борнита наблюдается неравномерное распределение химических элементов - железа, меди и серы (рисунок 2.10).

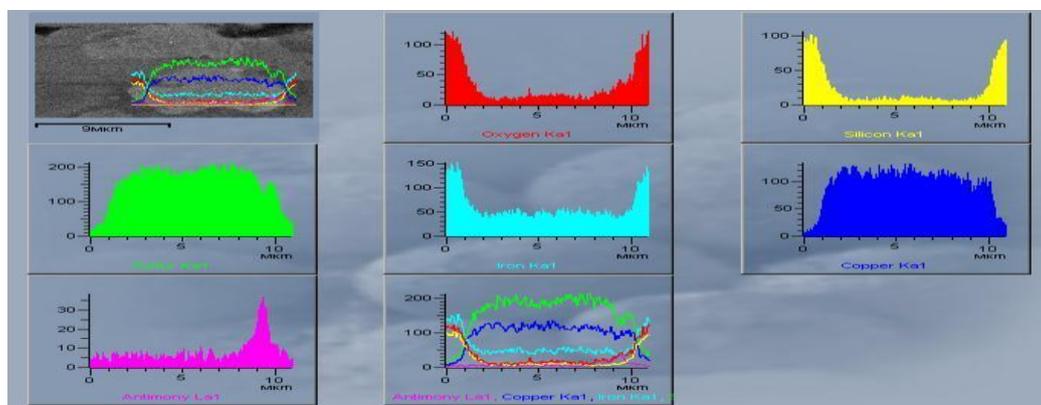
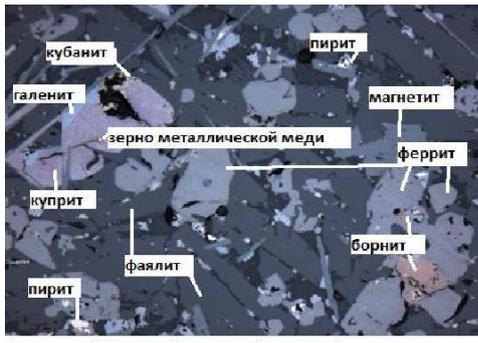


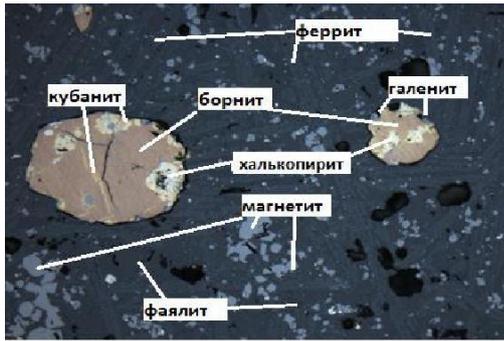
Рисунок 2.10-Карта химического состава борнита



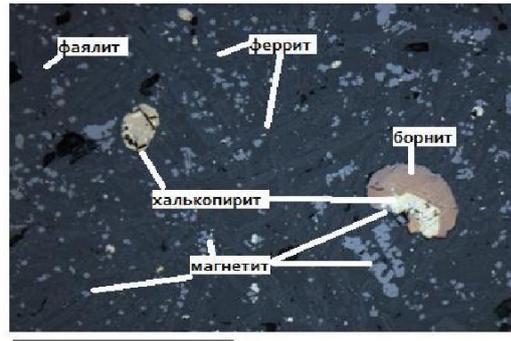
а 400



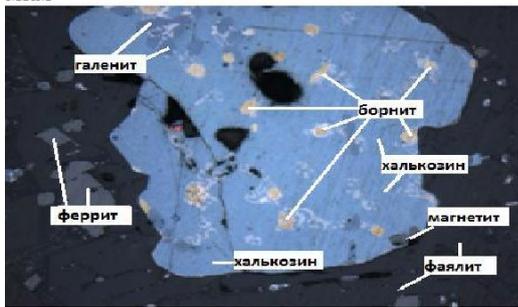
б 100



в 100



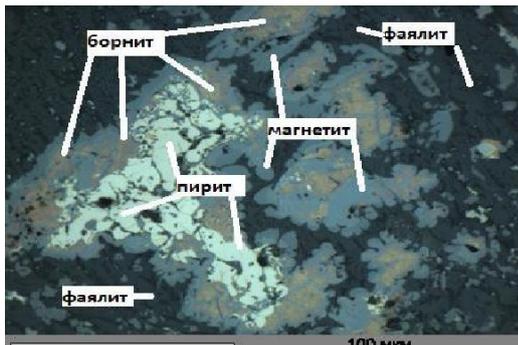
г



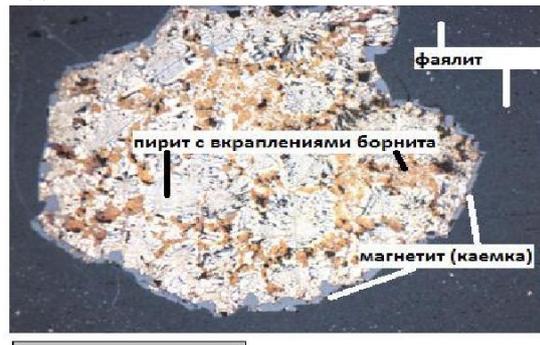
д 400



е



100 мкм



ж

100 мкм

з

Рисунок 2.11- Морфологические разновидности борнита: а – конвертерный шлак «ММСК»; б – отвальный шлак «ММСК»; в - конвертерный шлак ЗАО «КМ»; г - отвальный шлак ЗАО «КМ»; д - конвертерный шлак ППМ ОАО «УЭМ»; е - отвальный шлак ППМ ОАО «УЭМ»; ж-конвертерный шлак-ММСК , з - отвальный шлак БМЗ. Отраженный свет, николи параллельны

Кубанит встречается в виде мелких включений неправильной формы и выполняет полости трещин в халькопирит-борнитовых агрегатах. Химический состав кубанита постоянный, наблюдается примесь цинка (табл. 2.9).

Таблица 2.9-Химический состав кубанита по данным ЛРА

Предприятие	S	Fe	Cu	Zn
Конвертерный шлак ЗАО «КМ»	29,00	41,24	23,1	6,66
Отвальный шлак ЗАО «КМ»	28,00	41,69	26,7	3,61
Конвертерный шлак ОАО «СГ»	31,1	40,94	24,7	5,6

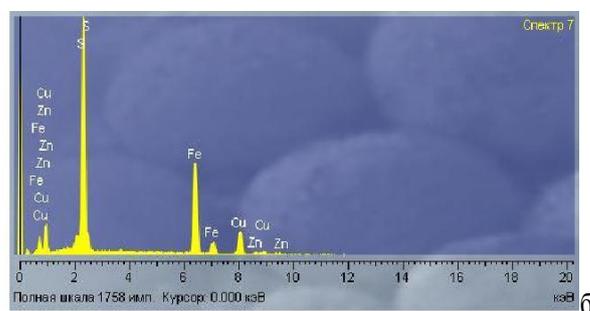
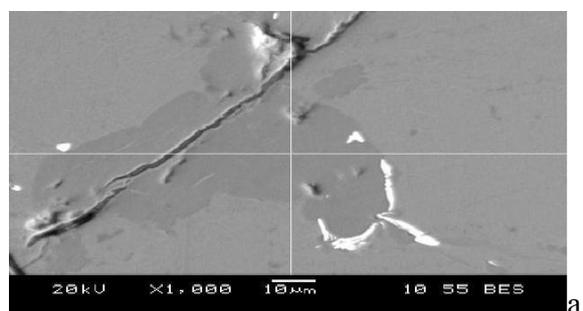


Рисунок 2.12 –а)включение кубанита в халькопирит-борнитовом агрегате;б) спектрограмма борнита

Халькозин в шкалах образует выделения изометричной формы с включениями борнита, галенита и магнетита (рисунок 2.13). На контакте с другими минералами границы образований халькозина четкие. Размер халькозина достигает 500 мкм. Часто по границам халькозина наблюдаются выделения неправильной формы галенита.

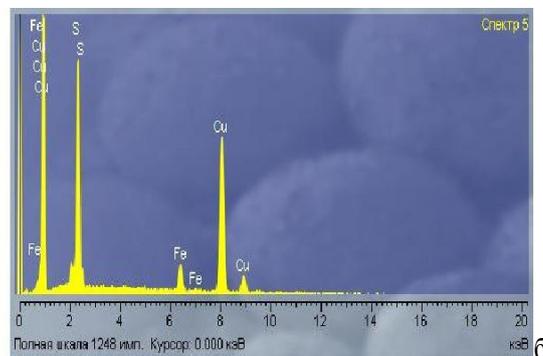
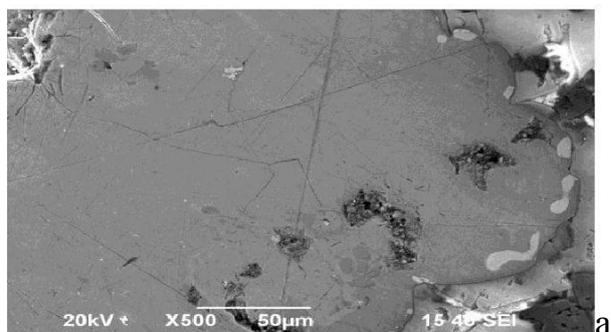


Рисунок 2.13- а)расположение галенита (белое) по краям выделений халькозина. РЭМ;б) спектрограмма халькозина

Химический состав халькозина постоянный, наблюдается постоянная изоморфная примесь железа (таблица 2.10)

Таблица 2.10 -Химический состав халькозинапо данным ЛРА

Предприятие	S	Fe	Cu
Конвертерный шлак ППМ «УЭМ»	35,66	5,23	59,11
	25,00	4,87	70,13
Отвальный шлакППМ «УЭМ»	20,47		79,53
Конвертерный шлак ОАО «СУМЗ»	34,39	4,23	61,38
	20,65	2,01	77,35
	24,28	5,06	70,66

Куприт встречается в шлаке вместе с металлической медью и борнитом (рисунок 2.8 б);2.10а)б)) в основном в шлаке ММСК, настылей на металлической меди. Самостоятельно образует выделения изометрической формы с примесями серы и железа. Химический состав постоянный.

Таблица 2.11- Химический состав куприта по данным ЛРА

Предприятие	S	O	Fe	Cu
Конвертерный шлак «ММСК»	1,2	20,15	3,23	78,6
	0,98	22,76	2,17	76,13
Отвальный шлак «ММСК»	1,07	21,98	1,09	74,51

К цинковым минеральным фазам можно отнести сфалерит и железо-медно-цинковые твердые растворы.

В химическом составе сфалерита(таблица2.12) часто присутствуют примеси железа, меди, реже – кислорода, кальция. Содержание железа достигает 27,32 %, такой сфалерит можно отнести к марматиту.

Таблица 2.12-Химический состав сфалерита по данным ЛРА

Предприятие	O	Ca	Si	S	Fe	Cu	Zn
Конвертерный шлак ММСК				47,95	18,68	2,53	30,84
Конвертерный шлак «КМ»			0,68	35,21	27,32	2,14	34,65
Конвертерный шлак «СГ»»	6,11	0,48	1,59	31,09	12,50		46,54
Конвертерный шлак ППМ «УЭМ»				32,75		4,81	62,44

2.2.3 Структурно-текстурные особенности медных шлаков

Микроструктура медных шлаков зависит от их химического состава. Для исследуемых шлаков основного состава характерны полнокристаллические структуры. Замечено, что с ростом содержания магнетита [21,23] и затем с появлением пирита структура от полнокристаллической (раскристаллизованной) переходит в скрытокристаллическую (нераскристаллизованную)

Кроме химического состава, на структуру шлаков оказывает влияние скорость их охлаждения[37,43,64,89,117]. При медленном охлаждении шлаковые расплавы дают полнокристаллические структуры, а при быстром застывании из них получают скрытокристаллические, нераскристаллизованные по типу твердых сплавов, стеклосодержащие и стекловатые структуры.

Исследуемые шлаки характеризуются пористой и трещиноватой макротекстурой. На микроуровне наблюдается вкрапленное и полосчатое (рисунок 2.14) строение с равномерным распределением сульфидной массы.

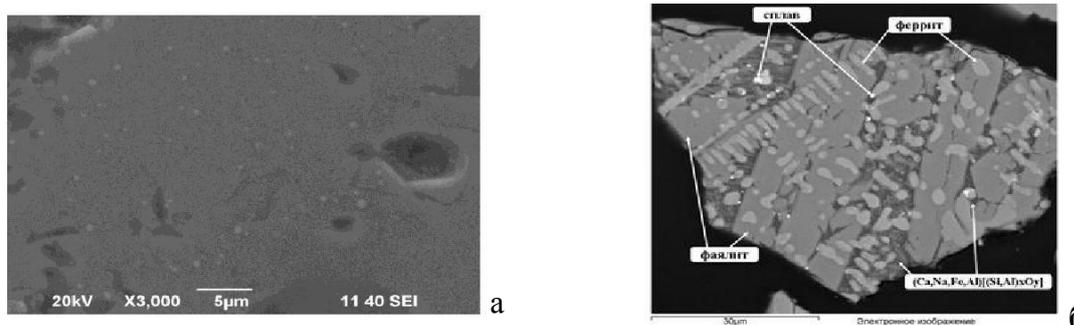


Рисунок 2.14- Микротекстура: а – вкрапленная, б – полосчатая. РЭМ

Макроструктура – афанитовая, состоящая из мелких кристаллических индивидов, что они не различимы под микроскопом (рисунок 2.15). Микроструктура – интерсертальная, микрографическая, микропорфировая (рисунок 2.16).

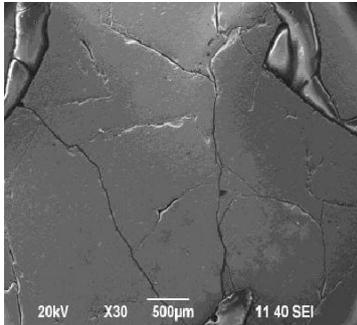


Рисунок 2.15- Афанитовая макро- структура. РЭМ

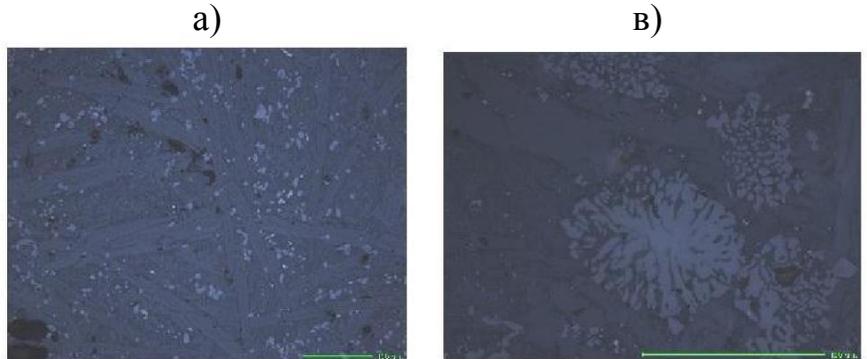
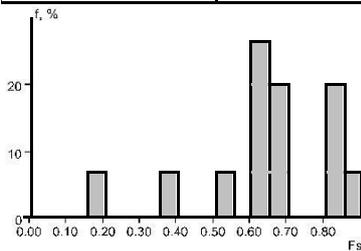
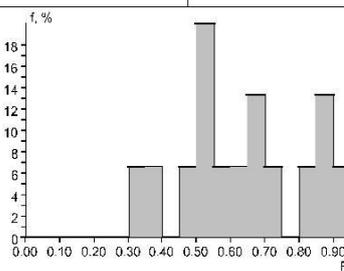


Рисунок 2.16-Микроструктура а)интерсертальная б)микрографическая .Отраженный свет, николи параллельны

Круглый фактор формы	
Число частиц	15
Минимальное значение	0.18
Максимальное значение	0.85
Среднее значение	0.63
СКО	0.19
Медиана	0.65
Размах	0.16



Фактор удлинения	
Число частиц	15
Минимальное значение	0.35
Максимальное значение	0.94
Среднее значение	0.64
СКО	0.18
Медиана	0.64
Размах	0.23



Фактор компактности	
Число частиц	15
Минимальное значение	0.05
Максимальное значение	0.65
Среднее значение	0.52
СКО	0.15
Медиана	0.58
Размах	0.13

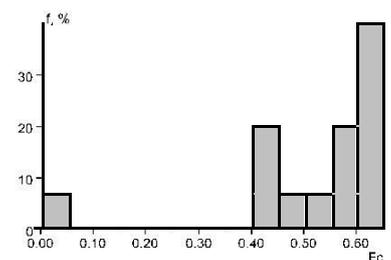


Рисунок 2.17-Оптико- геометрические параметры медьсодержащих агрегатов в конвертерном шлаке «ММСК»

Интерсертальная структура[97,135], характеризующаяся присутствием беспорядочно расположенных игольчатых и вытянутых кристаллов фаялита, образу-

ющие угловатые промежутки в которых расположены сульфиды и оксиды меди и цинка (рисунок 2.16).

Микрографическая микроструктура – прораствание минералов друг в друга с образованием неправильных округлых очертаний. Микропорфировая структура – выделение в более мелкой общей массе. [97,135]

Размер рудных минералов в шлаках варьирует в широких пределах от 8 до 500 мкм. Форма их выделений варьирует от овальной до изометричной (рисунок 2.17, таблица 2.13).

Таблица 2.13-Геометрические характеристики рудных зерен минералов

Предприятие	Размеры, мкм	Средний диаметр, мкм	Средняя площадь, мкм ²	Круглый фактор формы
Конвертерный шлак «ММСК»	8-10	3	17	0,63
Отвальный шлак «ММСК»	10-70	16	125	0,55
Конвертерный шлак «КМ»	до 400	100	435	0,8
Отвальный шлак «КМ»	до 50	30	125	0,75
Конвертерный АО «СУМЗ»	До 400	118	343	0,7
Отвальный АО «СУМЗ»	До 100	70	150	0,69
Конвертерный «СГ»	До 420	74	389	0,78
Конвертерный шлак ППМ «УЭМ»	до 500	120	600	0,7
Отвальный шлак ППМ О «УЭМ»	до 100	70	158	0,7
Отвальный шлак БМЗ	до 142	58	258	0,75

2.3 Изучение технологических особенности медных шлаков различных предприятий уральского региона и разработка их типизации

2.3.1 Анализ флотации шлаков

Современные технологии переработки медных шлаков должны базироваться на полной и достоверной информации о потенциальных рудоносных образованиях, к числу которого относятся шлаки. Такая информация может быть получена только комплексом современных минералого-аналитических методов

изучения медного шлака, которые включают в себя химический анализ, фазовый анализ, минералогический анализ, рентгеноструктурный анализ.

В зависимости от измельчаемости медного шлака и степени раскрытия агрегатов меди можно ожидать его флотационную активность/пассивность. Минералого-технологические исследования техногенного минерального сырья, направленные на изучение состава и свойств техногенных минералов, позволяют определить технологические показатели и необходимую степень подготовки шлаков к переработке их методом флотации

Обширный анализ априорной информации [4,6-9,11-14,17,19,37,38,41-46,49,58,62,64-67,117,119,120] о флотационной переработке медных шлаков позволил дать всестороннюю их характеристику по предприятиям уральского региона (таблица 1.2). Наиболее наглядно отражены основные технологические показатели переработки медного шлака в условиях промышленного производства. Для выявления особенностей медного шлака, влияющих на технологические показатели флотации, медные шлаки подразделены на три группы по обогатимости флотацией (таблица 2.13). Первая группа – извлечение меди более 80%, вторая 70-80%, третья менее 70%.

Анализ существующей практики, флотационной переработки шлаков (см. гл 1) показывает, что флотация проводится на оборотной щелочной воде по традиционным реагентным режимам и регламентам, близким к классической флотации медных руд. Результаты промышленной переработки позволяют сделать вывод о том, что шлаки могут быть как легко- так и труднофлотируемыми, а низкая эффективность флотации обычно объясняется степенью раскристаллизованности медной фазы шлака. До сегодняшнего дня остаются не утилизируемыми медные шлаки ММСК (г. Медногорск), КМ (г. Карабаш) (старый лежалый), ОАО «СГр» (г. Красноуральск), ОАО «БМЗ» (старый лежалый).

Для более глубокого понимания причин неэффективной переработки перечисленных выше шлаков, с целью выработки направлений решения проблемы их утилизации проведено изучение медных шлаков в сравнении с успешно перерабатываемыми разновидностями на основе группирования их характеристик по различным классификационным признакам, выбранным автором.

Флотационные свойства шлаков, как техногенных образований, в первую очередь, вероятно, обусловлены процессами, продуцирующими и кондиционирующими шлак, морфологическими и морфометрическими параметрами образующихся шлаковых фаз.

Исходя из этого положения, медные шлаки могут быть подразделены по следующим признакам:

- по используемому процессу: шахтная плавка, отражательная плавка, электроплавка, автогенная плавка, во вращающихся конвертерах, плавка в жидкой ванне;
- по стадии получения: на отвальный (печной), оборотный шлак (конвертерный);
- по способу охлаждения: на медленно охлажденный, быстро охлажденный, принудительно охлажденный (гранулированный) шлак.

Важным с точки зрения технологических особенностей шлака является подразделение его по следующим признакам:

- по форме нахождения: твердый литой, твердый гранулированный, расплавленный(жидкий);
- по содержанию меди: бедный отвальный 0,3-0,5% , богатый отвальный 0,6-1,0%, бедный оборотный 1,3-2,5% , богатый оборотный 3,0-6,5% ;
- по структуре: раскристаллизованный (крупнокристаллический, мелкокристаллический), нераскристаллизованный;
- по срокам хранения: свежий, лежалый, старый лежалый (старогодний).

Обширный анализ априорной информации о переработке медных шлаков по предприятиям уральского региона [1,9,10,14,17,19,30,34,41,46,49,73] позволил дать их комплексную характеристику, представленную в таблице 2.14, где наиболее наглядно отражены основные технологические показатели переработки медного шлака в условиях промышленного производства. На основании классификации медных шлаков нами проведена оценка и сформирована комплексная характеристика медных шлаков уральского региона, которая представлена в таблице 2.15.

Таблица 2.14 - Группы медных шлаков уральского региона по флотуемости[88].

Шлак	Медный				
	Медленное		Быстрое		
Охлаждение	Медленное		Быстрое		
Группа	1	2	3		
Подгруппа			А-раскristализованный		Б-нераскristализованный
Форма нахождения	Твердый литой	Твердый литой	Твердый литой	Твердый литой	Гранулированный
Флотуемость	Флотуемый	Флотуемый	Флотуемый	Флотуемый	Нефлотуемый
Предприятие, где выплавляют шлак	ППМ ОАО «Уралэлектро-медь» г. Кировград ОАО «Святогор» г. Красноуральск ЗАО «Карабашмедь» г. Карабаш ОАО «СУМЗ» г. Ревда	ППМ ОАО «Уралэлектромедь» г. Кировград ЗАО «Карабашмедь» (новые отвалы) ОАО «СУМЗ» г. Ревда	ОАО «Медногорский медно-серный комбинат»	ОАО «Медногорский медно-серный комбинат»	ОАО «Святогор» г. Красноуральск ЗАО «Карабашмедь» (старые отвалы) «Баймакский медеплавильный завод» (старые отвалы)
Предприятие, где флотуруют шлак	ППМ ОАО «Уралэлектро-медь» г. Кировград (по настоящее время) ОАО «Святогор» г. Красноуральск ЗАО (по настоящее время) ЗАО «Карабашмедь» г. Карабаш (по настоящее время) ОАО «СУМЗ» г. Ревда (по настоящее время)	ППМ ОАО «Уралэлектромедь» г. Кировград (по настоящее время) ОАО «Святогор» г. Красноуральск ЗАО (по настоящее время) ЗАО «Карабашмедь» г. Карабаш (по настоящее время) ОАО «СУМЗ» г. Ревда (по настоящее время)	Обогатительная фабрика ОАО «Бурибайский ГОК» 2004-2005 года Обогатительная фабрика Сибайского филиала ОАО «Учалинский ГОК» в течении 2010-2011 года	Обогатительная фабрика Сибайского филиала ОАО «Учалинский ГОК» в течение 2011 года	Нет данных
Показатели промышленной флотации	Извлечение меди 80-90%	Извлечение меди 70%	Извлечение меди 60-69%	Извлечение меди 40-45%	Извлечение меди 10%
По флотации	легкообогатимый	среднеобогатимый	труднообогатимый		

Для выявления особенностей медного шлака, влияющих на технологические показатели, медные шлаки подразделены на три группы по обогатимости флотацией. Первая группа легкообогатимые – более 80%, вторая группа среднеобогатимые – извлечение от 70 до 80%, третья группа труднообогатимые – извлечение менее 70%.

Таблица 2.15 - Комплексная характеристика медных шлаков уральского региона

Показатели	Медный шлак				
	1	2	3		
Группа	Легко	Средне	Трудно		
Категория обогатимости флотацией	Легко	Средне	Трудно		
Извлечение в группе	более 80%	Более 70%	Менее 70%.		
Вид шлака	оборотный	<i>оборотный</i>	оборотный	<i>отвальный</i>	<i>отвальный</i>
Форма нахождения	ТЛ	ТЛ	ТЛ	ТЛ	Г
Извлечение меди флотацией	80-90%	70-80%	60-69%	45-60%	до 10%*
Среда флотации	Оборотные воды ОФ				н/д
	рН 8-10	рН 7-9	рН 10-12	рН10-12	рН10
Охлаждение	медленное		быстрое		быстрое принудительное
Подгруппа	А		Б		В

*данные лабораторного эксперимента

По имеющимся данным определено, что наиболее труднообогатимым методом флотации медным шлаков с низкими показателями извлечения меди является шлак ММСК (отвальный и оборотный). Для определения причин низких показателей шлака ММСК проведено сравнительное его изучение с медными шлаками других предприятий уральского региона, полученными по подобной технологической цепочке, на подобном технологическом оборудовании, но имеющими более высокие показатели по извлечению меди. Для сравнения выбраны медный шлак «КМ» г. Карабаш, медный шлак ППМ «УЭМ» г. Кировград, медный шлак «БМЗ» г.Баймак.

Для обоснования рациональной технологии извлечения меди и драгметаллов до уровня неизбежных технологических потерь из труднофлотируемого шлака ОАО «ММСК» провели изучение особенностей вещественного состава медных шлаков, влияющих на их флотационные свойства.

Таблица 2.16 Типизация медных шлаков уральского региона

Тип шлака по составу матрицы	Фаялит-ферритовый		Фаялит-феррито-магнетитовый		Фаялит-магнетито-пиритовый		
	Значения классификационных признаков	Фаялит более 25% Феррит более 25%; Магнетит менее 15% ; Пирит отсутствует		Фаялит более 25% Феррит более 25% Магнетит более 15% ; Пирит отсутствует		Фаялит более 25% Феррит более 25%; Магнетит более 15% ; Пирит присутствует	
Металлургическое предприятие	ППМ ОАО «Уралэлектромедь»		ЗАО «Карабашмедь»		«Баймакский медеплавильный завод»	ОАО «Медногорский медно-серный комбинат»	
Медный шлак	Конвертерный (оборотный)	Конвертерный (оборотный)	Конвертерный (оборотный)	Отвальный	Отвальный	Конвертерный (оборотный)	Отвальный
Содержание меди, %	4,0	2,24	2,24	0,45	0,31	2,0	0,56
Структура шлаковой массы	полнокристаллическая однородная	полнокристаллическая равномерная,	полнокристаллическая равномерная,	полнокристаллическая равномерная,	скрытокристаллическая	от скрытокристаллической до мелкозернистой неравновесной кристаллизации	сферолитовая мелкозернистая неравновесной кристаллизации
Текстура	пористая	пористая	пористая	Пористая	пористая или такситовая.	пористая или такситовая.	такситовая
Размерность медных минеральных зерен, мкм	до 500	до 400	до 400	до 50	10	8-10	от 10 до 70
Средний диаметр медных минеральных зерен, мкм	120	100	100	30	3	3	6
Средняя площадь медных минеральных зерен, мкм ² .	600	435	435	125	258	17	125
Круглый фактор формы медных минеральных зерен	0,7	0,8	0,8	0,75	0,75	0,55	0,55

Продолжение таблицы 2.16 -Типизация медных шлаков уральского региона

Тип шлака по составу матрицы	Фаялит-ферритовый		Фаялит-феррито-магнетитовый		Фаялит- магнетито-пиритовый		
	Конвертерный (оборотный)	Конвертерный (оборотный)	Конвертерный (оборотный)	Отвальный	Отвальный	Конвертерный (оборотный)	отвальный
Основной состав шлака	Фаялит 37% Феррит 31% Стекло 11% магнетит 8% Сульфиды: 7 %	Фаялит 38% Стекло 6% Магнетит 14% Феррит 38% Сульфиды 2 %.	Фаялит 36% Стекло 6% Магнетит 19% Феррит 35% Сульфиды 2 %.	Фаялит 32% Стекло 19% Магнетит 22% Феррит 25% Сульфиды 1%.	Фаялит 38% магнетит 24% Феррит 10 % Стекло 5% Сульфиды: 22%	Фаялит 36% Стекло 27% Магнетит 31% Феррит 9% Сульфиды :6%.	Фаялит 36% Стекло 36% Магнетит 17% Феррит 8% Сульфиды: 3%.
Медь металлическая	Единичные зерна	Единичные зерна	Единичные зерна	Не обнаружена	Не обнаружена	Разноразмерные включения металлической меди в сульфидных растворах пирита, сфалерита	Единичные зерна
Распространенность агрегатов меди в пространстве шлаковой массы	Равномерное преобладание крупных зерен		Равномерное – преобладание крупных зерен		Равномерное . – преобладание мелких зерен	Неравномерно. преобладание мелких зерен.	Неравномерное . преобладание мелких зерен
Основной состав сульфидной фазы	Халькозин, борнит, сфалерит, полиметаллический сульфидный раствор		Борнит, халькопирит, кубанит, галенит		Пирит, пирротин, халькопирит, борнит, сфалерит, полиметаллический сульфидный раствор		

В зависимости от техногенных минералов, слагающих матричную основу, медные шлаки сгруппированы по трем типам (таблица 2.15): фаялит-ферритовый, фаялит-феррито-магнетитовый, фаялит - магнетито-пиритовый.

Анализ типизации шлаков показал, что легкообогатимый по меди шлак относится к типу с фаялит – ферритовой матрицей, полнокристаллической однотонной структурой с преобладанием медных минеральных зерен, размерностью до 500 мкм с круглым фактором формы до 0,85 не имеющим в составе сульфидов железа, с преобладанием силикатов и оксидов железа. Среднеобогатимый по меди шлак относится к типу с фаялит-феррито-магнетитовой матрицей с полнокристаллической равномерной структурой, преобладанием медных минеральных зерен, размерностью до 400 мкм с круглым фактором формы до 0,8, не имеющим в составе сульфидов железа, с преобладанием силикатов железа и оксидов железа, представленных ферритом и магнетитом. Труднообогатимый шлак относится к типу с фаялит-магнетито – пиритовой матрицей, с мелкозернистой неравновесной вплоть до скрытокристаллической структурой, преобладанием медных минеральных зерен, размерностью от 10 до 70 мкм с круглым фактором формы до 0,55, имеющим в составе кроме силикатов и оксидов железа еще и сульфиды железа, с преобладанием силикатов железа и оксидов железа, представленных ферритом и магнетитом, и в основной своей массе представлен лежалым шлаком, который при переработке по классической технологии флотации медного сырья показывает самое низкое извлечение меди. Увеличение доли магнетита в шлаке приводит к образованию сложных скрытокристаллических структур и соответствует снижению степени обогатимости.

2.3.2 Измельчаемость, раскрываемость и пределы обогатимости медных шлаков методом пенной флотации

Установлено, что медные шлаки измельчаются хуже, чем эталонная медная колчеданная руда месторождения «Новый Сибай».

Коэффициент измельчаемости шлаков составляет : «УЭМ» $K_{из}$ 0,91-0,92, «КМ» $K_{из}$ = 0,82-0,8, «ММСК» $K_{из}$ =0,8-0,82,» «СГ» $K_{из}$ =0,8-0,79, «БМЗ» $K_{из}$ =0,68, «СУМЗ» 0,85-0,88.

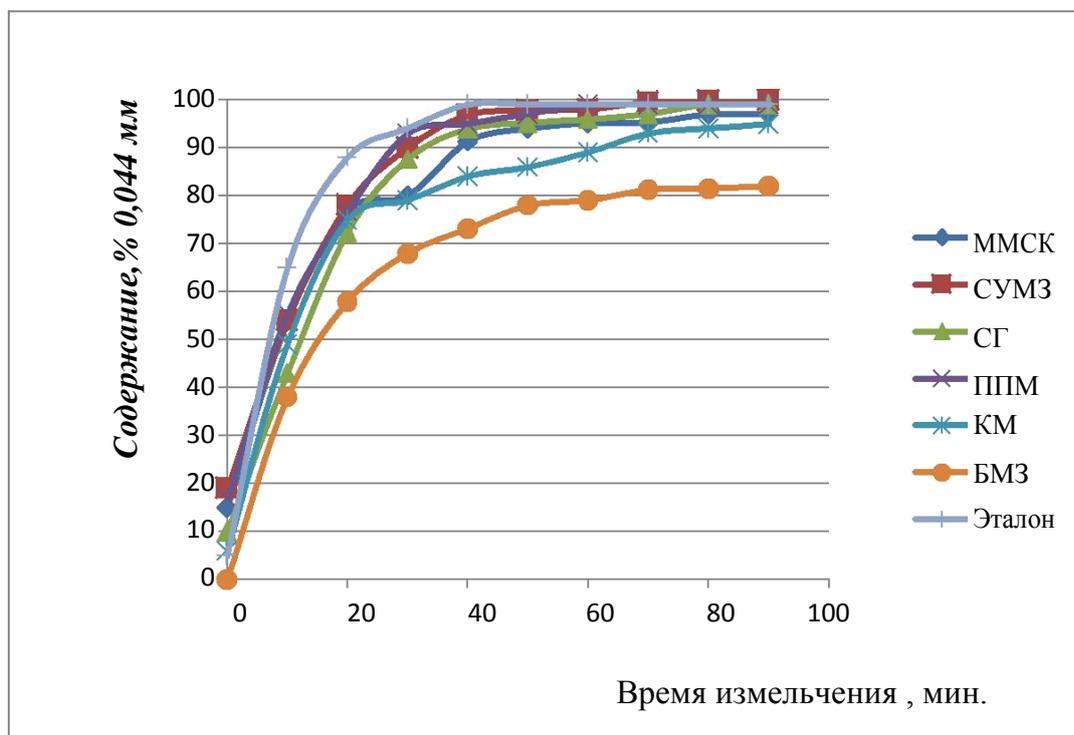


Рисунок 2.18 -Сравнительная измельчаемость медных шлаков по предприятиям

В ходе эксперимента(рисунок 2.18-2.19) определено, что медные шлаки второго и третьего типа измельчаются значительно хуже медных шлаков первого типа.

Самым трудноизмельчаемым является шлак БМЗ

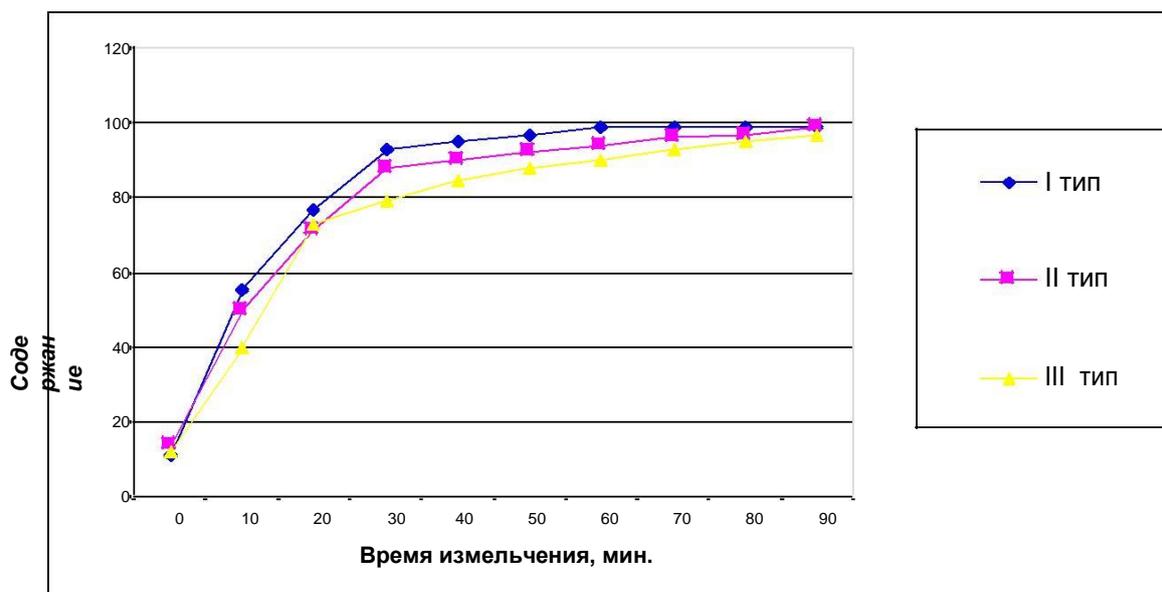


Рисунок 2.19 - Сравнительная измельчаемость медных шлаков по типам

В процессе измельчения основным фактором является раскрытие сростков, в частности агрегатов меди. Раскрытие агрегатов меди в каждом классе крупности определялось микроскопическим анализом. В ходе эксперимента определено, что максимальное раскрытие агрегатов меди во всех изучаемых шлаках наблюдается при содержании класса минус 0,010 мм -100%, что технологически труднодостижимо. При помоле шлаков до содержания класса минус 0,044мм 100% происходит частичное раскрытие агрегатов меди. График результатов раскрытия агрегатов меди при измельчении образцов шлака до содержания класса ми

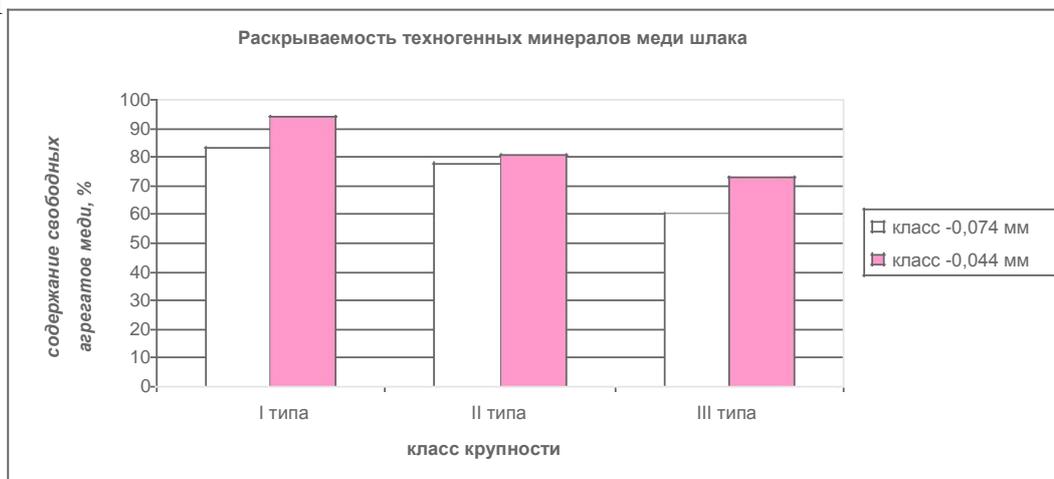


Рисунок 2.20- Сравнительная усредненная раскрываемость техногенных минералов меди по типам

Микроскопический анализ раскрытия техногенных (таблица 2.17-2.18) минералов при измельчении шлаков до 100% класса крупности минус 0,044 мм выявил, что фаялит раскрыт в пробе шлака первого типа на 86,7%, второго типа на 85,9%, третьего типа на 73,6%, причем 42-53% приходится на класс крупности менее 10 мкм. Сростки фаялита с ферритом в пробе шлака первого типа составляют 41%, второго типа 33%, третьего типа 20%, с магнетитом соответственно 3%, 23% и 40%. Характерные сростки магнетита с фаялитом. Сростки магнетита рассредоточены по всем классам крупности измельченных шлаков, большая доля сростков приходится на класс крупности 10-40 мкм. Максимально раскрыт борнит в шлаке первого типа на 93%, второго типа на 80%, третьего типа на 72,5%. На класс менее 10 мкм приходится 47,7-55,0% свободных зерен.

Таблица 2.17 – Минералогический анализ шлака третьего типа от класса минус 3 мм

Наименование продукта	Минералы	Содержание мет. меди <small>доля от общего количества металлов, %</small>	Свободные медные минералы, %					Медные минералы внутри сульфидной матрицы, %					Медные минералы на краю сростка, %					Содержание меди, %	Форма зерен медных минералов
			до 10 мкм (вкл.)	от 10-20 мкм (вкл.)	от 20-40 мкм (вкл.)	от 40-70 мкм (вкл.)	Свыше 70 мкм	до 10 мкм (вкл.)	от 10-20 мкм (вкл.)	от 20-40 мкм (вкл.)	от 40-70 мкм (вкл.)	свыше 70 мкм	до 10 мкм (вкл.)	от 10-20 мкм (вкл.)	от 20-40 мкм (вкл.)	от 40-70 мкм (вкл.)	свыше 70 мкм		
Шлак третьего типа	Cu метал.	1,8	-	6,7	-	-	-	1,6	1,5	-	7,6	79,6	0,3	-	2,7	-	-	2,0	Неправильная, вытянутая
	Сумма Cu минералов	100	-	2,1	2,6	0,7	64,7	3,4	6,5	8,3	5,9	1,3	0,1	0,2	0,7	0,7	2,8		
	Сумма	100	70,1					25,4					4,5						

Таблица 2.18 – Результаты минералогического анализа шлака по классам крупности от класса

Наименование пробы	Содержание металлической меди (доля от общего количества медных минералов), %	Распределение медных минералов, %					Содержание медных минералов более 40 мкм, %	Содержание медных минералов менее 20 мкм, %	Содержание меди, %
		до 10 мкм (вкл.)	от 10-20 мкм (вкл.)	от 20-40 мкм (вкл.)	от 40-70 мкм (вкл.)	свыше 70 мкм			
Шлак третьего типа	1,8	1,9	1,6	9,5	7,5	79,5	80,1	10,3	2,0
	100,0	3,5	6,8	9,6	7,3	72,8			
	1,8	0,03	0,03	0,17	0,13	1,44	-	-	-
	98,2	3,47	6,77	9,43	7,17	71,36			

Борнит в сростках отмечается с фаялитом – 10,0%, магнетитом -8,0%, халькозином и ковеллином -4,9%. Как свободные зерна, так и сростки борнита распределены во всех классах крупности. Основная часть сростков приходится на класс крупности 10-40 мкм. Халькозин и ковеллин раскрываются хуже. В шлаке первого типа халькозин на 79%, ковеллин на 78%, второго типа халькозин на 74%, ковеллин на 73%, третьего типа на 65% и 69%. Большая доля свободных зерен 47,4% относится к классу крупности 10-20 мкм. В шлаке третьего типа 25% сростков халькопирита с пиритом в классе минус 10 мкм. Сфалерит в продукте находится в сростках и сплавах, в свободном виде на 10,5%.

Таким образом, при содержании класса крупности менее 100 мкм -44,4% борнит в медных шлаках характеризуется высокой степенью раскрытия. Зерна халькозина и ковеллина раскрываются позже. Последним по раскрытию идет халькопирит.

Известно, что чем выше селективность раскрытия, тем выше показатели флотационного обогащения шлака. В ходе нашего эксперимента при оптико-геометрическом анализе выявлено, степень раскрытия минеральной медной фазы шлака снижается в следующем порядке: медный шлак первого типа, медный шлак второго типа, медный шлак третьего типа.

Медный шлак первого типа ППМ «УЭМ» готовят к флотационному обогащению. Подготовка заключается в постепенном, послойном медленном охлаждении расплавленного шлака с целью роста более крупных кристаллов меди. Все остальные исследуемые шлаки к флотации не готовили.

Ввиду своей скрытокристаллической и мелкозернистой структуры наиболее трудно даже при помоле 100 % класса менее 0,044 мм раскрывается шлак третьего типа (таблица 2.17-2.18). Раскрытие техногенных минералов меди составляет в среднем 73%. Оставшая часть представлена сложными сростками (рисунки 2.21-2.22). Таким образом, при измельчении шлака третьего типа до 100% класса минус 0,044 мм получение селективного медного концентрата с высоким содержанием меди будет невозможно. Поэтому, наиболее рационально получать рентабельный медный продукт с максимально возможным извлечением меди.

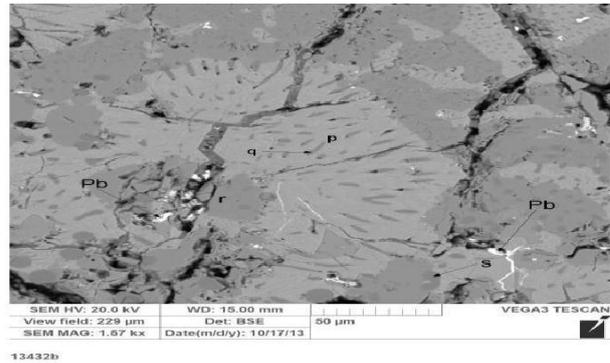
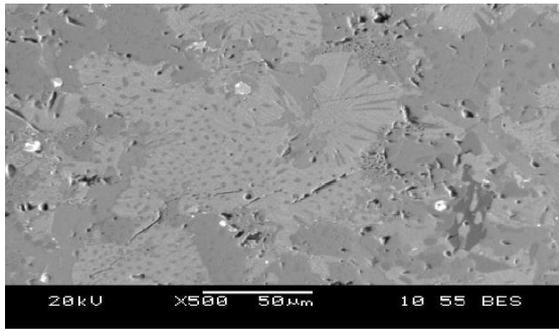


Рисунок. 2.21 - Фаялит-магнетито-пиритовый тип медного шлака (темная часть – пирит медьсодержащий, светлая – сульфид меди, в котором точки, брызги, кружева пирита)

Рисунок.2.22 - Увеличение в 1570раз, ширина поля снимка 229мкм. р – сульфид меди – борнит, q,s– оксид железа магнетит, r – сульфид железа-пирит.

Результаты флотации шлаков с применением традиционного реагентного режима, принятого на уральских фабриках показали, что действительно наиболее высокие показатели по извлечению меди достигаются при флотации шлака первого типа (рисунок 2.23). Извлечение меди из шлака второго типа ниже и наименьшие показатели по извлечению достигнуты при флотации шлака третьего типа. Полученные данные подтверждают результаты минералогического анализа.

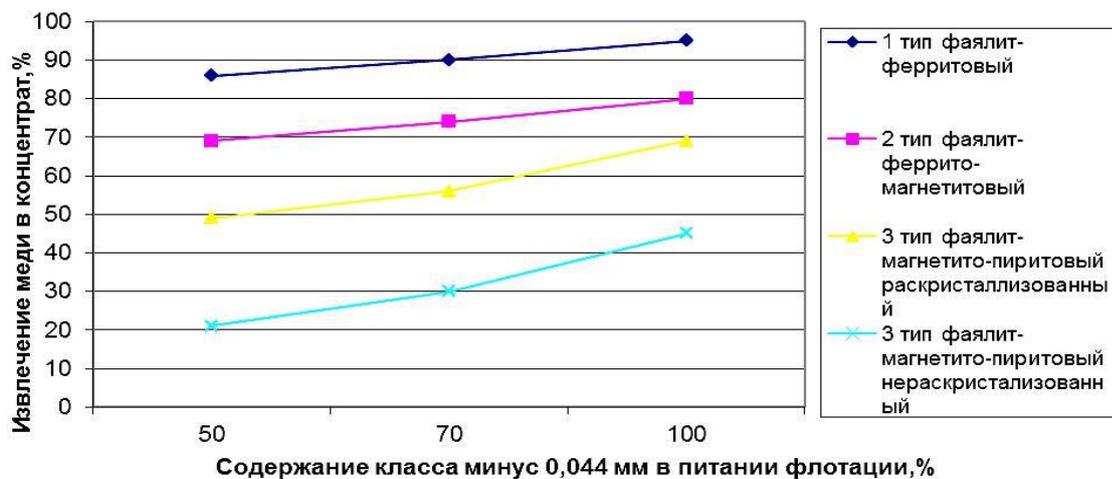


Рисунок 2.23- Флотируемость шлаков по типам матрицы

2.3.3 Влияние структурных различий медных шлаков на выбор схемы

Ориентируясь на полученные данные минералогического анализа, по морфометрическим параметрам агрегатов меди во всех типах шлака образцах шлака определена возможность (таблица.2.19) применения стадийного измельчения с выводом из измельчительного процесса готового к флотации класса крупности медного шлака, выделение медных «головок».

Таблица 2.19- Структурный элемент раскрытия агрегатов меди шлаков

Предприятие	D_{max} , мкм	$D_{средн}$, мкм	Возможность применения стадийности схем обогащения
Шлак первого типа	500	120	Необходима. Выведение <i>межцикловой Си «головки»</i> при помоле - 100% класса -125 мкм. Введение доизмельчения промпродуктов до содержания класса 10 мкм 100%
Шлак второго типа	400	70	Необходима. Выведение <i>межцикловой Си «головки»</i> при помоле – 100% класса -125мкм. Введение доизмельчения промпродуктов до содержания класса 10 мкм 100%
Шлак третьего типа $\alpha_{меди} = 2,0 \%$	10	3	Невозможна. Необходимое измельчение при содержании класса 10 мкм 100% с начала процесса
$\alpha_{меди} = 0,5 \%$	70	16	Невозможна. Необходимое измельчение при содержании класса 44 мкм 100% с начала процесса
$\alpha_{меди} = 0,31 \%$	142	50	Химико-металлургическими методами

Скрытокристаллическая структура медного шлака фаялит-магнетитопиритового типа не позволит получать концентрированные по меди продукты при стадийной схеме измельчения. Оптимальным можно считать измельчение шлака данного типа до содержания класса минус 0,010-0,044 мм 100% с начала флотационного процесса.

2.4 Выводы

- 1) Медные шлаки разных предприятий имеют типичный вещественный состав с преобладанием характерных для технологии плавления меди и стадии выведения шлака из процесса фаз.
- 2) В результате анализа априорной информации определены диапазоны флотационного извлечения меди из разных шлаков, в соответствии с которыми шлаки могут быть подразделены на легкообогатимые - извлечение меди более 80%; среднеобогатимые - извлечение меди 70-80% труднообогатимые - извлечение менее 70% .
- 3) В зависимости от техногенных минералов, преобладающих в матричной основе, медные шлаки разделены на три типа: фаялит-ферритовый, фаялит-феррито-магнетитовый, фаялит - магнетито-пиритовый.
- 4) Сопоставлением флотационных характеристик шлака с его морфологическими и морфометрическими параметрами выявили, что легкообогатимый флотацией по меди шлак является шлаком с фаялит – ферритовой матрицей, полнокристаллической однотонной структурой с преобладанием медных минеральных зерен, размерностью до 500 мкм с круглым фактором формы до 0,85, не имеющим в составе сульфидов железа, с преобладанием силикатов и оксидов железа в форме фаялита и ферритов. Среднеобогатимый с фаялит-феррито-магнетитовой матрицей с полнокристаллической равномерной структурой, преобладанием медных минеральных зерен, размерностью до 300-400 мкм с круглым фактором формы до 0,8, не имеющим в составе сульфидов железа, с преобладанием силикатов и оксидов железа, представленных фаялитом, ферритом и магнетитом. Труднообогатимый с фаялит-магнетито – пиритовой матрицей, с мелкозернистой неравновесной вплоть до скрытокристаллической структурой , преобладанием медных минеральных зерен, размерностью от 10 до 70 мкм с круглым фактором формы до 0,55, имеющим в составе кроме силикатов и оксидов железа состоящих из фаялита, ферритов и магнетита, еще и сульфиды железа(пирит), и в

основной своей массе представлен лежалым шлаком, в котором преобладает окисленная форма меди, и при переработке по классической технологии флотации медного сырья показывает самое низкое извлечение меди.

- 5) Определено, что характерной особенностью труднообогащаемого фаялит-магнетито-пиритового шлака является сложный вещественный состав с преобладанием окисленных форм меди, наличие сложных сростков по типу твердых растворов соединений меди и железа и «пиритовых медьсодержащих глобул»(медистый пирит), неблагоприятные морфометрические характеристики, низкий коэффициент измельчаемости, низкая степень раскрытия медной фазы, наличие ярко выраженного известкового налета.
- 6) Определено, что с увеличением содержания магнетита в шлаке снижается степень раскристаллизованности, а, следовательно, шлак становится менее обогащаемым.
- 7) Определено, что для медного шлака третьего типа оптимальным является его измельчение до содержания класса 10-44 мкм 100% с начала процесса. Стадиальное измельчение медного шлака и вывод готового к флотации класса крупности возможны для шлака первого и второго типов.
- 8) Установлено, что при флотации шлака третьего типа с применением принятого на уральских фабриках традиционного технологического режима на щелочной оборотной воде, достигнуты самые низкие показатели флотации.

Глава 3 ОСОБЕННОСТИ ФЛОТАЦИИ МЕДНОГО ШЛАКА В УСЛОВИЯХ ЗАМКНУТОГО ВОДООБОРОТА ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ

Основной задачей, которую необходимо решить при флотации медного шлака в условиях замкнутого водооборота обогатительной фабрики горнодобывающего комплекса, является оптимизация и адаптация параметров существующего процесса к технологическим особенностям флотации медного шлака, полученного на разных стадиях металлургического передела, с целью максимально возможного извлечения меди в концентрат или промпродукт. В то же время переработка медного шлака не является основной задачей обогатительной фабрики, а лишь дополнением к текущим объемам руды, позволяющим получить дополнительный металл. В таких условиях технологически важно определить основной параметр оборотной воды обогатительной фабрики, влияющий на показатели флотации шлака, разработать способы кондиционирования оборотной воды для эффективной флотации с учетом возможного влияния воды на флотацию медных и медно-цинковых руд.

Техногенные минералы идентичны природным по строению кристаллической решетки, химическому составом, но отличаются изоморфизмом, что вероятно влияет на флотируемость. Поэтому очевидно, что закономерности флотация шлака, который является конгломератом минералов техногенного происхождения, будет отличаться от закономерностей флотации аналогичной по составу шлаку смеси природных минералов. Флотация шлака в условиях замкнутого водооборота обогатительной фабрики, перерабатывающей колчеданные руды, практически не описана в литературе, но представляет значительный практический интерес. Кроме того, вовлечение во флотационный процесс технологических вод, которые сегодня не участвуют в водообороте (шахтная, подотвальная) при флотации руд, в условиях дефицита оборотной воды имеет экологический и экономический интерес.

В третьей главе проанализирована переработка труднообогатимого медного шлака на оборотной воде обогатительной фабрики в течении шести месяцев. Изучена флотируемость медного шлака разных типов в зависимости от рН

и подачи технологических вод горно-обогатительного предприятия различного происхождения в измельчение и флотацию. Изучено влияние способа кондиционирования оборотной воды по рН на результаты флотации. Кондиционирование проводили добавкой реагентов (серной кислоты, сульфата железа, сульфата меди); аэрацией; смешиванием технологических вод горно-обогатительного предприятия в разном соотношении. Изучено комбинированное кондиционирование оборотной воды. Изучено влияние концентраций ионов меди, цинка, железа и общей жесткости воды на показатели флотации.

3.1 Методики проведения исследования

3.1.1 Анализ промышленной флотации медного шлама.

Анализ промышленной переработки проводился по результатам генеральных опробований измельчения и флотации медного шлама ОАО «ММСК» в условиях обогатительной фабрики Сибайского филиала АО «УГОК», технологическому и товарному балансу, технологическому режиму переработки, результатам ежедневного мониторинга параметров технологического режима и показателей флотации медного шлама: выхода концентрата и хвостов, содержания меди в концентрате и отвальном хвосте, извлечении меди в концентрат и отвальный хвост.

3.1.2 Подготовка проб к испытаниям

Каждый шлам представлен технологической пробой массой 100-150 кг, отобранной непосредственно со шлаковых отвалов предприятий по ГОСТ 14180-80 . «Руды и концентраты цветных металлов. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения влаги». Технологические пробы усреднялись в соответствии с рекомендациями, согласно ГОСТ 14180-80 . Из усредненного материала, согласно ГОСТ 14180-80, отбирались пробы на технологические исследования и на химический анализ.(рисунок 3.1) Пробы были продроблены на лабораторных дробилках до содержания класса минус 3 мм-100%.

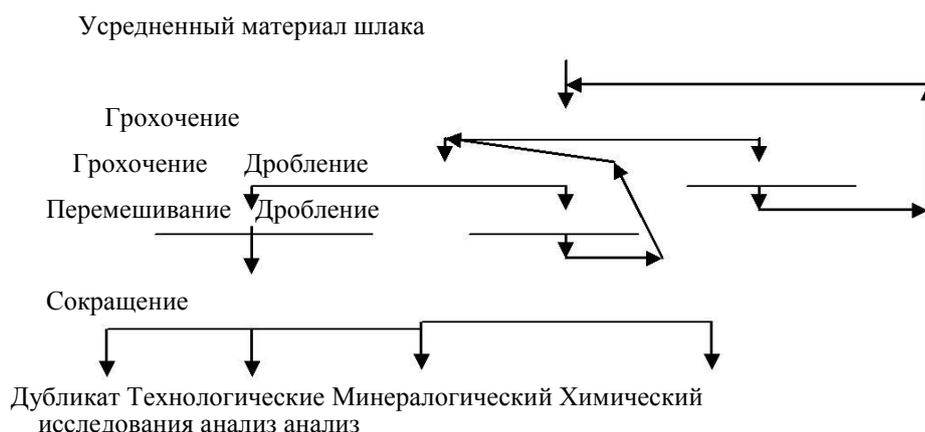


Рисунок 3.1- Схема подготовки проб медного шлака к исследованиям

Пробы вод, используемые в эксперименте, (технической, оборотной, подотвальной, шахтной, и промливневой) отобранные непосредственно из технологического русла по «ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб» подвергались исследованиям и анализу сами по себе и при смешении без выведения образующегося в результате смешения вод с различным ионным составом и рН осадка по ГОСТ 4979-49 «Вода хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения. Методы химического анализа. Отбор, хранение и транспортирование проб». ПНД Ф 12.15.1-08 Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод.

3.1.3 Химический анализ твердых и жидких проб

Химический анализ твердых проб на содержание меди, цинка, серы, железа, золота, серебра проводился с использованием ГОСТ [70] отраслевых методик анализа, рекомендованных Федеральным агентством по недропользованию и внесенных в соответствующие отраслевые реестры, ГОСТ 15934.1-91 «Концентраты медные. Методы анализа»; ТУ 1733-368-004-2012 «Руды медьсодержащие и полиметаллические», ГОСТ 23581.18-81 «Руды железные,



Рисунок 3.2- Анализатор атомно-адсорбционный ContrA

НСАМ 3-Х ; НСАМ 258-Ф.

концентраты» по стандартным методикам определения химических элементов методом титриметрии и методом атомной абсорбции на анализаторе ContrA компании «Analytik Jena» (Германия) по методикам измерений КХА : Горные породы, руды и продукты их переработки НСАМ 505-Х ; НСАМ 497-ХС ; НСАМ 130-С ; НСАМ 155-ХС ; НСАМ 172-С ;

Количественный химический анализ проб технологической воды проводился по методикам измерений Природоохранных нормативных документов федеративных[114] (ПНД Ф 14.1:2 : ПНД Ф 14.1:2:3.95-97 кальций, ПНД Ф 14.1:2:3.98-97 общая жесткость; ПНД Ф 14.1:2:3.110-97 взвешенные ПНД Ф 14.1:2:4.114-97 сухой остаток; ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97-рН; ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 медь, цинк, железо ; ПНД Ф 14.1:2:4.215-06 кремнекислота (в пересчете на кремний) ; ПНД Ф 14.1:2:3:4.240-07 сульфат-ион) занесенных в регистрационный код МВИ по Федеральному реестру.

Определение рН жидких проб проводилось на приборе рН-метр рН-150-МИ (ОАО«Измерительная техника» г.Москва), (рисунок 3.3) предназначенным для измерения значений активности ионов водорода - рН, окислительно-восстановительного потенциала (Еh) и температуры в технологических и других



Рисунок 3.3 - РН метр 150МИ

водных растворах, природных и сточных водах по методике ПНД Ф 14.1;2;3;4.121-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом.

3.1.4 Постановки флотационных опытов

Эксперимент по изучению флотации трех типов шлака в различных технологических водах проводился по классической методике постановки флотационных лабораторных опытов [100,152] в условиях исследовательской лаборатории (рисунок 3.4). Дробление технологических проб исходного шлака до крупности 100%



Рисунок 3.4- Зал флотационной лаборатории

класса минус 3 мм выполняли на установке (рисунок 3.5), включающей щековую дробилку ЩД-20(а) щековую дробилку ЩД-6(б) и валковую дробилку ВЛД -10(в), работающих в замкнутом цикле с грохотом с размером ячейки 3 мм.



а



б



в

Рисунок 3.5 - Дробильная установка : а-щековая ЩД -20;б-щековая ЩД-6; в – валковая-ВЛД 10.

Измельчение проб проводили мокрым способом в мельнице шаровой лабораторной 40МЛ-Е с объемом барабана 7 литров (рисунок 3.6), предназначенной для тонкого мокрого измельчения проб руд и нерудных материалов в периодическом режиме. Шаровая загрузка мельницы 6 кг , отношение при измельчении Т:Ж:Ш=1:1:20.

Пробы дробленого шлака подвергали измельчению до различной крупности в открытом цикле при различном времени измельчения 25,35,45,55 минут. По данным гранулометрического анализа, проведенного по классической методи-

ке[152] на анализаторе ситовом А-20 («Вибротехник» г.С.П-г) и минералогического анализа, проведенного на поляризационном микроскопе ЛОМО «Полам 312» по классической методике [152] определялась степень раскрытия минеральных сростков.



Рисунок 3.6 -
Мельницы 40МЛ-Е



Рисунок 3.7- Механическая флотомашина

Флотационные опыты[132,147,152] проводились на механических лабораторных флотационных машинах(рисунок 3.7). Основная флотация на 240ФЛ с объемом камер 1,5; 2; л. перечистные

189ФЛ с объемом камер 0,1; 0,3л в зависимости от выхода промпродуктов.

Флотация с применением собирателя(ксантогенат бутиловый калия) и пенообразователя (флотомасло Т-92)

проводилась по принципиальной схеме, (рисунок 3.8)

включающей в себя основную флотацию, две перечистные операции концентрата основной флотации.

Хвосты первой перечистной флотации возвращали в голову процесса. При этом хвосты основной флотации

являлись отвальными. Содержание твердого в операции основной флотации 28%. Время флотации в серии опытов принималось const.

3.2 Анализ переработки медного шлака в условиях замкнутого водооборота обогатительной фабрики

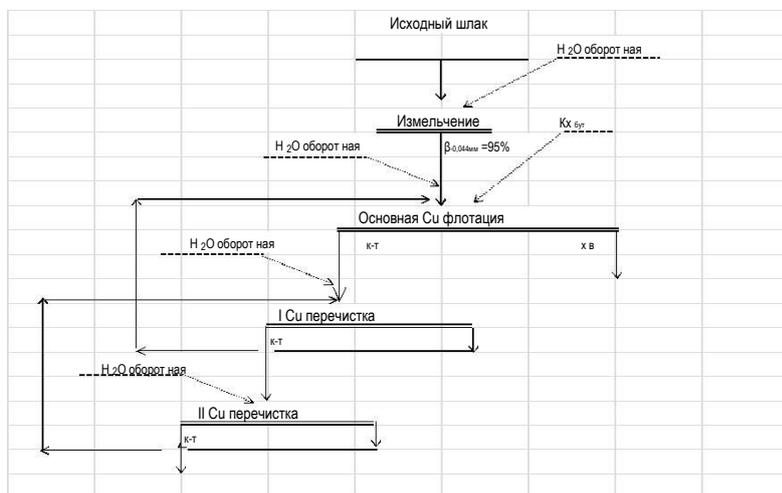


Рисунок 3.8-Схема постановки флотационных опытов

являлись отвальными. Содержание твердого в операции основной флотации 28%. Время флотации в серии опытов принималось const.

3.2 Анализ переработки медного шлака в условиях замкнутого водооборота обогатительной фабрики

Переработка медного шлака третьего типа проводилась на Сибайской обогатительной фабрики в 2010-2012 годах. Общая продолжительность переработки 6 месяцев. Ежемесячно в течение 5-6 суток перерабатывалось 15 000 тонн лежалого шлака. Усредненные балансовые результаты переработки медного шлака представлены в таблице 3.1. Схема флотации медного шлака в условиях обогатительной фабрики Сибайского филиала АО «УГОК» представлена на рисунке 3.2.

Усредненные результаты переработки труднофлотируемого медного шлака фаялит-магнетито –пиритового типа (медный шлак ММСК) (таблица 3.1) на высокощелочной (рН 11-13) оборотной воде обогатительной фабрики Сибайского филиала АО «Учалинский ГОК» за период 2010-2012 по схеме флотации (рисунок 3.2) с содержанием меди в отвальных хвостах 0,68% [63,96], констатируют необходимость применения методов интенсификации флотационной переработки с целью снижения потерь меди.

Таблица 3.1 -Усредненные балансовые значения за весь период переработки

Продукты	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		медь	цинк	медь	цинк
Концентрат	11,01	12,74	3,93	69,86	13,34
Отвальный хвост	88,99	0,68	3,16	30,14	86,66
Исходный шлак	100,0	2,01	3,24	100,0	100,0

Сопоставление данных ежедневного мониторинга режима флотации (плотность пульпы, помол, рН пульпы, рН оборотной воды, расход реагентов) с показателями флотации (извлечение и массовая доля меди в продуктах) позволил выявить зависимость между показателями обогащения медного шлака и щелочностью пульпы и рН оборотной воды.

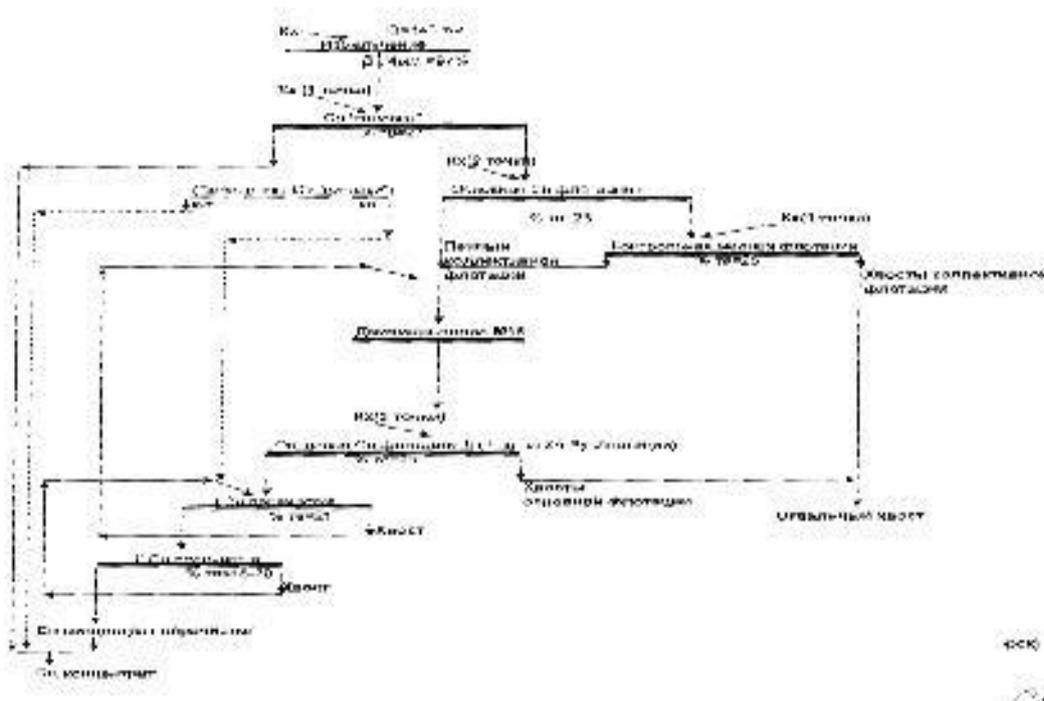


Рисунок 3.9- Схема флотации медного шлама «ММСК» фаялит-магнетито-пиритового типа в условиях обогатительной фабрики Сибайского филиала АО «УГОК» [63].

Анализ результатов переработки показал, что при всех равных условиях технологического режима переработки, увеличение рН оборотной воды и щелочности флотационной пульпы приводит к росту потерь меди с хвостами флотации. Увеличение расхода собирателя значительно повышает выход продукта, снижает качество медного концентрата, но при этом потери меди с хвостами флотации остаются на прежнем уровне.

Максимальное извлечение меди в концентрат 70% и минимальные потери меди с отвальными хвостами при концентрации в них меди 0,5% имеют место при снижении рН оборотной воды и рН пульпы до 9,3, без подачи известкового молока. Сравнение данных за январь и март показывает, что при одном и том же исходном содержании меди в шлаке при рН 12,6 получен медный концентрат с содержанием меди 11,65% при извлечении меди 66,5%, содержание меди в хвостах 0,66%, а при рН 9,3 получен медный концентрат с содержанием меди 12,95% (прирост по качеству 1,3%) при извлечении меди 69% (прирост по

извлечению 2,5%), содержание меди в хвостах 0,55% (снижение потерь на 0,11%).

По результатам мониторинга параметров и показателей технологического процесса рассчитан коэффициент корреляции между двумя множествами данных в программе Microsoft Excel. Определено, что максимальный коэффициент - 0,749, определяющий зависимость извлечения меди в грубый медный концентрат от рН оборотной воды, коэффициент 0,691 определяющий зависимость извлечения меди от содержания класса минус 0,044 мм в питании флотации, - 0,606 коэффициент корреляции извлечения меди в грубый медный концентрат от рН флотационной пульпы. Знак минус свидетельствует об обратной зависимости. Выявленная по данным мониторинга производственных показателей зависимость извлечения меди в грубый медный концентрат от рН оборотной воды была проверена экспериментально в условиях лаборатории при проведении флотационных опытов.

3.3 Изучение влияния водной фазы на флотацию медного шлака

3.3.1 Характеристика технологических вод горно-обогатительного предприятия и их влияние на флотацию медного шлака

Любое промышленное предприятие работает с использованием в технологическом процессе разных категорий вод [101,105]. Сегодня на промышленных горных предприятиях добывающих и перерабатывающих медные и медно-цинковые руды существует в основном пять видов технологических вод: техническая (природная), оборотная, подотвальная, шахтная, промливневая. Сибайский филиал «УГОК» не является исключением. На ряде предприятий происходит частичное смешение этих вод при ведении технологического процесса (оборотная + техническая ОФ + промливневая; шахтная + подотвальная Сибайского филиала УГОК). Но существует практика смешения всех технологических вод (оборотная + техническая + шахтная + подотвальная + промливневая ОАО «УГОК»), с целью оптимизации технологических и экологических показателей работы предприятия. В связи с реорганизацией хвостохранилища и

необходимостью поиска источников воды, пригодных для использования во флотационном процессе, при минимальном воздействии на природную окружающую среду, в период с 2011 по 2015 годы в лаборатории проведены исследования по определению влияния технологических вод на флотацию медного шлама и подразделение их на категории пригодности использования во флотационном процессе медных шлаков.

С этой целью было изучено в сравнении влияние технической (природной), оборотной, подотвальной, шахтной, промливневой вод Сибайского филиала УГОК на флотацию трех типов медного шлама.

Техническая(природная) вода на обогатительную фабрику поступает с реки Худолаз. Анализ мониторинга состава технической воды за год позволил определить, что ионный состав в основном стабилен имеет незначительные колебания в течении года.

Сибайская обогатительная фабрика работает на оборотном водоснабжении с 1957 года. Она спроектирована и запущена в первой половине 20 века для переработки медных и медно-цинковых колчеданных руд. За последние пятнадцать лет на фабрике перерабатывались различные типы руд: медные колчеданные высокоглинистые, медные вкрапленные, медные порфиоровые, бурые железняки, медно-цинковые сплошные и вкрапленные, окисленные медные, полиметаллические. Анализ мониторинга состава оборотной воды год от года за 10 лет показал, что ионный состав оборотной воды колеблется в небольших пределах и сопоставим с сырьем, перерабатываемым за этот период.

Шахтная вода используется в хозяйственных целях Сибайского подземного рудника и на обогатительную фабрику не поступает. Химический состав шахтной воды в течении года остается почти не изменным.

Подотвальная вода подземного рудника формируется с отвалов, где складированы старогодние вскрышные породы карьера по добыче медной и медно-цинковой колчеданных руд. Ионный состав оборотной воды колеблется в течении года в зависимости от времени года, погодных условий, количества выпадающих осадков и др. Подотвальная вода по всем показателям имеет макси-

мальные значения весной в марте – апреле. В остальные периоды года колебания не значительные.

Промливневая вода, по системе промливневых стоков частично поступает в канализацию, а частично поступает в хвостохранилище. Химический состав ее остается почти неизменным в течение всего года. Усредненные результаты мониторинга химического состава технологических вод Сибайского филиала УГОК представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2-Результаты мониторинга химического состава технологических вод Сибайского филиала АО «УГОК» (усредненные значения)

№	Определяемые компоненты	Значения показателей для вод					
		Оборотна	Техническа	Подотвальна	Шахтная	Шахтная+ подотвальная (общий поток)	Промливневая
1	pH	10,5-12,5	7,1-7,9	2,7-5,5	7,5-8,2	5,5-6,5	7,2-8,1
2	Содержание свободной CaO, г/м ³	100,9-902,9	3,9-5,8	н/о	3,5-8	Н.О	19-22,4
3	Жесткость общая, ммоль-экв/л	32-118	3,9-21	48-122,1	13,4	19,3	8,8-16,4
4	Сухой остаток мг/дм ³	3256-5221	2318	3102-49348,0	1168-1898	2063	1148-1987
5	Сульфаты, мг/дм ³	917-1322	1219	2206-17511	622,9-1043	1203,52	555-1050
6	Хлориды, мг/дм ³	165-800	141	35-530	99-134	109	109-666
7	Медь мг/дм ³	0,01-0,08	0,01-0,07	3,3-60,0	0,01-0,02	4,18	0,013-0,05
8	Цинк мг/дм ³	0,08-0,3	0,12-1,8	4,2-580	0,11-1,5	16,5	0,02-0,44
9	Железо мг/дм ³	0,02-1,2	Н.о. - 0,01	3,1-890	0,15-0,54	24,5	0,30-0,56
10	Марганец, мг/дм ³	0,01-0,05	12,5-17,8	2-168	0,14	4,2	Н.о-0,026
11	Кальций, мг-экв/л	28-97	2,2-10	6,0-24,4	7,9-5,2	7,4	5,3-6,7
12	Магний, ммоль-экв/л	4-21	1,7-11	24,0-105	3,4 -5,5	12,3	3,5-3,7

Анализ показал, что техническая, шахтная и промливневая вода Сибайского филиала «УГОК» имеет близкий качественный состав. В свою очередь при флотации шлаков трех типов на технической, шахтной и промливневой воде получены близкие значения по извлечению меди и концентрации меди в концентрате (таблица 3.3).

Таблица 3.3- Результаты флотации медных шлаков на технической, шахтной, промливневой водах в сравнении

Технологическая вода	Свежая	Шахтная	Промливневая
Тип шлака	Извлечение меди в концентрат, %		
Фаялит-ферритовый	87,0 %	87,3 %	87,9 %
Фаялит-феррито - магнетитовый	59,1%	59,9%	59,8 %
Фаялит - магнетито-пиритовый	оборотный	65,1%	64,6 %
	отвальный	40%	39,9%

При этом, флотационная пена на технической, шахтной и промливневой воде загружена, но пенный слой не выражен и напоминает пленку (рисунок 3.10). В дальнейшем эксперименте использовалась техническая вода как наиболее доступная. Последующие эксперименты проведены с использованием технологических вод Сибайского филиала Учалинского ГОКа: оборотной и технической воды обогатительной фабрики, подотвальной воды подземного рудника.



Рисунок 3.10-Пленочная флотация на технической воде

Результаты извлечения меди в общий концентрат при флотации трех типов шлака на различных тех-

нологических водах, представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4- Извлечение меди в общий концентрат при флотации трех типов шлака на различных технологических водах

Технологическая вода		Оборотная рН 11,0	Техническая рН 7,9	Подотвальная рН 5,5
Тип шлака		Извлечение меди в концентрат, %		
Фаялит-ферритовый		93 %	89 %	88 %
Фаялит-феррито -магнетитовый		81%	61 %	63 %
Фаялит - магнетито-пиритовый	оборотный	69%	56 %	85%
	отвальный	50%	36%	52%

Сравнительный эксперимент позволил выявить, что для первого и второго типа шлака флотация в оборотной воде позволяет получить максимальные показатели по извлечению. На технической и подотвальной воде извлечение снижено на 5-20%. Для третьего типа шлака максимальные показатели по извлечению получены при флотации на подотвальной воде (85%).

Таким образом, в результате флотационных экспериментов, наиболее высокие показатели извлечения при флотации шлаков первого и второго типов получены на оборотной воде в щелочном диапазоне рН (от 10 до 11 ед.). Третий фаялит-магнетито-пиритовый тип шлака продемонстрировал максимальные показатели при флотации в кислой среде на подотвальной воде при рН 5,5.

Таким образом, для флотации медного шлака первого типа водной средой первой категории является щелочная оборотная вода обогатительной фабрики, второй категорией техническая (шахтная, промливневая) вода и третьей категорией подотвальная вода.

Для флотации медного шлака второго типа водной средой первой категории является щелочная оборотная вода, второй категорией подотвальная вода и третьей категорией техническая (шахтная, промливневая) вода. Для флотации медного шлака третьего типа водной средой первой категории является подотвальная вода второй категорией щелочная оборотная вода и третьей категорией техническая (шахтная, промливневая).

Таблица 3.5 - Результаты серии по извлечению меди из шлака флотацией в различных технологических водах

Фаялит - магнетито-пиритовый тип шлака	Технологическая вода				
	Оборотная рН 11,0	Техническая рН 7,9	Подотвальная рН 5,5	Шахтная рН 7,8	Промливе- невая рН 7,9
	Извлечение меди в медный концентрат, %				
оборотный	70%	66 %	74%	62%	60%
отвальный	50%	36%	52%	39%	38%

Оборотная вода обогатительной фабрики является наиболее дешевой и доступной водной фазой, в которой возможно проведение флотации шлаков. Полная замена на другой тип вод невозможна. Это заключение определило направление изыскания возможных приемов интенсификации флотации медных шлаков в условиях оборотного водоснабжения и направило исследования на возможность кондиционирования оборотной воды до рН благоприятных для флотации шлака.

3.3.2 Влияние рН оборотной воды на флотацию шлаков разных типов

В сравнении изучена зависимость извлечения меди в медный концентрат от рН на медных шлаках трех типов. Флотационный эксперимент проводили в лабораторных условиях на кондиционированной оборотной воде при фиксированных значениях рН. Вариации рН оборотной воды достигалась кондиционированием ее путем подачи 10% раствора серной кислоты (для снижения рН) и «известкового молока» 10% раствора (для повышения рН) при перемешивании во флотома-шине механического типа в течении 2 минут.

Для создания заданного рН при исходной рН=11, определен расход реагентов в миллилитрах на 1 литр оборотной воды, представленный в таблице 3.6.

Таблица 3.6- Расход регуляторов среды на 1 литр оборотной воды

pH	раствор H ₂ SO ₄ 10%,мл	известковое молоко 10%,мл
13	-	3
12	-	1,6
11	-	-
10	1,4	-
9	1,7	-
8	1,9	-
7	2,0	-
6	2,1	-
5	2,2	-
4	2,5	-

Результаты эксперимента (рисунок 3.11) показали, что извлечение меди в основной флотации шлака первого типа максимально(93%) при значениях pH оборотной воды 11. Резких колебаний в извлечении меди в концентрат в зависимости от pH не прослеживается.

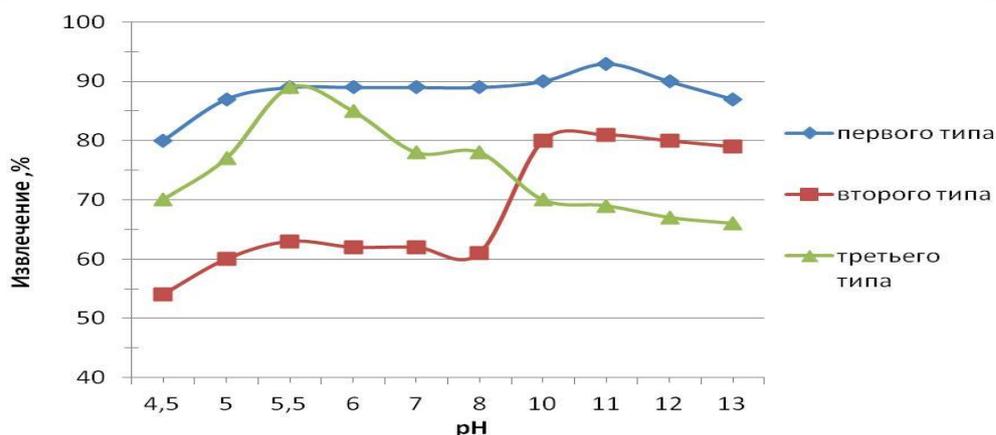


Рисунок 3.11-Влияние pH оборотной воды на извлечение меди при флотации шлаков разных типов

Максимальный прирост извлечения меди при флотации шлака второго типа достигнут при pH 11, а при pH менее 10 идет снижение извлечения меди в концентрат до 80%. При флотации шлака третьего типа максимальное извлечение меди (89%) наблюдается при pH кондиционированной оборотной воды до 5,5. При увеличении pH до 13 извлечение меди в концентрат снижается. Следовательно, в высокощелочной оборотной воде горно-обогатительного предприятия при pH 10-13 шлак третьего типа является труднообогатимым, при pH 7,5-9,5 среднеобогатимым, а при pH 5,5-6,5 обогащается по меди с

максимальным извлечением в концентрат. При этом флотационная пена мягкая, зернистая, хорошо минерализована (рисунок 4)



а)

б)

Рисунок 3.12- Вид флотационной пены медного шлака третьего типа при рН :а) измельчение рН 11, флотация рН10; б) измельчение рН 5,5, флотация рН 6,5-7,5

Анализ графиков влияния рН оборотной воды на извлечение меди при флотации шлака трех типов представлен на рисунке 3.13.

Для определения функции, которая имеет физический смысл зависимости извлечения меди от рН $\varepsilon_{Cu}(pH)$ в программе Microsoft Excel по построенным графикам

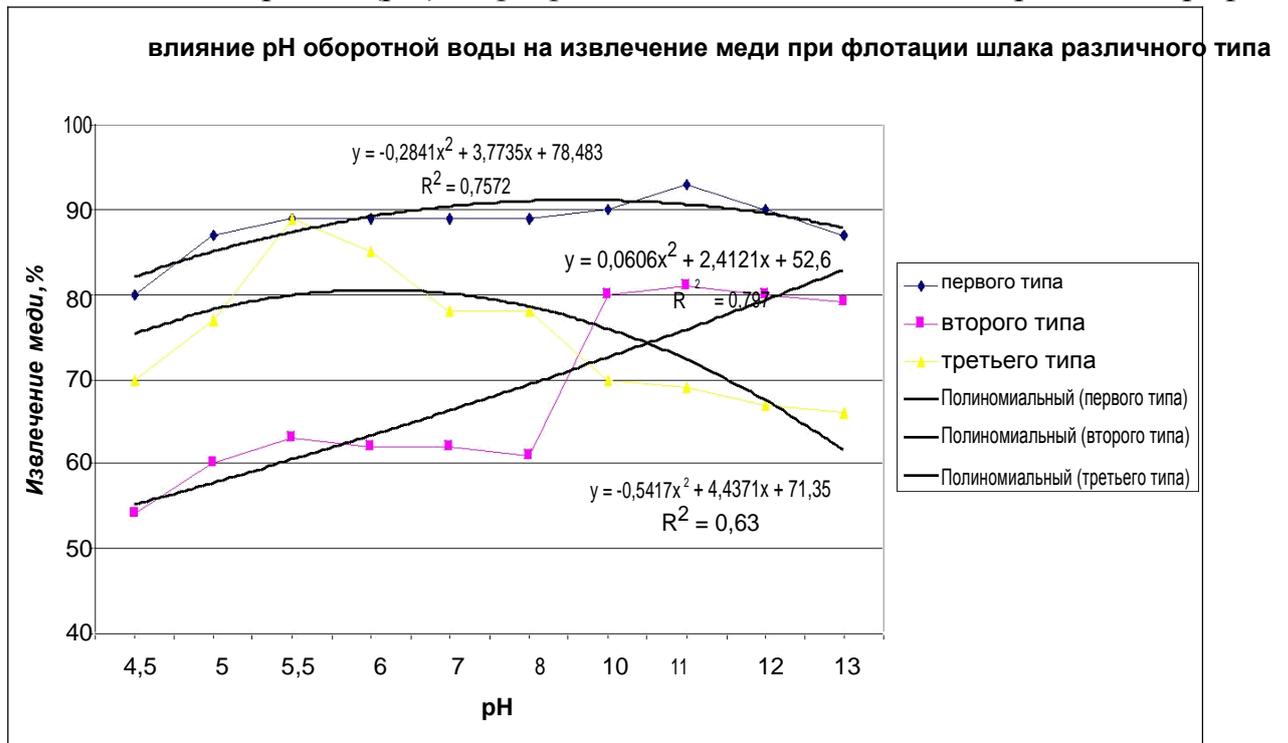


Рисунок 3.13- Влияние рН оборотной воды на извлечение меди .

Для шлака первого типа функция $\varepsilon_{Cu}(pH)$ имеет вид кривой, описываемой уравнением второй степени, с одним экстремум

$$\varepsilon = -0,2841pH^2 + 3,7735pH + 78,483$$

При этом коэффициент аппроксимации $R^2=0,7572$. Расчетное значение рН для максимального извлечения меди 11, что соответствует практическим данным.

Для шлака второго типа функция $\varepsilon_{Cu}(pH)$ имеет вид кривой, описываемой уравнением второй степени, с одним экстремумом

$$\varepsilon = 0,0606 \text{ рН}^2 + 2,4121 \text{ рН} + 52,6$$

При этом коэффициент аппроксимации $R^2=0,797$. Расчетное значение рН для максимального извлечения меди 11, что соответствует практическим данным.

Для шлака третьего типа функция $\varepsilon_{Cu}(pH)$ имеет вид кривой, описываемой уравнением второй степени, с одним экстремумом

$$\varepsilon = -0,5417 \text{ рН}^2 + 4,4371 \text{ рН} + 71,35$$

При этом коэффициент аппроксимации $R^2=0,63$. Расчетное значение рН для максимального извлечения меди =4, что является близким значениям практическим данным, но оно не может быть принято так как при рН 4 ксантогенат разлагается и перестает проявлять свои собирательные свойства [102].

Все кривые имеют один экстремум и описываются полиномиальными кривыми второго порядка с коэффициентом аппроксимации (R) более 0,6. Максимальное извлечение меди для шлака первого типа соответствует рН 11, для шлака второго типа рН 11, а для шлака третьего типа максимальное извлечение меди происходит при рН 4. По увеличению извлечения в интервале рН 4,5 – 8 шлаки находятся в ряду: первого типа, третьего типа, второго типа. После рН 8 ряд меняется: шлак первого типа, шлак второго типа, шлак третьего типа. После рН 5,5 при флотации шлака третьего типа наблюдается обратная зависимость извлечения меди в концентрат от рН оборотной воды.

Полученные экспериментальные данные позволили предположить, что изменение рН оборотной водной среды, в которой ведется технологический процесс флотации медного шлака, позволит управлять показателями флотации.

3.3.3 Влияние ионного состава и рН оборотной воды на флотацию шлака третьего типа

Анализ ионного состава технологических вод показал, что основными отличиями технической, оборотной и подотвальной вод является содержание в них ионов меди, цинка, железа, жесткости, рН.

Изучение влияния значений концентраций ионов меди, цинка, и железа, жесткости, рН в оборотной воде на флотацию медного шлака третьего типа проведено при равных значениях рН= 11,0. Флотацию проводили без использования

регуляторов среды и модификаторов, с применением только собирателя и пенообразователя (ксантогенат, флотомасло) при условиях const всех технологических параметров.

Результаты эксперимента представлены на рисунках 3.14. В ходе эксперимента определено, что увеличение концентрации ионов меди с 0,04 до 3,78 мг/дм³ в высокощелочной оборотной воде при рН=11 приводит к увеличению извлечения меди на 3%. Последующее увеличение концентрации ионов меди приводит к снижению выхода медного концентрата и извлечения в него меди, что визуально сопровождается нарушением пенообразования, «сворачиванием» пены. Увеличение концентрации ионов цинка с 0,032 до 576 мг/дм³ и ионов железа с 0,22 до 134 мг/дм³ в высокощелочной оборотной воде при рН=11 не влияет на извлечение меди. Увеличение общей жесткости с 30 ммоль*экв/л до 89 ммоль*экв/л приводит к снижению извлечения меди с 75% до 64%.

Таким образом установлено, что из параметров ионного состава воды значимыми для флотационной активности шлама третьего типа является концентрация ионов меди и общая жесткость (рисунок 3.14а,г). Концентрация ионов железа (3.14,б) и ионов цинка (3.14,в) в диапазоне значений концентраций (рН 11), возможных при флотации, не влияет на извлечение меди.

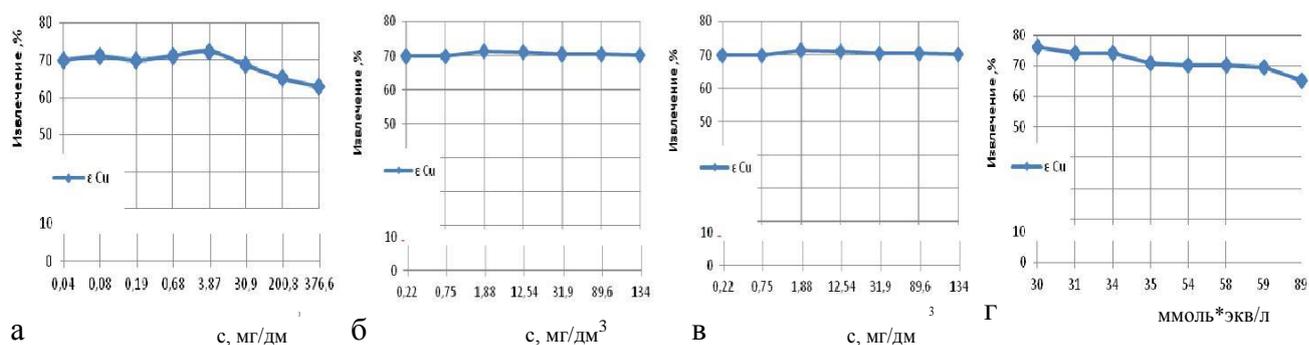


Рисунок 3.14- Влияние концентрации а) меди, б) цинка, в) железа и г) жесткости в оборотной воде на извлечение меди в концентрат при флотации медного шлама третьего типа

График зависимости извлечения меди в грубый концентрат от рН оборотной воды при флотации шлама третьего типа представлен на рисунке 3.10. По графику : флотация шлама возможна при рН оборотной воды в изучаемых пределах от 4 до 13. Точка экстремума наблюдается при рН оборотной воды 5,5 при

этом извлечение меди в концентрат достигает 89,0%. С ростом рН в щелочную сторону до 13 наблюдается плавное снижение извлечения до 65,8%. Снижение рН оборотной воды от 5 до 4 приводит к резкому снижению извлечения меди в концентрат до 70%.

Изучение структуры и загруженности пены при разных значениях рН оборотной воды показало, что с ростом рН от 9 до 13 минерализация пены снижается, пузыри становятся пустыми, пена водянистая (рисунок.3.12 а) . При снижении рН от 9 до 6-5,5 флотационная пена становится нагруженной , сильно минерализованной , пышной и умеренно плотной.(рисунок 3.12 б) При рН ниже 5,5 пена сворачивается, отсутствует пенообразование, наблюдается пленочная флотация. Пленка становится сильно нагруженной, «тянучей». Процесс флотационного обогащения нарушается.

При снижении рН оборотной воды с щелочной в кислую среду растет скорость флотации ,увеличивается выход концентрата в среднем на 4 - 6% рисунок

3.15

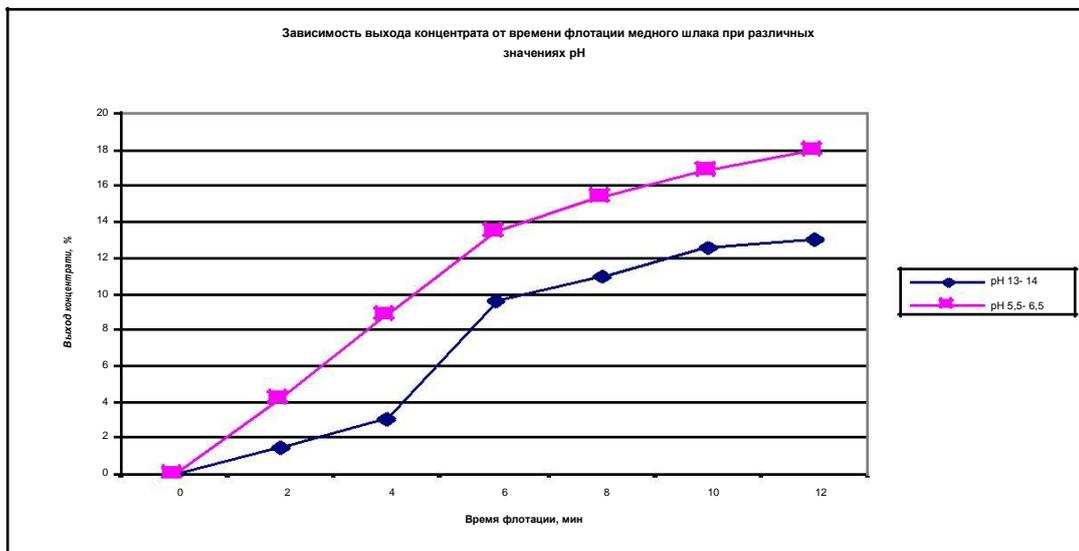


Рисунок 3.15- Зависимость выхода медного продукта от времени флотации медного шлама третьего типа от рН

3.3.4 Влияния способа кондиционирования оборотной воды на показатели флотации шлама

Кондиционирование оборотной воды является одной из существенных составляющих стабилизации и эффективности промышленной флотации [123, 124]. Преимущественно кондиционирование при флотации полиметаллического сырья осуществляется по содержанию св СаО, температуре, рН, содержанию кислорода, содержанию металлов [125-127]. Любое промышленное предприятие работает с использованием в технологическом процессе разных категорий вод. На ряде предприятий (Сибайского филиала АО «УГОК») происходит частичное смешивание этих вод (оборотная + техническая ОФ + промливневая; шахтная + подотвальная). Но существует практика смешивания всех технологических вод (ОАО «УГОК») (оборотная + техническая + шахтная + подотвальная + промливневая), с целью оптимизации технологических и экологических показателей работы предприятия.

В работе рассмотрено влияние способа кондиционирования оборотной воды до определенной рН на извлечение шлама третьего фаялит –магнетито пиритового типа.

Фиксированное значение рН достигалось несколькими способами: аэрационной подготовкой кислородом воздуха, реагентной подготовкой, смешиванием технологических вод горно-обогатительного предприятия при их различном соотношении, комбинированной подготовкой, включающей в себя три предыдущих.

Аэрационная подготовка заключалась в насыщении оборотной воды кислородом воздуха во флотомашине при перемешивании с принудительной подачей воздуха в камере работающей флотомашины с принудительной подачей воздуха со скоростью 0,08 л/сек в течении нескольких часов (от 1 до 12 часов). Снижение рН оборотной воды при аэрации объясняется, тем что кислород содержащейся в воздухе – один из наиболее сильных окислителей.

Таблица 3.7- Снижение рН оборотной воды при принудительной аэрацией

рН оборотной воды,ед	Время аэрации,мин
12,0	0
11,4	40
11,0	90
9,5	240
8,4	300
7,5	720

Определено, что аэрационная подготовка оборотной воды кислородом воздуха позволяет снизить щелочную рН (11,4-12,0) до нейтральных (7,5-7,8) (таблица 3.7). Но минимальное значение рН оборотной воды, которое возможно достичь, аэрируя ее кислородом воздуха, составляет 7,5. Исходя из этого, при всех видах кондиционирования подготовка заключалась в создании рН 7,5 оборотной воды для корректного сравнения результатов. Извлечение меди при флотации с использованием аэрированной оборотной воды повысилось на 2,2%(рисунок 3.16). Стоит отметить, что при завершения аэрации через некоторое время рН оборотной воды начинает опять возрастать до слабощелочных значений.

Реагентная подготовка заключалась в кондиционировании оборотной воды при подаче в нее раствора серной кислоты (таблица 3.6) , железного купороса, медного купороса, цинкового купороса до заданных значений рН. Результаты влияния на флотацию реагентного подкисления вод представлены на рисунке 3.16.

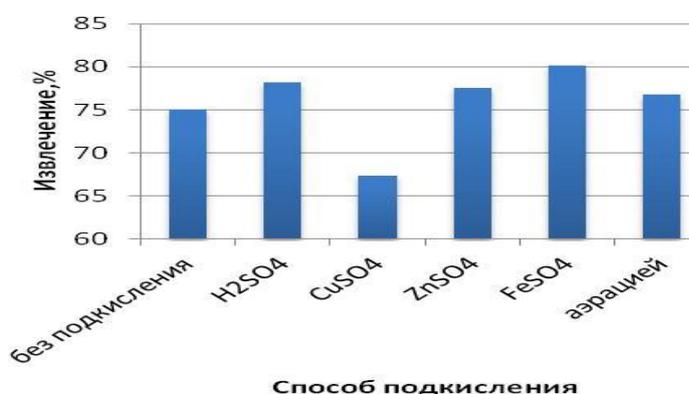


Рисунок 3.16 - Влияние способа подкисления оборотной воды на извлечение меди в концентрат

Результаты показали, что наиболее эффективным является подкисление раствором серной кислоты (прирост по извлечению 3,2%) и раствором сульфата железа (II) (прирост извлечения 5,1%). Снижение извлечения меди при использовании сульфата меди (II) может быть объяснено слишком высокой концентрацией ионов

меди, что, как видно из рисунку 3.14(а), и должно привести к такому результату. В дальнейших экспериментах выбран вариант с подкислением раствором серной кислоты как более экономичный, так как ее расход в 3 раз ниже расхода раствора железного купороса, показавшего максимальное извлечение.

Подготовка воды методом смешивания технологических вод различных объемов в соотношении (таблица 3.8), проводилась в мерных цилиндрах. В результате смешивания получены итоговые значения рН, представленные в таблице 3.8-3.9.

Таблица 3.8-Результаты изменения рН при смешивании оборотной и подотвальной воды

Объем оборотной воды рН 11, части	Объем подотвальной воды рН 3,8, части	Смесь, рН
0	1	3,8
1	2	7,1
1	3	5,39
3	1	10,69
2	1	10,2
1	1	9,74
1	0	11,0

Таблица 3.9 Результаты изменения рН при смешивании проаэрированной оборотной и подотвальной воды

Объем оборотной воды рН 11, аэрированной до рН 7,5 части	Объем подотвальной воды рН 3,8 % части	Смесь, рН
0	1	3,8
1	2	5,8
2	1	6,2
3	2	6,7
3	1	7,2
1	1	7,0
1	0	7,5

Кондиционирование воды по результатам исследований, описанных в п. 3.2.3 должно быть ориентировано на повышение концентрации меди, снижению общей жесткости, снижению рН. Такого результата можно добиться при комбинированном кондиционировании (таблица 3.10).

Комбинированное кондиционирование должно состоять из трех этапов:

1 этап - аэрационная подготовка оборотной воды до рН 8-8,5 (для снижения расхода реагента - подкислителя);

2 этап - смешивание подготовленной проаэрированной оборотной воды с

Таблица 3.10 -Показатели качества воды, подготовленной комбинированным способом

№пп	Определяемые компоненты	Значения
1	рН	7,52
2	Содержание свободной СаО, г/м ³	238,16
3	Жесткость общая, ммоль-экв/л	51,4
4	Сульфаты, мг/дм	2740,5
5	Медь мг/дм	3,45
6	Цинк мг/дм	17,22
7	Железо мг/дм	113,54

подотвальной водой в определенном соотношении для уменьшения расхода подкислителя и повышения концентрации меди; 3 этап – подача раствора серной кислоты или железного купороса в подготовленную на первых двух этапах воду до заданных значений рН.

Экспериментальная проверка подтвердила преимущество комбинированного

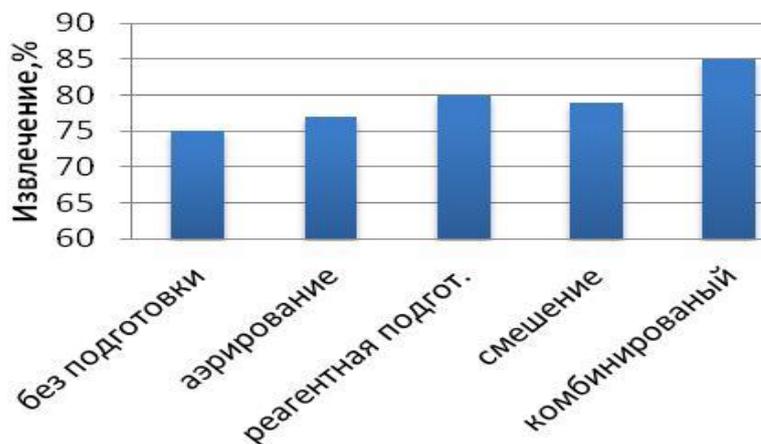


Рисунок 3.17- Влияние способа подготовки оборотной воды при флотации медного шлака третьего типа на извлечение меди в концентрат.

способа кондиционирования воды для флотации (рисунок 3.17). Отмечено, что использование кислот подотвальной воды для кондиционирования оборотной по комбинированной схеме, увеличивает выход грубого концентрата

на 4,2%, снижает расход реагентов в 1,5 раза и позволяет увеличить извлечение меди в продукт до 10% .

3.3.5 Влияние подачи кондиционированной воды в измельчение и флотацию.

Для определения оптимальных технологических параметров флотации медного шлама интересным было рассмотрение влияние точек подачи кондиционированной воды. Эксперимент проводили по точкам: подача кондиционированной воды в измельчение, в измельчение и на флотацию, только в измельче-

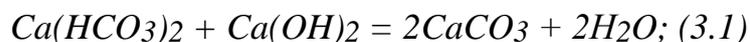


Рисунок 3.18-Шлаковая глыба в разрезе с густым известковым налетом на поверхности

ние. По результатам эксперимента определено, что наилучшие показатели получены при подаче кондиционированной до кислых рН воды в измельчение (таблица 5.2-5.4).

Шлак третьего типа в своем составе имеет известковые включения и покрыт известковым налетом (рисунок 3.8). При измельчении в высокощелочной оборотной воде (рН 11-12) рН

снижается до рН 10, за счет снижения карбонатной жесткости по реакции (3.1) (3.2) :



Измельчение шлама при рН 5,5 в кислой среде , ведет к повышению рН до нейтральной рН 7,4-7,6 в зависимости от времени измельчения, за счет растворения карбоната кальция и образования сульфата $CaSO_4$, концентрация которого в водной части флотационной пульпы шлама при рН 5,5-7,5 не превышает предел растворимости ($2,4 \text{ г/дм}^3$ или по Ca $0,7 \text{ г/дм}^3$) (см. таблицу 4.6) и, следовательно, не выпадает в осадок(3.3).



Таким образом, поверхность разных фаз измельченного шлама очищается от известкового покрытия [98,101,102,122,138] и становится более флотационно-контрастной. При этом поверхность частиц разрыхляется [137], вероятно становясь более восприимчивой к взаимодействию с составляющими пульпы.

Изменение рН среды при измельчении шлама третьего типа в разных водах (рисунок 3.19), можно охарактеризовать как стремление системы к нейтральным значениям рН за счет взаимодействия ионов кальция в пульпе.

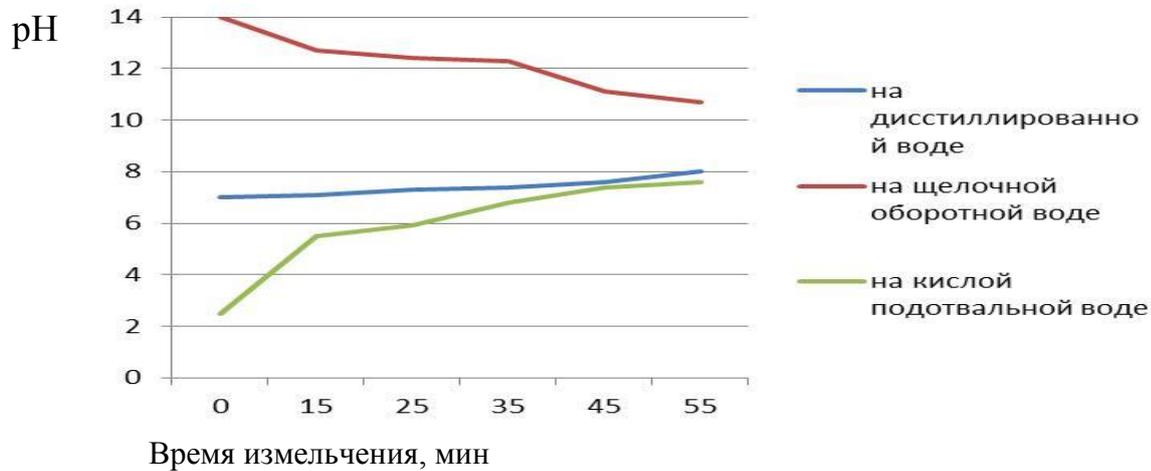


Рисунок 3.19 График зависимости изменения рН среды от времени измельчения шлама в разных водах

Флотация медного шлама при подаче кондиционированной воды до рН 5,5 по точкам в измельчение, на флотацию, в измельчение и на флотацию при равных условиях технологического режима. По результатам эксперимента определено, что оптимальной точкой подачи кислой рН5, кондиционированной воды является измельчение. Результаты опытов представлены в таблице 5.2-5.4. При этом кислая вода после измельчения приобретает нейтральную рН 7-7,5 и не оказывает негативного влияния на технологические процессы обогащения медных и медно-цинковых руд. Подача кондиционированной воды на флотацию вызывает частичное пеногашение и приводит к снижению извлечения.

3.4 Выводы

- 1) Анализ результатов мониторинга промышленной переработки, параметров и показателей технологического процесса, выявил корреляционную связь извлечения меди в грубый медный концентрат не только с тониной помола шлама, но и с рН оборотной воды и щелочности флотационной пульпы. При этом коэффициент парной корреляции показателей рН обо-

ротной воды и извлечения меди составляет $k = -0,749$, что свидетельствует о выраженной обратной зависимости связи между этими параметрами.

- 2) Установлено, что соотношение силикатных, оксидных, сульфатных соединений железа в матрице шлака предопределяет его флотационную активность в зависимости от pH среды. При флотации шлака первого фаялит-ферритового типа извлечение меди высокое во всем интервале значений pH и максимальное при pH 11. Для шлака второго фаялит-феррито-магнетитового типа значительный рост извлечения меди происходит в щелочной среде при pH 10. Для флотации шлака третьего фаялит-магнетито-пиритового типа областью эффективного извлечения меди является pH 5-7,5, а максимальные показатели получены при pH 5,5.
- 3) Самые высокие показатели флотации достигнуты для шлака третьего типа - фаялит – магнетито-пиритового в кислой подотвальной воде с pH менее 5 ед.
- 4) Очевидно, что щелочная (pH = 8) оборотная вода обогатительных фабрик удовлетворяет требованиям максимального извлечения меди из шлака фаялит-ферритового и фаялит-феррито-магнетитового типов, но не удовлетворяет требованиям максимального извлечения меди из шлака фаялит-магнетито-пиритового типа. При этом на сегодняшний день оборотная вода горно-обогатительной фабрики является наиболее дешевой, доступной водной фазой, которую можно использовать при флотации шлаков. Следовательно, для флотации фаялит-магнетито-пиритового шлака ее необходимо предварительно кондиционировать до оптимальных параметров pH и ионного состава.
- 5) На показатели флотации шлаков оказывает влияние способа кондиционирования оборотной воды. При комбинированном способе кондиционирования получено максимальное извлечение меди. Кроме того он позволяет, с одной стороны, использовать остаточные концентрации собирате-

ля и пенообразователя в оборотной воде, с другой — снизить расход подкисляющего реагента за счет кислотности подотвальной воды.

- 6) Установлено, что максимальные показатели по извлечению меди достигаются при подаче кондиционированной до pH 5,5 оборотной воды в измельчение.
- 7) Выявлено, что в процессе измельчения медного шлака третьего фаялит-магнетито – пиритового типа кислая pH 5,5 кондиционированная оборотная вода достигает нейтральных или слабощелочных значений, в зависимости от времени измельчения, и тем самым не оказывает негативного влияния на последующую флотацию медных и медно-цинковых руд в условиях обогатительной фабрики.

ГЛАВА 4 ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ pH НА ФЛОТИРУЕМОСТЬ МЕДНОГО ШЛАКА

Основными закономерностями флотации медного шлака, выявленными ранее, являются повышение извлечения меди при измельчении в кислой среде при pH 5,5 и последующей флотацией ксантогенатом в диапазоне pH среды 6,5-7,5, сопровождающееся изменением вида пены. Такое флотационное поведение позволяет предположить, что значимым фактором, влияющими на флотирруемость медного шлака, является ионный состав пульпы в обозначенном диапазоне значений pH.

Для выяснения механизма изменения флотирруемости проведено экспериментальное изучение состава жидкой фазы пульпы, соответствующего реальным условиям измельчения и флотации. Сделан теоретический анализ возможных взаимодействий ионных и молекулярных фаз, выявленных в жидкой фазе пульпы, на состояние поверхности основных составляющих шлака и на состояние собирателя. Проведено термографическое и спектральное изучение поверхности шлака после измельчения в разных средах, изучение дзета-потенциала тонкоизмельченных шлаковых частиц, микроскопическое изучение наличия флокул в песках и шламах седиментации при разных pH жидкой фазы пульпы. Изучено изменение адсорбции ксантогената шлаком после измельчения в кислой и щелочной средах, определена гидрофобность поверхности измельченного шлака методом беспенной флотации.

4.1 Методики проведения исследований

4.1.1 Изучение пептизации и агрегации частиц шлака

Для исследования процесса пептизации и агрегации использовался косвенный метод - измерение скорости осаждения частиц тонкоизмельченного шлака в столбе жидкости.

Скорости осаждения частиц изучали на лабораторной установке, состоящей из стеклянных цилиндров объемом 0,5 л с нанесенными на них метками

высоты и перфорированного поршня длиной 40 см для равномерного перемешивания пульпы. Навеска тонкоизмельченного в фарфоровой мельнице шлака вводилась в цилиндр, туда же добавляли воду, кондиционированную до заданных значений pH. Опыты проводили при значениях $J : T = 10$. Полученную пульпу перемешивали перфорированным поршнем 10 раз. Через определенное время появлялась заметная граница между слоем осветленной воды *A* и осаждающейся твердой фазой (рисунок 4.1 б). При этом происходило расслаивание суспензии и появлялись зоны: *B* — свободного осаждения, *C* — стесненного осаждения и *D* — уплотнения осадка. По результатам строились кривые осаждения.

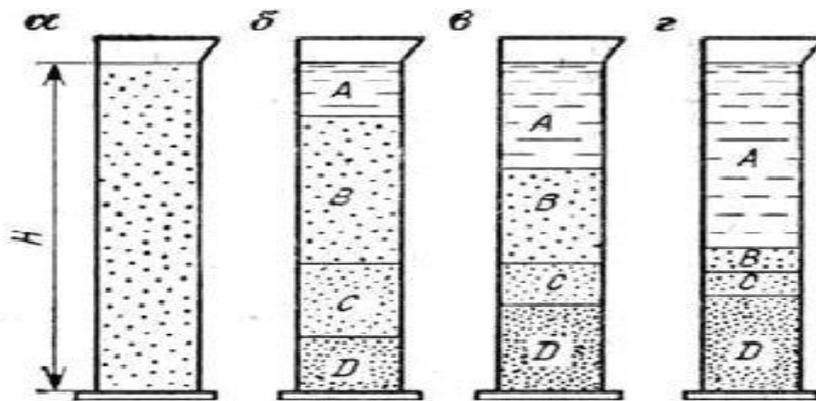


Рис.4.1 Лабораторная установка измерение скорости осаждения частиц

4.1.2. Изучение флокуляции

Для исследования флокуляции использовали прямой метод — микроскопический подсчет числа флокул в песках седиментации и косвенный — измерение скорости осаждения (см. п. 4.1.1). Эти методы позволяют судить о степени флокуляции по изменению указанных характеристик в результате агрегации частиц.

Микроскопическое изучение песков проводили с использованием анализатора видеоизображения «Минерал С7».

Седиментация проводилась по методике аналогичной п 4.1.1 в стеклянных цилиндрах, из которых через заданное время сливали с использованием сифона 2/3 столба жидкой фазы. Различием является подача дозированного реа-

гента- собирателя и комбинации реагентов-собирателей в пульпу при заданных значениях рН. Содержание основных элементов (Cu,Fe,Si) в песках и шлаках определяли химическим методом по ГОСТ 15934.1-91 «Концентраты медные. Методы анализа»; ТУ 1733-368-004-2012 «Руды медьсодержащие и полиметаллические», ГОСТ 23581.1-81 «Руды железные.Концентраты».

4.1.3 Изучение естественной флотуемости и смачиваемости

Изучение естественной флотуемости изучали методом беспенной флотации измельченного до содержания 95% класса минус 0,044 мм шлака в трубке Халимонда по методике, описанной Митрофановым [152] .Проведено пять параллельных опытов. Последовательность проведения опыта была следующая. В аппарат заливали 150 мл воды, в приёмник помещали навеску 0,5 г и открытием крана шлак загружали в зону агитации и затем в зону флотации. Воздух подавали в виде мелких пузырьков через расходный капилляр в штуцере. Сфлотированные частицы шлака скапливались в приёмнике. Выход шлака в концентрат периодически фиксировался по высоте концентратного столба.

Кроме того, дополнительно изучение смачиваемости определялось по ГОСТ Р 52129-2003(п7.9).

4.1.4.Определение дзета-потенциала поверхности шлака

Измерения дзета-потенциала шлаков проводилось на электроакустическом спектрометре Dispersion DT-310 (производства США).

Для испытания готовили пробы чистых минералов, измельчали в сухом виде в стаканчиковом керамическом истирателе до содержания класса 0,044 мм - 95% .Затем заливали кондиционированной до заданных значений рН водой. до содержания твердого 20%. Шлак измельчали в лабораторной керамической мельнице с использованием оборотной воды, кондиционированной до заданных значений рН. Значения рН были выбраны в диапазоне возможных в условиях флотационного обогащения и достигались подачей в систему 10% раство-

ра серной кислоты. Фактический гранулометрический состав измельченных проб определялся на лазерном дифракционном анализаторе Sympatec GmbH (Германия) с системой QUXEL для мокрого диспергирования, которая позволяет анализировать частицы в суспензиях и эмульсиях размером от 0,1 мкм до 3,5 мм.



Рисунок 4.2 -Спектрометр Dispersion DT-310(США)



Рисунок 4.3- Лазерный дифракционный анализатор Sympatec GmbH (Германия)

4.1.5 Изучение адсорбции ксантогената

Для изучения адсорбции использовали метод определения остаточной концентрации ксантогената в жидкой фазе пульпы[152], отделенной от подготовленного шлака (крупность 95% -0,044мм) после перемешивания его с раствором реагента заданной концентрации исходя из расхода ксантогената 100-500 г/т (20-150 мг/л) в течение 20 минут. Отношение ж/т соответствовало условиям основной флотации и составляло 20%. Определение концентрации бутилового ксантогената калия в растворе проводили по методике ГОСТ7927-75 «Ксантогенаты калия бутиловый и этиловый. Технические условия»

4.1.6 Изучение состояния поверхности частиц шлака

Изучение состояния поверхности частиц шлака после измельчения его в кислой и щелочной средах проводили микроскопическим, термогравиметрическим и ИК-спектроскопическим Фурье методами.

Микроскопическое изучение поверхности частиц шлака проводили с использованием электронного микроскопа JEOLJSM-6460 LV.



Рисунок 4.4- Прибор STA 449 F1 Jupiter

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) используют как один из видов термического анализа при изучении термических свойств материалов. Совмещенный ДСК-ТГ анализ (т.е. регистрация тепловых эффектов с одновременным текущим изменением массы образца) позволяет

контролировать процессы дегидратации, удаления летучих соединений, выгорания связующих. Полученные данные позволяют определить энтальпию фазовых переходов с точной привязкой к температурам реакций. Термогравиметрия проведена на приборе STA 449 F1 Jupiter совмещенного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Температурная программа – нагрев от 30 °С до 1450 °С. Скорость нагрева– 10 °С/мин. Атмосфера – аргон (20 мл/мин). Тигли корундовые с крышками. Держатель образца с термопарой типа S чувствительностью 1 мкВт.

Съемка инфрокрасных спектров проводилась на однолучевом спектрометре Vertex70 фирмы Bruker. Для съемки использовались таблетки, спесованные из смеси измельченного шлака третьего типа в фактической щелочной оборотной воде и в кондиционированной до pH5,5 оборотной воде с кристаллическим бромидом калия. Данная методика позволяет снизить погрешность измерений до 1,5% [81,104].

4.2 Теоретический анализ химических и физико-химических взаимодействий компонентов ионного состава жидкой фазы пульпы с поверхностью основных минеральных фаз шлака

Для объяснения наблюдаемых эффектов при флотации шлака с использованием подкисленной оборотной воды проведен анализ имеющихся литературных данных о поведении фаялита, магнетита, пирита и окисленных медных минералов в условиях кислых сред.

Из справочных данных [135,141] известно о взаимодействии фаялита с растворами кислот (серной, соляной) с образованием желеобразного активированного кремнезема.

Общеизвестно, что кислая среда способствует растворению магнетита с образованием комплексных соединений железа. Магнетит в кислых средах при рН менее 6,5 растворяется с образованием преимущественно ионов Fe^{2+} [145].

По С.М.Митрофанову [147] наличие в воде 15-20 мг/л соединений кремния вызывает сильную депрессию магнетита при рН >4.

По данным Г.В.Иллювиева, отраженным в трудах С.М.Митрофанова [147], изучавшего окисление пирита при различных рН, известно, что при рН ниже 6 в раствор переходят катионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Кроме того, пирит обладает очень высокой флотуемостью аэрофлотами при рН 2,5-3, ксантогенатами при рН 4,5-5[133],.

По данным Глембоцкого, ионы железа, сорбирующиеся в первую очередь на силикатных минералах, вызывают депрессию их флотации [144]. Сульфат железа (II) является общеизвестным классическим неорганическим коагулянтом, используемым в водоочистных технологиях. Для эффективной коагуляции необходимо поддерживать рН среды в пределах 5,5 - 7,5. [149]. Таким образом, можно предположить, что в кислой среде при рН 4,5-6,5 идет депрессия фаялита ионами железа, выделившимся с поверхности магнетита и пирита, депрессия магнетита и силикатов кремнеземом, выделившимся с поверхности фаялита, и активная флотация пирита медьсодержащего ксантогенатами.

Согласно полученным экспериментальным данным, описанным Румянцевой Е.Л. [129,134] обработка кислотами (серная, соляная) высокоосновного шлака сопровождается выделением «активной» кремневой кислоты. Максимальная концентрация «активной» кремнекислоты в технической дисперсии зафиксирована при рН=2. При этом, значение рН среды ≈ 6 ед., по мнению авторов [128, 129,134], можно считать началом формирования коллоидных частиц геля кремневой кислоты. По результатам исследований В.В.Тюкавкиной и соав-

торов [130], при обработке отвальных шлаков медно-никелевого производства растворами серной и соляной кислот были получены растворы, содержащие золь кремневой кислоты. При этом в раствор переходили не только кремневая кислота, концентрация которой достигала 36 г/дм^3 в пересчете на SiO_2 , но и железо, и цветные металлы. В результате получали смесь аморфного диоксида кремния и сульфата железа (II). Пороговой концентрацией кремневой кислоты в кислых растворах считается $0,1 \text{ г/дм}^3 \text{ SiO}_2$. Растворы с такой концентрацией и ниже, как правило, не подвержены осложнениям, связанным с образованием объемных, трудно фильтрующихся гелей кремневой кислоты, стойких экстракционных эмульсий.

По данным О.С. Богданова [131] при действии серной кислоты на поверхность силикатного минерала она становится более гидрофильной в результате образования поверхностной кремневой кислоты. По исследованиям И.В.Грайворонской [137] кислотная активация (обработка) металлургических силикатных шлаков, приводит к разрыхлению поверхностных слоев шлака, образованию слоя геля кремневой кислоты и увеличению количества адсорбционных центров OH и Si-OH . Причем увеличение рН среды с 2,2 до 4,8 приводит к более значительному ускорению адсорбции органических соединений, чем при дальнейшем повышении рН до 10,4.

Из патента [138] известно, что после обработки шлака кислотой удаляется с поверхности известковый налет, который переходя в жидкую фазу, что способствует повышению рН среды.

По данным Василенко Т.А. [136] кремневая кислота легко образует коллоидные растворы, образуя в воде отрицательно заряженные коллоидные частицы. Кремневая кислота является анионным полиэлектролитом и отрицательный заряд микроиона кремневой кислоты облегчает адсорбционное взаимодействие с положительно заряженными частицами.

Кремнесодержащие растворы при небольших расходах являются эффективными дефлокулянтами [142,143,148], способными диспергировать крупные механические агломераты в мелкие частицы. Анионы кремневой кислоты оса-

ждаются на положительно заряженных в кислых средах частицах фаялита, магнетита. Известно, что кремниевая кислота хорошо адсорбируется на поверхности железосодержащих фаз [138] (рисунок 4.5).

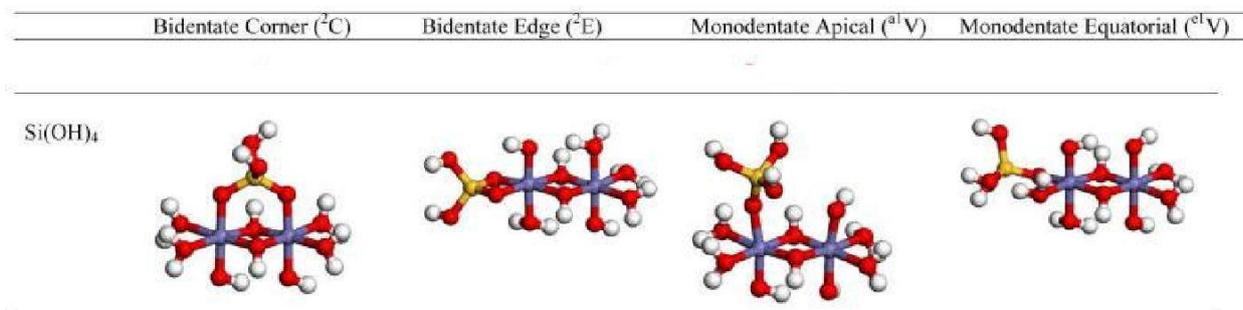


Рисунок 4.5-Модель закрепления кремневой кислоты на железосодержащих фазах (H-серый, O-красный, Fe-синий, Si –желтый)

Свежеобнаженная поверхность магнетитсодержащих частиц, реагируя с кислой средой, растворяется с образованием ионов железа, приводящих к образованию сульфата железа (II). Сульфат железа активирует пирит и одновременно способствует коагуляции [149,150] измельченных частиц. Причем идет селективный процесс взаимодействия кремневой кислоты с силикатными частицами.

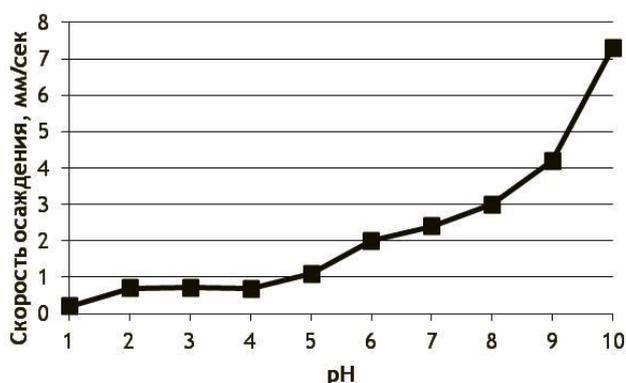
Взаимодействие оксидов кальция в шлаке с кислой жидкой фазой приводит к растворению известкового кальциевого налета на минералах и очищению поверхности. При этом поверхность частиц разрыхляется, становясь более восприимчивой к взаимодействию с составляющими пульпы.

При измельчении шлака в кислой среде происходит комплекс преобразований поликомпонентной поверхности шлака, приводящий к изменению его флотационных свойств. Представление шлака как совокупности трех основных его составляющих - фаялита, магнетита и пирита позволяет нам изучить механизм интенсификации его флотационных свойств, основываясь на изучении изменений поверхности каждого из минералов, в условиях приближенных к измельчению.

4.3. Экспериментальное изучение влияния параметров жидкой фазы пульпы на состояние поверхность фаз шлака.

4.3.1 Седиментационно-микроскопический анализ в цилиндрах

Скорость осаждения измельченных частиц (рисунок 4.6) шлака при седиментационном анализе прямопропорциональна снижению рН пульпы [108,122,151]. При рН от 11 до 5 идет плавное снижение скорости осаждения и при снижении рН от 6,5 скорость стабилизируется и стремится к нулю. Идет процесс пептизации при рН 6,0 и менее. Пептизация шлака в области рН максимального извлечения



меди подтверждается результатами эксперимента по осаждению тонкоизмельченного шлака в водной среде в зависимости от рН. При рН 10 ед. тонкоизмельченный шлак третьего типа проявляет себя как нестабильная суспензия составляет 7,5 мм/с.

Рис.4.6- Зависимость скорости осаждения стема, скорость осаждения суспензии измельченного шлака от рН

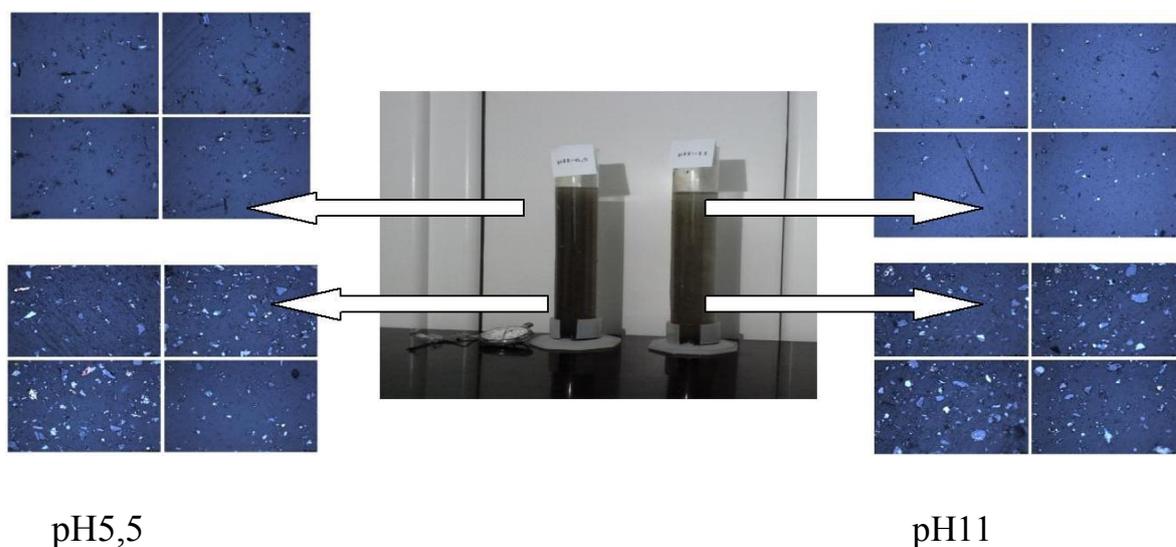
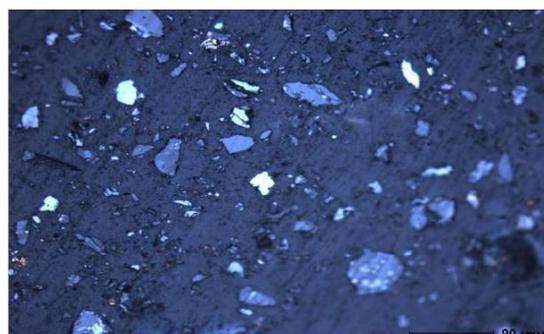
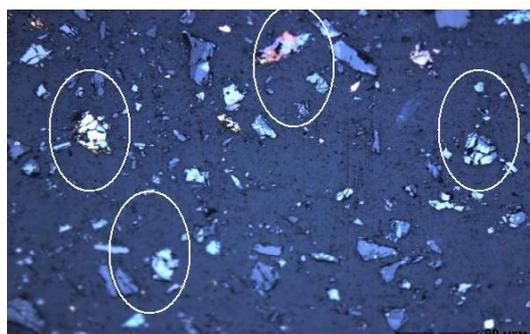


Рисунок 4.7- Седиментационный анализ слива и песков шлака при разных рН. Микровотографии твердого – пески и слив (увеличение 200 раз)



а) агрегаты медьсодержащих фаз

б) разобщенные частицы

Рисунок 4.8- Микрофотографии песков седиментационного анализа при разных рН (увеличение 200 раз) : а) рН 5,5 - выделены агрегаты медьсодержащих фаз; б) рН 11

Снижение рН суспензии до рН 8 ед. снижает скорость осаждения в пять раз и составляет уже 2 мм/с, в нейтральной среде при рН 7 скорость осаждения еще больше замедляется и в слабокислой среде при рН 6,5-5,5 суспензия становится стабильной. При этом на фоне стабилизации системы в песках при рН 6,5-5,5 микроскопическим анализом установлено увеличение количества флокул, (рисунок 4.7-4.8, таблица 4.1). Эти флокулы преимущественно содержат медьсодержащие, чаще сульфидные фазы, что свидетельствует об их селективной флокуляции.

Таблица 4.1 - Результаты седиментационно-микроскопического анализа

Условия седиментации	рН 5,5		рН 11	
	слив	пески	слив	пески
Общее количество частиц в препарате	128	456	76	592
В том числе: медьсодержащая фаза	17	51	13	58
силикатная фаза	45	106	20	237
Количество флокул	1	7	0	2
Количество во флокулах частиц:				
медьсодержащая фаза	4	5-7	-	2
силикатная фаза	1	2-3		4

Результаты седиментационно-минералогического анализа подтверждены результатами химического анализа слива и песков при разных рН (таблица 4.2)

Таблица 4.2 Результаты химического анализа слива и песков при разных рН

Наименование	Выход, %	β_{Cu} , %	β_{SiO_2} , %	β_S , %	β_{Fe} , %	ϵ_{Cu} , %	ϵ_{SiO_2} , %	ϵ_S , %	ϵ_{Fe} , %	рН
Слив	10,4	1,8	38,4	1,08	38,9	9,04	16,17	8,27	10,33	5,5
Пески	89,6	2,1	23,1	1,39	39,2	90,96	83,83	91,73	89,67	
Шлак	100,0	2,06	24,69	1,36	39,17	100,0	100,0	100,0	100,0	
Слив	5,2	2,26	24,9	1,24	39,4	5,98	5,04	4,70	5,11	11
Пески	94,8	1,95	25,7	1,38	40,1	94,02	94,96	95,30	94,89	
Шлак	100	1,97	25,65	1,37	40,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

В сливе через 2 минуты содержится 16,17%SiO₂, что в 3,2 раза больше чем при рН11, что свидетельствует о пептизации силикатных частиц при в кислыхрН 5,5.

4.3.2 Измерение ζ - потенциала и адсорбция ксантогената

Выделение чистых минералов из шлаковой системы практически является невозможным, поэтому, в эксперименте участвовали природные минералы магнетит, пирит, фаялит, халькопирит. Изучение поверхности этих минералов и медного шлака проводили измерением величин ζ -потенциала медного шлака в зависимости от рН среды(рисунок 4.9).

Пирит имеет изоэлектрическую точку при рН 7,4 и в кислой рН обладает положительным зарядом на всем протяжении. Для халькопирита изоэлектрическая точка получена при рН 7,5 и положительный заряд в кислой рН на всем протяжении. Поверхность магнетита перезаряжается при рН5,5 и в кислом диапазоне имеет положительный заряд. Поверхность фаялита перезаряжает при рН 6,5 имеет отрицательный заряд при положительных рН.

Так как на обогатительной фабрике переработка медных шлаков проводится в щелочной оборотной воде, то описание происходящих процессов целесообразно рассматривать с переходом от высокощелочной среды к кислой за счет подкисления водной фазы раствором серной кислоты.

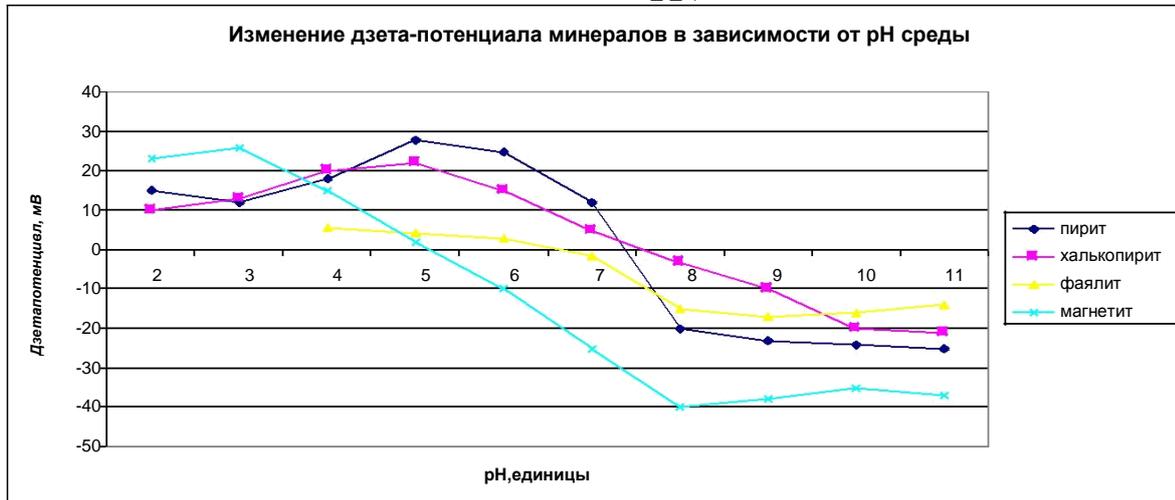


Рисунок 4.9 - Величина ζ -потенциала чистых минералов пирита, халькопирита, Фаялита, магнетита. Наблюдается видимая корреляция между изменением флотиремости фаялит –магнетито –пиритового шлама (рисунок 3.11) и его ζ -потенциала (рисунок 4.9). Анализируя изменения электрокинетического потенциала медного шлама в среде при разных значениях pH, выявлено, что в сильнощелочной среде оборотной воды тонкоизмельченный шлам третьего типа проявляет себя как нестабильная система. Усредненный дзета-потенциал частиц шлама близок к нулю, идет процесс неселективной флокуляции частиц, что влечет за собой снижение селективности процессов флотации. Введение в систему подкислителей (10% раствор серной кислоты или подотвальная вода с pH 2,5-5,5) до достижения слабокислой среды в 5,5 ед.pH, приводит к резкому увеличению (скачку) отрицательного заряда частиц (рисунок 4.10). Идет процесс дефлокуляции (пептизации) частиц, система переходит в устойчивое состояние. Вероятно в суммарную кривую ζ -потенциала частиц медного шлама наибольший вклад вносит ζ -потенциал фаялита. Тогда можно предположить, что максимальное извлечение медьсодержащих частиц шлама происходит в области пептизации фаялита, но флокуляции медьсодержащих техногенных минеральных фаз ассоциированных с пиритом (к изоэлектрическому состоянию поверхность пирита стремится при снижении pH менее 6, значения дзета -потенциала переходят из отрицательных в положительные)(рисунок 4.9). Изменению ζ -потенциала поверхности фаялита (для условий проведения измерений со снижением pH пульпы подкислени-

ем) вероятно способствует десорбция с его поверхности ионов Ca^{2+} , адсорбированных фаялитом из оборотной воды. Пептизация шлака в областях рН максимального извлечения меди подтверждается результатами изучения скорости осаждения шлака в зависимости от рН (п 4.3.1).

Из результатов (рисунок 4.10) определения ζ -потенциала шлака третьего типа при различных значениях рН пульпы, видно, что в высокощелочной среде шлак имеет незначительный положительный дзета-потенциал. Перезарядка поверхности происходит при рН пульпы около 12,5. Затем в щелочной среде рН=8-10,5, созданной известью, дзета-потенциал шлака имеет незначительный отрицательный заряд и можно говорить о коагуляционных процессах под действием избытка ионов Ca^{2+} .

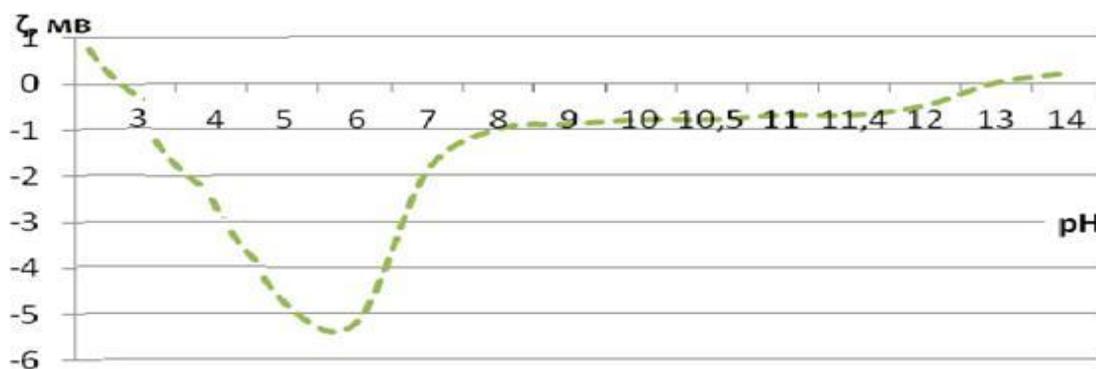


Рисунок 4.10- Влияние рН пульпы на электрокинетический потенциал медного шлака фаялит-магнетито-пиритового типа

При смещении рН в кислый диапазон, начинает расти отрицательное значение ζ -потенциала, которое достигает максимума при рН 5,5-6. Дальнейшее снижение рН приводит к постепенному стремлению к нулевому заряду и при рН 4,5 система стабилизируется и ζ -потенциал имеет постоянный заряд 2,5. Выявленное соответствие скорости осаждения частиц шлака и ζ -потенциала представлено в таблице 4.3.

Таблица 4.3- Зависимость скорости осаждения частиц от дзета-потенциала

ζ , мВ	v, мм/сек	pH
-0,5	12	12
-0,7	10	11
-1,0	3	8
-5	2	6
-5,5	1,2	5,5
-5	нет видимого осаждения	5

Определено, что с ростом величины ζ -потенциала скорость осаждения частиц снижается .

При измельчении шлама наибольший выход гидрофобных частиц получен при pH 5,5. Увеличение гидрофобизации частиц в кислой среде подтверждено методом беспенной флотации в трубке Халимонда (таблица 4.4) и изучением адсорбции ксантогената по остаточной концентрации в растворе (рис.4.8.)

Таблица 4.4 Результаты беспенной флотации медного шлама фаялит –магнетито-пиритового типа после измельчения его при разных pH

pH	Выход, %	Содержание Cu, %
11	15,98	3,84
9	16,32	3,98
6	27,14	4,09
5,5	31,92	4,6
4	34,67	4,8

При снижении pH в измельчении выход частиц на поверхности в нейтральной среде при pH 7,5 и содержание в них меди увеличится. Следовательно можно говорить о избирательной гидрофобизации медьсодержащих частиц шлама.

Изучение адсорбции ксантогената по остаточной концентрации (рисунок 4.11) показало, что снижение адсорбции коррелирует с флотационным экспериментом, в котором при измельчении шлама в кислой среде получено извлечение меди в концентрат выше, чем в щелочной (таблица 5.2-5.4).

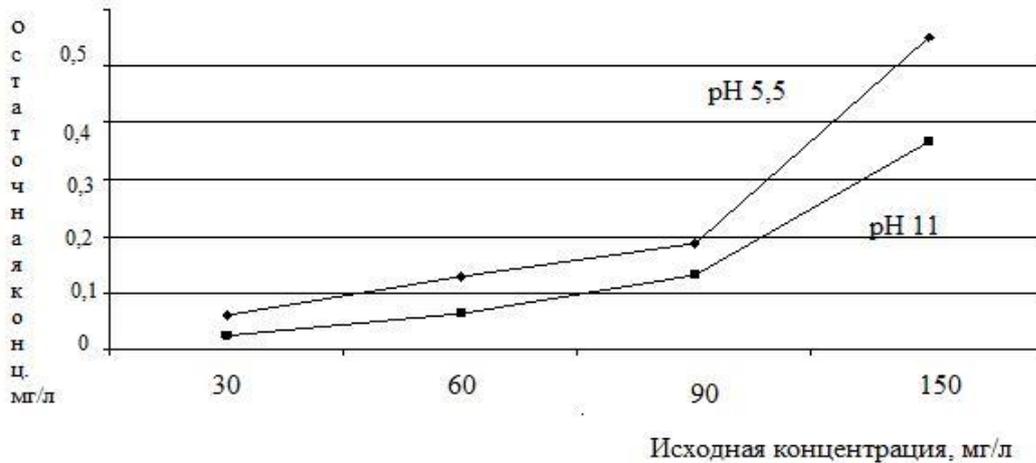


Рисунок 4.11- Сорбционная кривая ксантогената бутилового калия на шлаке , измельченном в кислой и щелочной рН

Изменение ζ - потенциала поверхности шлака обусловлено изменением ионного состава жидкой фазы, которое наиболее отчетливо проявляется при рН5,5. Для выявления изменений нами было изучено влияния рН среды пульпы в измельчении на содержание в водной фазе ионов меди, цинка, кремния, железа, кальция, магния (таблица 4.5) . Анализ показал, что со снижением рН наблюдается увеличение содержания всех анализируемых ионов. Экспериментально определено, что резкое увеличение содержания анализируемых ионов в жидкой фазе наблюдается при измельчении медного шлака в среде при рН 5,5-6 ед. Например, полученные значения показывают, что при рН 5,5 в жидкую фазу пульпы переходит $320,45 \text{ мг/дм}^3$ оксида кремния. При такой концентрации становится возможным мицеллообразование (см. параграф 4.4)

Таблица 4.5-Концентрации элементов в жидкой фазе пульпы.

рН воды	рН среды	SiO ₂ мг/дм ³	Cu мг/дм ³	Fe общ мг/дм ³	Ca мг/дм ³	Mg мг/дм ³	SO ₄ ²⁺ мг/дм ³
до измельчения							
11,0		35,4	0,1	0,175	404,7	2,54	2,0
после измельчения							
11,0	10,0	38,21	0,18	0,396	309,3	4,86	1,9
8,5	9,0	44,71	0,2	0,401	613,32	6,08	1,4
5,5	7,3	320,45	3,4	20,00	678,71	43,74	17,6
4,0	6,7	1609,21	6,9	192,90	945,89	49,81	23,8
2,5	6,1	2134,23	15,7	237,80	1130,25	64,40	31,5

Рост концентрации ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Fe}^{\text{общ}}$ в жидкой фазе пульпы зафиксирован с понижением рН, что вероятно обусловлено постепенным растворением шлака.

4.3.3 Термографическое и спектральное изучение состояния шлака и его поверхности после измельчения в щелочной и кислой средах

Термогравиметрический анализ измельченного шлака показывает, что процесс дегидратации шлака, измельченного в щелочной среде (рисунк 4.12), начинается при нагреве от 66.4 до 505,7С. Дегидратация шлака, измельченного в кислой среде (рисунк 4.13), происходит от 90 до 417 С. Кроме того потеря массы шлака измельченного в кислой среде в два раза больше потери массы шлака измельченного в щелочной среде, что может свидетельствовать о процессах удаления большего количества воды с гидрофилизированного шлака, разрыхления, разложения его в кислых средах

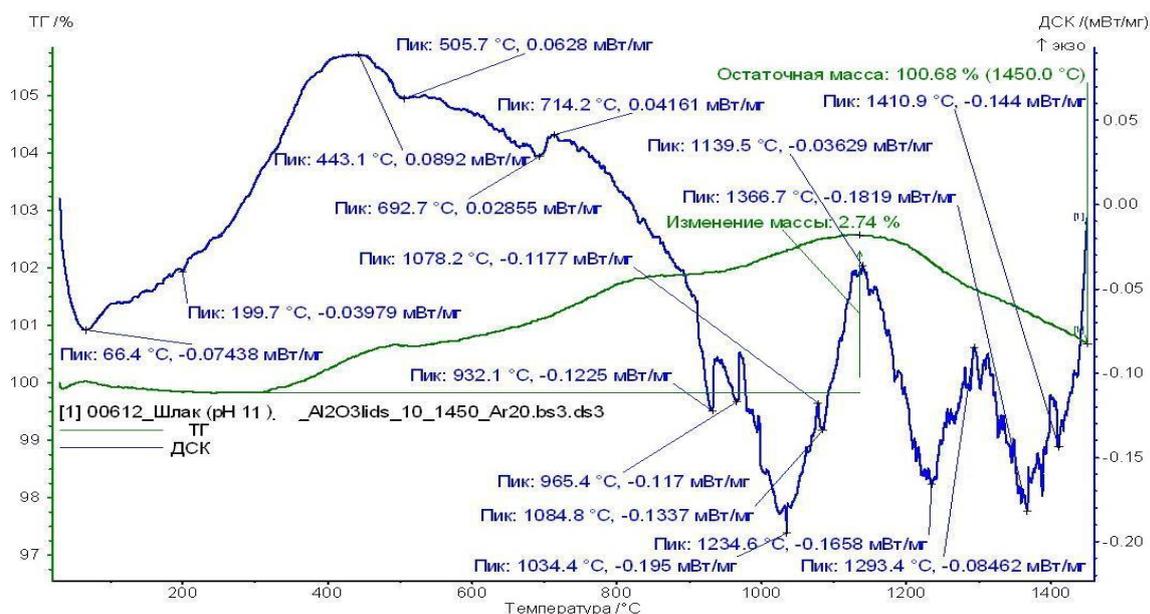


Рисунок 4.12 -Термогравиметрические кривые поверхности медного шлака третьего тиа, измельченного при рН11

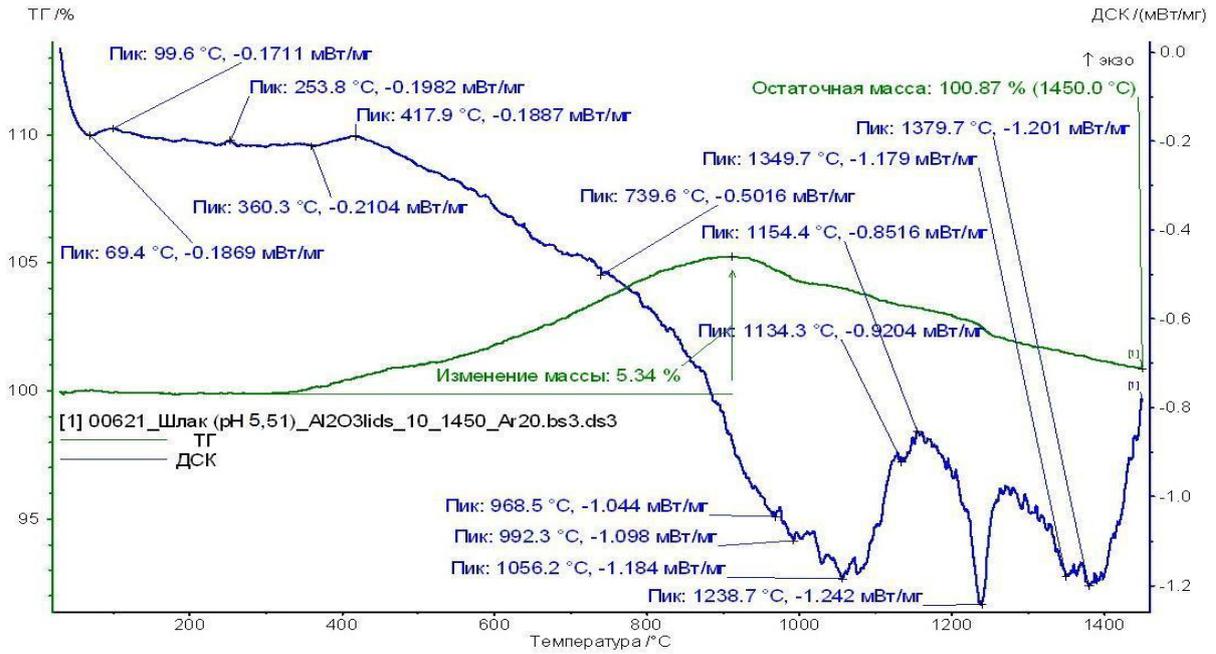


Рисунок 4.13 - Термогравиметрические кривые поверхности медного шлака третьего типа, измельченного при pH 5,51

Модификация поверхности частиц шлака, способствующая интенсификации флотации в кислых средах подтверждается результатами инфракрасной спектроскопии (ИКС -Фурье) (рисунок 4.14) Характеристическая полоса

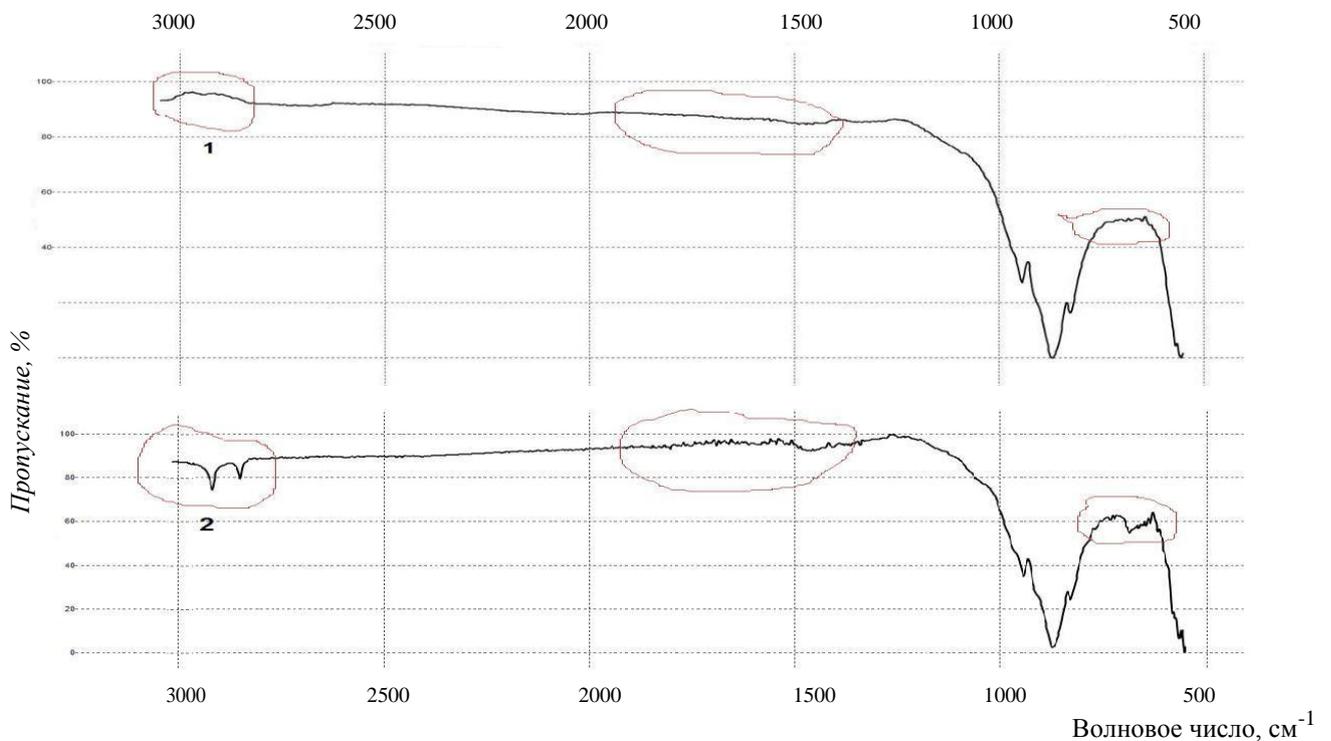


Рисунок 4.13- ИКС-Фурье шлака третьего типа после измельчения при: 1) pH 5,5; 2) pH 11

валентных колебаний O-Si-O в области $600-800\text{ см}^{-1}$ и $1300-1800\text{ см}^{-1}$ на спектре 2 при рН12 сглаживается на спектре шлама измельченного при рН5,5-6, что может служить доказательством выделения кремневой кислоты с поверхности шлама в раствор при рН 5,5-6. Кроме того наличие колебаний групп ОН характерных для кристаллизационной 104, адсорбированной на шлаке молекул воды $2750-3000\text{ см}^{-1}$ после измельчения шлама в среде с рН 12 (спектр2), что говорит о гидрофильности шлама в этих условиях. Исчезновение колебаний при рН 5,5-6 в области $2750-3000\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о гидрофобизации поверхности шлама при измельчении его в кислой среде при рН 5,5-6.

4.4 Механизм активации медьсодержащих частиц медного шлама

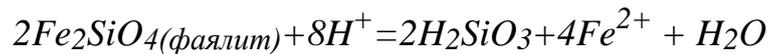
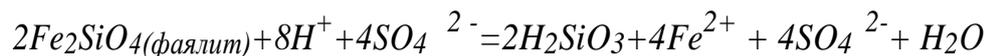
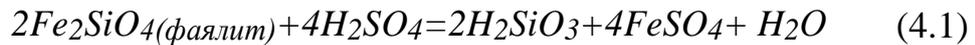
Проведенный комплекс исследований, включающих теоретический анализ, минералогическое, физико-химическое, флотационное изучение шлаковой системы с визуализацией информации, термодинамический анализ, ИК спектроскопию, химический анализ, сопоставление и синтез полученной информации, позволил выявить механизм снижения извлечения фаялита и повышения флотационной активности медьсодержащих фаз шлама при найденной нами последовательности процессов, приводящих к интенсификации флотации.

Изучение изменения дзета-потенциала фаялита без предварительной механоактивации показало, что точка нулевого электрокинетического потенциала (изоэлектрическое состояние) находится рядом со значением рН 7. При рН меньше точки изоэлектрического состояния поверхность протонируется и демонстрирует суммарный положительный заряд и соответственно более высокое сродство к отрицательным ионам, которые могут находиться в жидкой фазе пульпы.

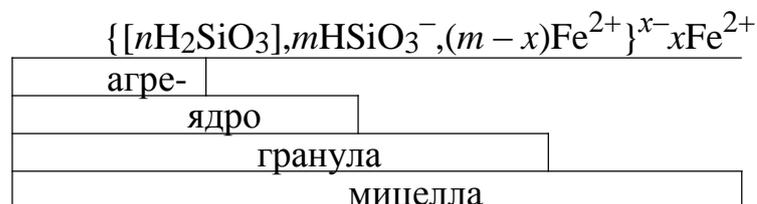
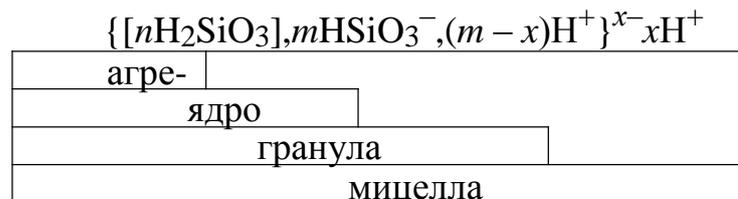
Изучение изменения суммарного ζ (дзета) - потенциала частиц тонкоизмельченного механоактивация в кислой среде (механоактивация) шлама показывает, что в области рН 5,5-6,5 наблюдается максимальное отрицательное суммарное значение дзета-потенциала (см. рисунок 4.10). На фаялит в шлаке приходится 36% (см глава 2 таблица 2.16), вероятно, поэтому изменения на

границе раздела фаялит-вода, в двойном электрическом слое частиц фаялита вносят значительный вклад в суммарную величину и знак дзета-потенциала.

Основываясь на том, что в этой области значений pH после измельчения (механоактивации) шлама в отфильтрованной жидкой фазе пульпы установлено появление кремниевой кислоты ($\text{SiO}_2 = 0,36 \text{ г/дм}^3$ (глава 4 таблица 4.3)), механизм увеличения отрицательного дзета - потенциала поверхности фаялита представляется следующим: при попадании в водную среду с pH 5,5-6,5, содержащую диссоциированную на ионы H_3O^+ , HSO_4^- и SO_4^{2-} серную кислоту, поверхностное растворение фаялита (Fe_2SiO_4) в результате гидратации сопровождается разрушением поверхности с образованием метакремниевой кислоты по реакции(4.1)



Кремниевая кислота H_2SiO_3 - очень слабая, непрочная, в воде малорастворимая, образует коллоидные растворы. Роль компенсирующих ионов (противоионов) могут выполнять ионы водорода или железа. Образуются мицеллы состава

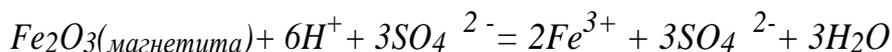
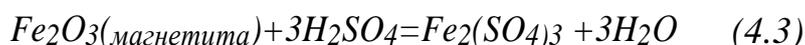
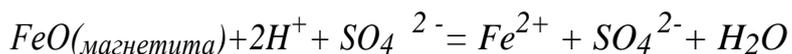


То есть, при образовании отрицательно заряженного ядра её мицелла достраивается за счет ионов водорода или железа в диффузной части ДЭС, что приводит к снижению ζ (дзета) - потенциала. Перезарядке поверхности фаялита способствуют потенциалопределяющие ионы SiO_3^{2-} , которые не участвуют в

мицеллообразовании и распределяются как в адсорбционном, так и в диффузном слоях ДЭС. Наличие ионов SiO_3^{2-} в адсорбционном слое подтверждено результатами ИКС (см. главу 4.3.3, рисунок 4.13). Адсорбция мономерных форм кремниевой кислоты зависит от pH среды. По данным [139,140] при увеличении pH от 3,0 до 6,5 этот процесс развивается.

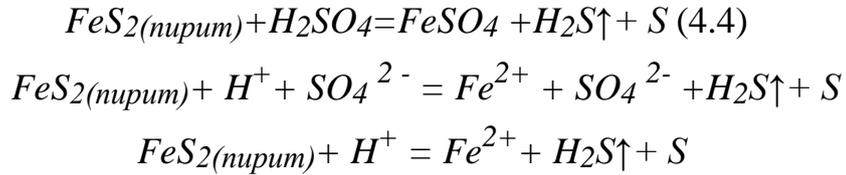
При pH 5,5-6,5 ДЭС фаялита претерпевает прогрессивное депротонирование, поверхность в результате адсорбции SiO_3^{2-} (адсорбция по средству с внедрением в адсорбционный слой ДЭС) становится отрицательно заряженной. Это приводит к увеличению электростатической силы отталкивания между двумя отрицательно заряженными частицами фаялита. Наблюдается пептизация фаялита, что подтверждается результатами изучения влияния pH среды на скорость осаждения шлама в суспензии (см. гл. 4.3.1 рисунок 4). Лиофильный коллоид, стабилизируя суспензию, играет роль гидрофилизующей пленки, что объясняется высоким сродством кремния к кислороду [102].

Свежеобнажённая поверхность частиц магнетита в водной среде растворяется с переводом в жидкую фазу ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Переходу способствует и разрушение поверхности по реакциям(4.2-4.3):



Ионы железа, находящиеся в жидкой фазе пульпы, адсорбируются на поверхности медистого пирита и активируют его, а противоионы SO_4^- , скапливаясь в диффузионной части ДЭС способствуют снижению его положительного ζ (дзета) – потенциала, который характерен для области кислых и слабокислых значений (см. гл 4.3.2, рисунок 4.10), что способствует коагуляции измельченных частиц пирита шлама.

Известно [98,102,141,144,147], что основной сульфид колчеданных руд - пирит при взаимодействии с диссоциированной серной кислотой выделяет сероводорода по реакции (4.4), что подтверждается резким запахом сероводорода при выгрузке из мельницы измельченного в слабокислой среде шлака фаялит-магнетито-пиритового типа.



При этом образуется элементарная сера(4.5), способная оказывать гидрофобизирующее действие на поверхность окисленных фаз меди за счет её сульфидизации. Ионы железа, которые перешли в жидкую фазу в результате поверхностного растворения всех железосодержащих фаз образуют при контакте с выделившимся сероводородом сульфид железа, который адсорбируясь по сродству преимущественно на пирите дополнительно гидрофобизирует его, активируя флотацию его собирателем.



В области значений рН 5-6 частицы пирита имеют ζ (дзета) - потенциал несколько смещенный в положительную область, но близкий к нулю (см рисунок 4.9). Противоионы SO_4^{2-} , изначально находящиеся в водной фазе скапливаясь в диффузионной части ДЭС способствуют снижению его положительного ζ (дзета) – потенциала (рисунок 4.10), что способствует коагуляции измельченных частиц пирита шлака.

Содержащиеся в оборотной воде, кондиционированной до кислых значений рН подотвальной водой, ионы меди так же модифицируют поверхность «медистого пирита», способствуя селективному закреплению на ней собирателя и гидрофобизации поверхности.

Подача собирателя (сочетания собирателей) в пульпу, в которой фаялит находится в диспергированном, пептизированном состоянии, медистый пирит скоагулирован и активирован, окисленные медьсодержащие фазы сульфидизированы приводит к более свободному доступу собирателя к медьсодержащим

фазам, их селективной гидрофобизации и флокуляции, что повышает их флотированность и соответственно извлечение меди в концентрат.

Таким образом, механизм повышения извлечения меди из плохо раскристаллизованных, тонкоизмельченных фаялит-магнетито-пиритовых медных шлаков наиболее выражено проявляющемся при измельчении при pH 5,5 является комплексным и заключается в следующем.

1) Пептизация и депрессия фаялита за счет адсорбции продуцируемых при растворении фаялита продуктов метакремниевой кислоты в ДЭС.

2) Модификация и коагуляция частиц медистого пирита ионами Fe^{2+} переходящими в жидкую фазу пульпы при растворении магнетита.

3) Гидрофобизация поверхности окисленных медьсодержащих фаз элементарной серой и сероводородом, образующимися при разложении поверхности пирита в кислой среде.

4) Активация ионами меди пиритовых медьсодержащих глобул (медистого пирита).

5) Повышение контрастности поверхности измельченных частиц шлака за счет растворения известкового налета.

Все это обеспечивает более селективное закрепление собирателя на подготовленной поверхности медьсодержащих фаз, что подтверждается повышением извлечения меди в концентрат при снижении адсорбции ксантогената (гл.5, таблица 5.2-5.4)

4.5 Выводы

1. Установлено, что подача кондиционированной до pH 5,5 оборотной воды в измельчение увеличивает выход концентрата. При этом наблюдается снижение адсорбции собирателя – ксантогената. Минералогическое изучение концентратов, выявило рост медьсодержащих частиц и «пиритовых медьсодержащих глобул», что позволяет предположить более эффективную их гидрофобизацию. Увеличение гидрофобности сульфидных частиц в кислой среде подтверждено методом свободного флотирования в трубке Халимонда.

2. Измельчение шлака в кислой подотвальной воде ведет к повышению рН до нейтральных значений 7-7,4, в зависимости от времени измельчения. Что объясняется растворением известкового налета и образованием сульфата кальция CaSO_4 по реакции:



Концентрация CaSO_4 в водной части флотационной пульпы шлака при рН 5-6,5 не превышает предел растворимости (2,4 г/дм³ или по Са 0,7 г/дм³) и, следовательно, CaSO_4 практически не выпадает в осадок. Поверхность разных фаз измельченного шлака становится более флотационно контрастной, разрыхляется, становясь восприимчивой к взаимодействию с составляющими пульпы. Изменение поверхности медного шлака в кислой среде подтверждается термогравиметрией и ИК спектроскопией. Потеря массы шлака, измельченного в кислой среде, в два раза больше потери массы шлака, измельченного в щелочной среде, что может свидетельствовать о большей гидратации, вследствие разрыхления, разложения его поверхности.

3. Введение в систему (измельченный шлак-щелочная оборотная вода) подкислителей до достижения среды рН 5,5 ед. приводит к резкому увеличению (скачку) отрицательного ζ -потенциала. Эксперимент по осаждению тонкоизмельченного шлака в водной среде показывает, что при рН 5-6 ед. идет процесс дефлокуляции (пептизации) частиц, система переходит в устойчивое состояние, в песках увеличивается количества флокул, преимущественно медьсодержащих сульфидных фаз, что свидетельствует о селективной флокуляции сульфидов при пептизации силикатов.

4. Доказательством продуцирования кремниевой кислоты поверхностью фаялита шлака в слабокислой рН 5,5 водной фазе пульпы является сглаживание характеристической полосы валентных колебаний О-Si-O в области 600-800 см⁻¹ и 1300-1800 см⁻¹ на спектре шлака измельченного при рН 5,5 в сравнении со спектром шлака, измельченного при рН 11. Исчезновение колебаний групп ОН характерных для кристаллизационной, адсорбированной на шлаке молекул во-

ды 2750-3000 см⁻¹ на спектре шлака измельченного при рН 5,5 свидетельствует о большей степени его суммарной гидрофобизации в сравнении со шлаком измельченным при рН 11.

5. Измельчение при рН 5,5 ед. приводит к резкому увеличению в водной фазе ионов железа, меди, цинка, кальция, магния и оксида кремния. ($SiO_2 = 0,36$ г/дм³). Концентрация кремниевой кислоты по SiO_2 в воде более 100 мг/л, что предопределяет возможность образования мицелл, в которых потенциалопределяющими являются прочно связанные с ядром ионы SiO_3^{2-} .

6. Повышение флотационной активности медьсодержащих фаз труднообогатимого лежалого медного шлака фаялит-магнетито-пиритового типа достигается механохимической активацией при измельчении его в кислой технологической воде рН 5,5, способствующей повышению их гидрофобности и селективному агрегированию, сульфидизации окисленных форм меди, активации пиритовых медьсодержащих глобул, на фоне депрессии силикатов вследствие действия выделяющейся с поверхности фаялита кремниевой кислоты.

Механизм повышения извлечения меди из плохо раскристаллизованных, тонкоизмельченных фаялит-магнетито-пиритовых медных шлаков является комплексным и заключается в следующем.



Пептизация и депрессия фаялита за счет адсорбции продуцируемых при растворении фаялита продуктов метакремниевой кислоты в ДЭС.



Гидрофобизирующая модификация поверхности медистого пирита адсорбирующемся на нем по сродству сульфидом железа, который образуется при контакте ионов Fe^{2+} и продукта разложения свежееобнаженной поверхности пирита в кислой среде – сероводорода.



Гидрофобизация поверхности окисленных медьсодержащих фаз элементной серой и сероводородом, образующимися при разложении поверхности пирита в кислой среде.

✓ Активация ионами меди пиритовых медьсодержащих глобул (медистого пирита).

✓ Повышение контрастности поверхности измельченных частиц шлака за счет растворения известкового налета.

Все это обеспечивает более селективное закрепление собирателя на подготовленной поверхности медьсодержащих фаз.

ГЛАВА 5 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРИЕМ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ФЛОТАЦИИ МЕДНОГО ШЛАКА В УСЛОВИЯХ ДЕЙСТВУЮЩЕГО ВОДОБОРОТА ОБОГАТИТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ

5.1 Изучение возможности применения комбинации сульфгидрильных реагентов-собираелей при флотации труднообогатимого лежалог медного шлака.

Изучена возможность при интенсификации флотации медного шлака измельчением его при рН 5,5 применения комбинации сульфгидрильных реагентов-собираелей бутилогвого ксантогената калия (БКК) и аэрофлотов серии БТФ. Выбор дополнительного собирателя основан на возможности реагента проявлять свои собирательные свойства в кислых средах [74,76-82,99,103,106,107,111,112].

Аэрофлоты серии БТФ(1624,1614,1522,1541,1552,163) [108,109]. представляют собой водный раствор диалкилдитиофосфата натрия, массовая доля основного вещества от 48до 70%. Обладают пенообразующими свойствами. Реагенты рекомендуется использовать во всех случаях, когда имеются трудности с достижением необходимых показателей по извлечению металлов. Устойчивы в области рН 4-12, что позволяет проводить флотацию сульфидов, в том числе железа (пирита и пирротина), в слабокислых и кислых средах. Может использоваться в качестве собирателя самостоятельно в виде 5-20% водного раствора, натуральном виде или в сочетании с ксантогенатами. Расход в зависимости от типа сырья.

Сравнение , оценка и выбор оптимального режима флотации проводились по показателям эффективности обогащения рассчитанной по формуле Хенкока – Луйкена(5.1). [101]..

$$E=Y_i(\beta_i-\alpha)/\alpha(100-\alpha), (5.1)$$

где Y_i выход пенного продукта, %

β_i –содержание меди в пенном продукте

α –содержание меди в исходном шлаке

Анализ результатов (рисунок 5.1) сравнительных серий флотационных опытов с применением дополнительного собирателя БТФ на фактической оборотной воде при рН 11-12 в измельчении и флотации выявил, что подача во флотационный процесс любой модификации дополнительного реагента из изучаемых позволяет значительно снизить общий расход собирателя. При этом увеличивается выход продукта с «головой» и выход общего концентрата.

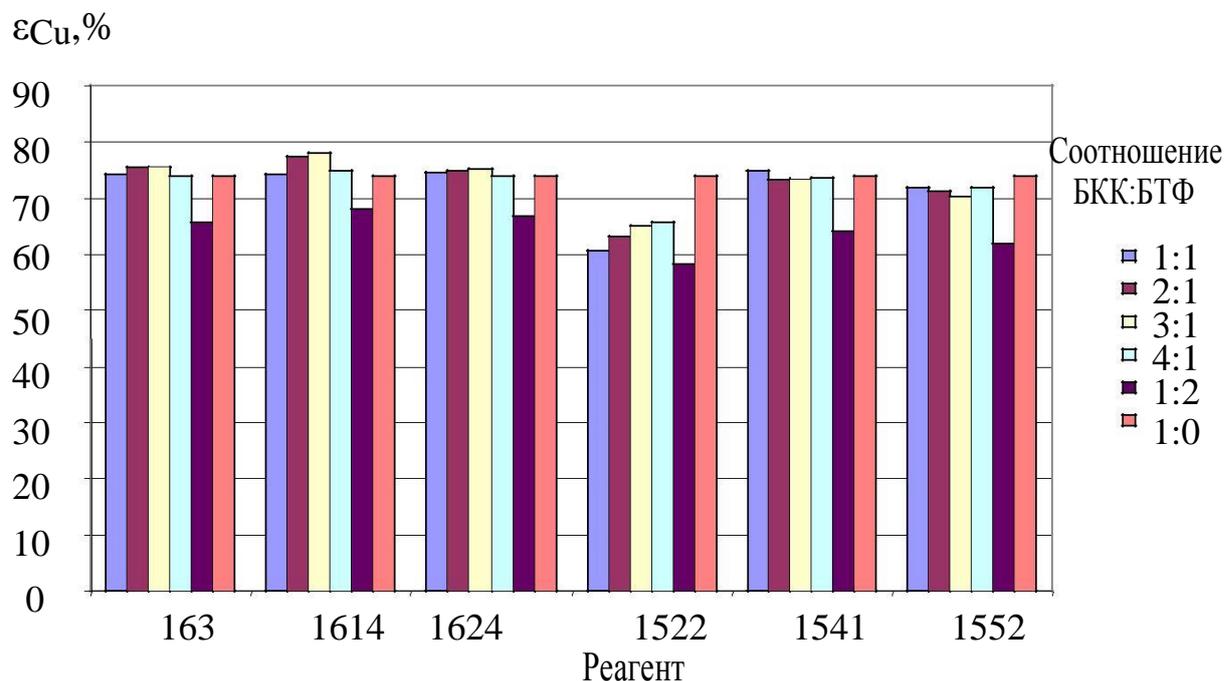


Рисунок 5.1- Извлечения меди в концентрат при различных соотношениях основного и дополнительного собирателей

Наилучшие показатели флотации получены с применением БТФ 163 и БТФ 1614. Оптимальное соотношение ксантогената бутилового калия и БТФ составило 3:1. При этом извлечение меди в грубый концентрат в открытом цикле 77,85% получено при использовании сочетания БКК + БТФ 1614 при его суммарном расходе 300 г/т, то есть суммарный расход собирателя сократился на 100 г/т (таблица 5.1).

Таблица 5.1- Результаты флотации медного шлака при снижении суммарного расхода собирателей.

Продукт	Выход,%	β_{Cu} , %	ε_{Cu} , %	Условия
Σ гр Си конц-т	13,51	11,02	73,92	рН измельчение=11,0 рН флотация= 12,0 БКК 400г/т
Отв. хвост	86,49	0,61	26,08	
Шлак	100	2,01	100	
Σ гр Си конц-т	13,95	10,9	75,61	рН измельчение=11,0 рН флотация= 12,0 БКК+БТФ 163 Σ 300 г/т
Отв. хвост	86,05	0,57	24,39	
Шлак исходный	100,0	2,01	100	
Σ гр Си конц-т	14,53	10,75	77,85	рН измельчение=11,0 рН флотация= 12,0 БКК+БТФ 1614 Σ 300 г/т
Отв. хвост	85,47	0,52	22,15	
Шлак	100	2,01	100	

Результаты флотационных опытов с использованием режима с поддержанием одного и того же заданного значения рН и в измельчения и во флотации, с подачей установленной оптимальной комбинации собирателей (БКК :БТФ1614 =3:1) с изменением суммарного расхода реагентов представлены в таблице 5. 2.

Таблица 5.2 - Результаты флотации медного шлака при различных рН процесса и комбинации собирателей

Наименование	Выход,%	β_{Cu} , %	ε_{Cu} , %	Условия
Σ гр Си конц-т	14,53	10,75	77,85	рН измельчение=11,0-11,5 рН флотация =12,0-12,5 БКК+БТФ 1614 Σ 300 г/т
Отв. хвост	85,47	0,52	22,15	
Шлак исходный	100	2,01	100	
Σ гр Си конц-т	18,3	9,27	84,53	рН измельчение = 5,5-6 рН флотация = 7,5-8 БКК+БТФ 1614 Σ 200 г/т
Отв. хвост	81,7	0,38	15,47	
Шлак исходный	100	2,01	100	

Из таблицы видно, что снижение рН процесса до 5,5-8 позволило получить прирост по извлечению меди на 6,68% при потере качества концентрата по меди на 1,48%, при этом требуемый суммарный расход собирателя снизился на 50% до 200 г/т.

Изучение распределение железа общего, серы сульфидной, золота и серебра между концентратом и отвальным хвостам при различных режимах флотации выявило, что прирост извлечения меди, золота, серебра и снижения потерь с отвальными хвостами соответствует росту извлечения железа и серы в концентрат (таблица 5.3). Следовательно, прирост извлечения меди связан с ростом извлечения в концентрат сростков медьсодержащих фаз с сульфидом железа. Анализ концентратов и хвостов флотации на содержание золота и серебра при различных реагентных режимах показал, что при снижении рН оборотной воды в измельчение и подаче комбинации собирателей, наблюдается прирост извлечения золота и серебра в концентрат (таблица 5.4).

Таблица 5.3 - Результаты извлечения меди, серы, железа в концентрат при различных режимах флотации.

Наименование	Выход, %	β^{Cu} , %	β^S , %	β^{Fe} , %	ε^{Cu} , %	ε^S , %	ε^{Fe} , %	Условия
Σ гр Си конц-т	13,51	11,02	5,04	40,25	73,92	35,67	12,74	рН11 БКК 400г/т
Отв. хвост	86,49	0,61	1,42	43,05	26,08	60,86	87,26	
Исходн. шлак	100	2,02	1,91	42,67	100	100	100	
Σ гр Си конц-т	16,97	9,62	6,53	40,67	81,07	58,16	16,17	рН-8 БКК 400г/т
Отв. хвост	83,03	0,46	0,76	43,08	18,93	41,84	83,83	
Исходн. шлак	100	2,01	1,91	42,67	100	100	100	
Σ гр Си конц-т	17,6	9,62	7,00	42,2	84,05	67,8	17,88	рН-5,5 БКК 400г/т
Отв. хвост	82,4	0,39	0,7	41,4	15,95	32,2	82,12	
Исходн. шлак	100	2,01	1,82	41,54	100	100	100	
Σ гр Си конц-т	14,53	10,75	5,89	39,65	77,46	45,48	13,52	рН-11 БКК +БТФ 1614 300г/т
Отв. хвост	85,47	0,52	1,1	43,1	22,54	54,52	86,48	
Исходн. шлак	100	1,98	1,88	42,59	100	100	100	
Σ гр Си конц-т	17,3	9,75	6,88	40,54	83,6	64,27	16,86	рН-8 БКК +БТФ 1614 250г/т
Отв. хвост	82,7	0,4	0,8	41,8	16,4	35,73	83,14	
Исходн. шлак	100	2,02	1,85	41,58	100	100	100	
Σ гр Си конц-т	18,3	9,27	7,03	41,12	84,53	68,92	18,2	рН-5,5 БКК +БТФ 1614 200 г/т
Отв. хвост	81,7	0,38	0,71	41,5	15,47	31,08	81,8	
Исходн. шлак	100	2,01	1,87	41,44	100	100	100	

Таблица 5.4- Результаты опытов с применением БКК и комбинации БКК с БТФ 1614

Наименование	Выход, %	β^{Cu} , %	β^{Au} , г/т	β^{Ag} , г/т	ε^{Cu} , %	ε^{Au} , %	ε^{Ag} , %	Условия
Σ Си конц-т	14,17	10,55	1,43	46,4	73,97	48,57	62,99	Измельчение pH-11 БКК400 г/т
Отв. хвост	85,83	0,61	0,25	4,0	26,03	51,43	37,01	
Исходн. шлак	100	2,01	0,42	11,5	100,0	100,0	100,0	
Σ Си конц-т	19,14	9,02	1,15	40,2	84,22	54,18	72,38	Измельчение pH-5,5 БКК400 г/т
Отв. хвост	80,86	0,40	0,23	3,45	15,78	45,82	27,62	
Исходн. шлак	100	2,05	0,41	10,10	100,0	100,0	100,0	
Σ Си конц-т	15,3	9,93	1,32	44,8	79,02	48,82	64,11	Измельчение pH-11 БКК:БТФ 3:1 250 г/т
Отв. хвост	84,7	0,48	0,25	4,53	18,04	51,18	35,89	
Исходн. шлак	100	1,92	0,41	10,69	100,0	100,0	100,0	
Σ Си конц-т	18,01	9,65	1,38	42,9	85,13	60,25	72,92	Измельчение pH-5,5 БКК:БТФ 3:1 200 г/т
Отв. хвост	81,99	0,37	0,2	3,53	14,86	39,75	27,08	
Исходн. шлак	100	2,04	0,41	10,59	100,0	100,0	100,0	

Использование реагентов серии БТФ в качестве дополнительных собирателей к ксантогенату бутиловому калия (БКК) при флотации шлака в оборотной воде горнообогатительного предприятия позволяет повысить извлечение меди, золота, серебра в концентрат при снижении в два раза суммарного расхода собирателя по сравнению с традиционно применяемым реагентным режимом.

В щелочной среде (pH более 11), прирост по извлечению меди в концентрат при ожидаемом снижении качества концентрата получен с применением реагентов БТФ: 1541,163, 1624,1614. Полученная зависимость по сериям БТФ сохраняется и при снижении pH в эксперименте до 5,5.

Наилучшие результаты в открытом цикле получены при использовании реагента БТФ1614 в его соотношении с ксантогенатом БКК: БТФ =3:1. В кислой среде (pH5,5) прирост по извлечению в концентрат составил: меди 5,05%, золота 0,25%, серебра 1,12%. Содержание меди в отвальных хвостах снижено с 0,61% до 0,48%. При оптимальном pH флотационного процесса (pH 6,8-5,5), прирост по извлечению меди в концентрат составил 12% вследствие активной флотации медьсодержащих сульфидных сростков с пиритом. При-

рост извлечения в концентрат золота 6,07% и серебра 0,54%. Содержание меди в отвальных хвостах при этом снижено до 0,37%.

5.2 Интенсификация флотации труднообогатимого лежалого медного шлака в условиях действующего водооборота обогатительной фабрики

Оборотное водоснабжение - замкнутая система, позволяющая повторно использовать воды, прошедшие технологический процесс. Современная концепция оборотного водоснабжения предприятия должна полностью исключить сброс промышленных сточных вод в водоемы или городскую канализацию. Оборотное водоснабжение позволяет [125] решить экологические и экономические задачи: существенно (на 85-95%) снизить водопотребление промышленного предприятия, сократить потери ценных компонентов с промышленными сточными водами предприятий, избежать платы за водоотведение и штрафов за превышение предельно допустимых концентраций ПДК сточных вод [124].

Выбор схем оборотного водоснабжения определяется технологическим процессом, наличием источников водоснабжения, технико-экономическими расчётами и санитарно-гигиеническими требованиями. Однако с учётом требований рационального использования водных ресурсов (Федеральный закон «Об охране окружающей среды» от 10.01.2002 №7-ФЗ; «Водный кодекс Российской Федерации» от 03.06.2006г. № 74-ФЗ, СанПиН 2.1.5.980-00 2.15 «Водоотведение населенных мест, санитарная охрана водных объектов. Технические требования к охране поверхностных вод») разработка схем оборотного водоснабжения с максимальным использованием оборотной воды является обязательным условием для вновь проектируемых и действующих горно-промышленных предприятий.

Важнейшей задачей, решаемой при организации систем оборотного водоснабжения на горно-обогатительных предприятиях [126], является очистка и кондиционирование оборотных вод до уровня, обеспечивающего сохранение технологических показателей обогащения. Часть этой задачи состоит в максимальном использовании стоков сложного химического состава [127], образу-

щихся в результате атмосферного окисления отвалов, дренажных вод подземных выработок, подземных рек, контактирующих с месторождением. Примером использования водных ресурсов в промышленном процессе может служить схема полного оборотного водоснабжения ОАО «Учалинский ГОК», представленная на рисунке 5.2.

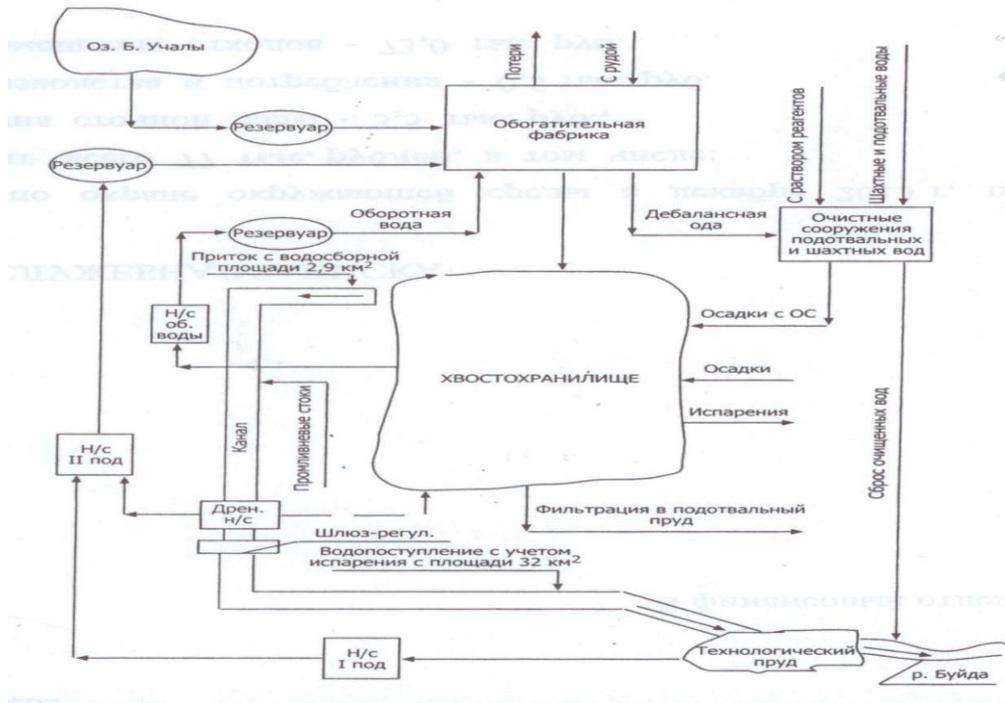


Рисунок 5.2. Принципиальная схема оборотного водоснабжения обогатительной фабрики «УГОК» [121]

В хвостохранилище направляются :

-стоки обогатительной фабрики;

-шахтные воды , образующиеся при добыче руды;

подотвальные воды,образующиеся в процессе выщелачивания отвалов рудника атмосферными осадками и дренажа хвостохранилища, премыкающего к отвалам ;

-атмосферные осадки с территории промплощадки;

- хозбытовые стоки после очистки.

В технологический пруд поступают сточные воды общего водосборного канала комбината , которые формируются за счет четырех основных источников:

- фильтрационных вод дамбы;
- дебалансных вод хвостохранилища;
- производственных стоков промплощадки;
- ливневых стоков с близлежащей территории (36 км²)

Сибайский филиал АО «Учалинский ГОК» родственное горно-обогатительное предприятие имеет в своем составе две крупные основные промплощадки, которые удалены друг от друга на 3км.: Сибайский подземный рудник и обогатительная фабрика. Полное оборотное водоснабжение используется только в условиях подразделения- обогатительной фабрики. Техническая вода с реки «Худолаз» на технологические нужды (реагентное отделение, гидрозатворы, охлаждение оборудования и т.д.) забирается средним объемом 600 000 м³ в год.

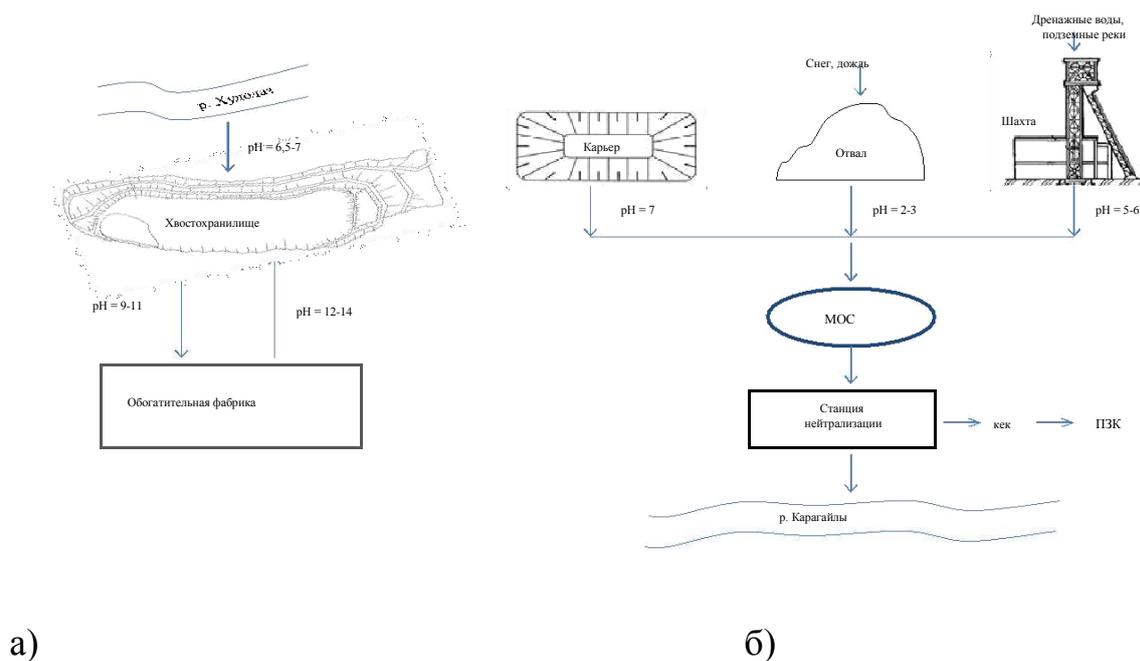


Рисунок 5.3. Принципиальная схема оборотного водоснабжения на СФ АО «УГОК» а) обогатительная фабрика, б) подземный рудник

Сибайский подземный рудник подразделение Сибайского филиала АО «Учалинский ГОК» после полной очистки от примесей и металлов, проводимой по технологии Станции нейтрализации СФУГОК, проводит сброс карьерных вод,

шахтных и подотвальных вод в реку «Карагайлы» . Полный объем очищаемых вод составляет 3799,484 тыс. м³ в год , из которых 712, 579 тыс. м³ идет на использование в рамках собственных нужд Сибайского подземного рудника , а объем сбрасываемых вод составляет 3 086,0 тыс. м³ . Полная схема оборота воды на СФУГОК представлена на рисунке 5.3.

Высокая рН оборотной воды, является неблагоприятной для максимального извлечения меди из медного шлака методом флотации. Проводимые эксперименты показали, что для получения максимальных показателей по извлечению меди оптимальное значение среды должно быть близко к нейтральной и выдержано на уровне рН 5,5-6.

Изменение вещественного состава сырья, планомерно перерабатываемого на обогатительной фабрике, в сторону увеличения содержания пирита и пирротина, с преобладанием пирротина как вмещающих, привело к изменению реагентного режима обогащения этих руд и, как следствие, значительному увеличению щелочности флотационной пульпы [113] до содержания свободной СаО 1000 г/см³ . При этом водородный показатель оборотной воды достигает рН 11-13, содержание свободной СаО в оборотной воде составляет 650-750 г/м³ . Такое высокое содержание СаО в оборотной воде способствует массивному повсеместному известкованию труб , нарушению технологии при флотации вкрапленных и малосернистых руд, приводит к значительному перерасходу реагента-собирающего бутилового ксантогената калия, к значительному перерасходу регуляторов среды (депрессоров цинкового купороса , медного купороса и др.).

На сегодняшний день высокощелочная оборотная вода без предварительной подготовки является неэффективной средой для переработки труднообогатимого лежалого медного шлака.

Предлагается кондиционирование высокощелочной оборотной воды Сибайской обогатительной фабрики до значений рН, требуемых по технологии . С целью исключения негативного воздействия кислых вод на флотацию колчеданных руд и стабилизации флотационного процесса низкосернистого сырья подачу кондиционированной до рН 5,5 оборотной воды рекомендуется произ-

водить локализовано на 4 секцию измельчения при возможной переработке легкого медного шлака.

Оптимальное рН оборотной воды рекомендуется создавать кондиционированием оборотной воды рН 13,5-14 с окислителями серной кислотой, железным купоросом и др. Но наиболее экономичным и экологически рациональным является забор фактических подотвальных кислых вод при рН 2,5-3,5 и кондиционирование высокощелочной оборотной воды с кислой подотвальной водой при определенном их соотношении (ожидаемое соотношение 2:1). Для предотвращения отложения загрязнений в трубах требуется предусмотреть пропуск забираемой подотвальной воды через отстойник, который необходимо построить в непосредственной близости от сбора подотвальных вод.

В работе предлагается рассмотреть возможность реализации следующих положений :

- 1) Производить локальный сбор кислых подотвальных вод в специально для этого построенный отстойник с целью подачи их в качестве подкисляющей добавки к высокощелочной оборотной воде в случае переработки сырья, требующего для эффективной флотации нейтральную или слабокислую среду.
- 2) Проводить кондиционирование оборотной воды (смешивание высокощелочной оборотной и кислой подотвальной вод в определенном их соотношении , перед подачей в измельчение) в специально установленных для этого чанак-смесителях , которые позволят регулировать и стабильно выдерживать параметры воды –рН подаваемой на процесс.
- 3) Снизить техногенную нагрузку на природные водные объекты за счет снижения забора и сброса очищенных вод.

5.3 Испытание предложенного технического решения интенсификации флотации труднообогатимого медного шлака

По результатам лабораторных исследований проведенных в открытых и замкнутых схемах предложенное технологическое решение интенсификации флотации труднообогатимого лежалого медного шлака фаяли –магнетито-пиритового типа было испытано при укрупненных лабораторных испытаниях в замкнутом цикле. Флотацию вели по ранее уточненной схеме(см.гл.3, рисунок 3.8). Воду кондиционировали по предложенному ранее принципу. Всего в эксперименте участвовало 40 навесок шлака, массой 500 г. Первый вариант флотационных испытаний проводили при измельчении и флотации на фактической оборотной воде обогатительной фабрики при рН11, с подачей бутилового ксантогената калия на флотацию по спланированным точкам подачи. Вторым вариантом при измельчении шлака на кондиционированной оборотной воде до рН 5,5 подготовленной в три этапа: 1 этап - аэрационная подготовка оборотной рН 10,9-11,2ед. воды до рН 8,2-8,4ед; 2 этап - смешивание проаэрированной оборотной воды с подотвальной рН 3,4-3,8 ед. водой в соотношении 2:1; 3 этап – подача 10% раствора серной кислоты в подготовленную на первых двух этапах воду до рН 5,5ед. Последующая флотация медного шлака проводилась в первом варианте при рН 10, а во втором при рН 7,6 ед. на лабораторных машинах механического типа с последовательной подачей в первом варианте только бутилового ксантогената калия, а во втором -дополнительного к бутиловому ксантогенату калия собирателя-аэрофлота серии БТФ-1614 в соотношении 3:1 в основную флотацию, по схеме, состоящей из основной медной флотации и двух перечистных операций медного пенного продукта без выделения медной «головки».При этом зафиксировано, относительно показателей флотации на фактической оборотной воде только бутиловым ксантогенатом калия, повышение извлечения в продукт меди на 10,0%, золота на 5,0%, серебра на 5,0% при сохранении качества медного продукта на уровне 12,5-12,9%.

Результаты укрупненного лабораторного флотационного эксперимента на фактической оборотной воде одним собирателем БКК и кондиционированной оборотной воде при подаче комбинации собирателей БКК и БТФ представлены в таблице 5.8

Таблица 5.5- Баланс металлов при проведении укрупненных лабораторных испытаний.

№ оп	Наименование	Выход, %	β_{Cu} , %	β_{Au} , г/т	β_{Ag} , г/т	ϵ_{Cu} , %	ϵ_{Au} , %	ϵ_{Ag} , %	Условия
1	Си продукт	10,63	13,04	1,50	53,30	69,21	39,79	50,52	Исходные
	Хвост	89,37	0,69	0,27	6,21	30,79	60,21	49,48	
	Шлак	100	2,00	0,4	11,22	100,0	100,0	100,0	
2	Си продукт	12,25	12,98	1,46	51,55	79,4	44,91	55,63	Рекомендуемые
	Хвост	87,75	0,47	0,25	5,74	20,6	55,09	44,37	
	Шлак	100	2,01	0,4	11,35	100,0	100,0	100,0	

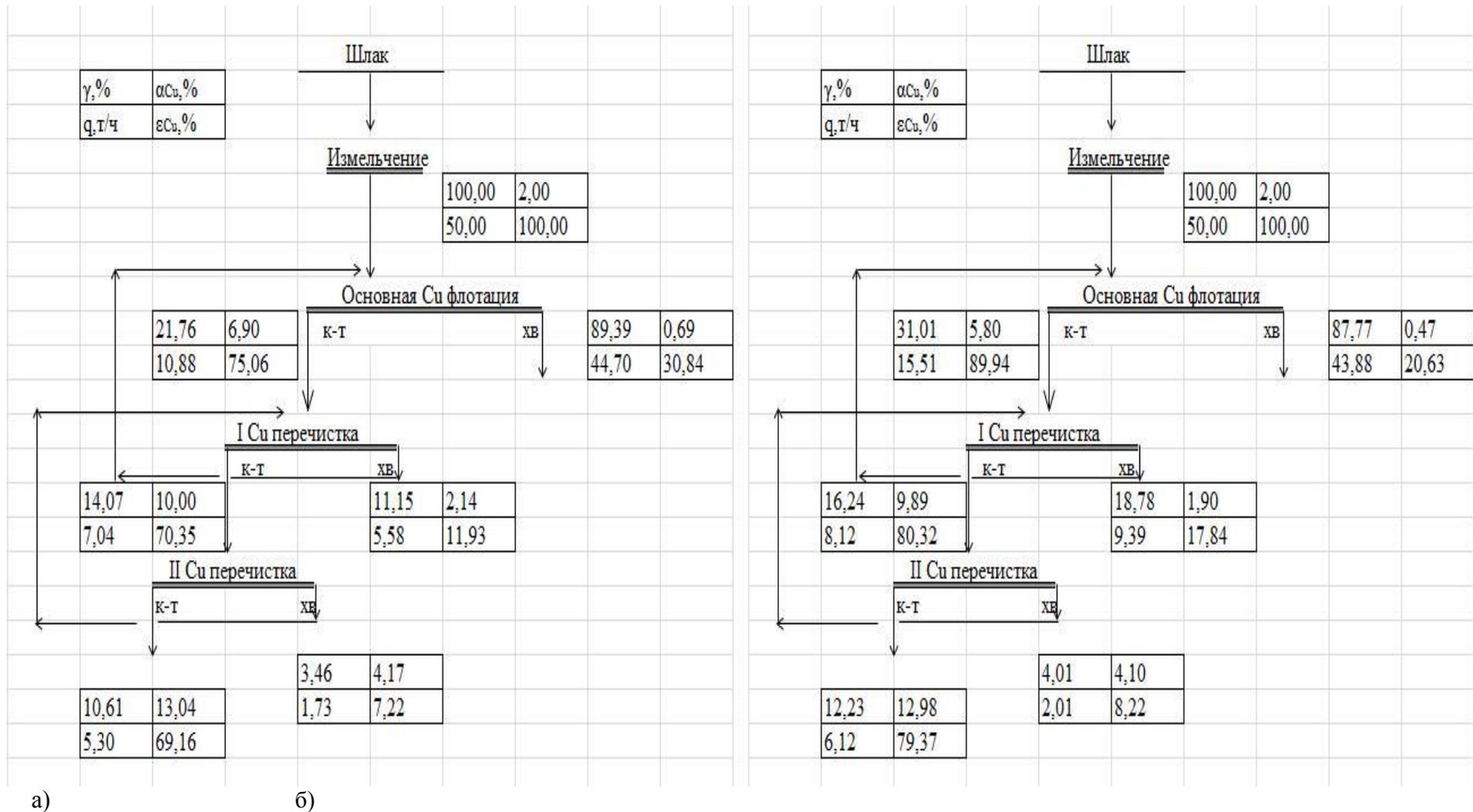


Рисунок 5. 4-Качественно-количественная схема флотации труднообогатимого лежалого медного шлака фаялит-магнетито-пиритового типа в условиях водооборота обогатительной фабрики: а) Исходный; б) Рекомендуемый режим

5.4 Расчет экономической и экологической целесообразности внедрения технологического решения интенсификации флотации труднообогатимого медного шлама в условиях водооборота

Укрупненные лабораторные испытания разработанной интенсификации флотации труднообогатимого медного шлама показали, что применение комплекса технологических операций в установленной последовательности и условиях реализации, заключающейся в тонком измельчении исходного труднообогатимого лежалого медного шлама фаялит-магнетито-пиритового типа в кондиционированной до кислой рН 5,5 ед. оборотной воде, флотации при нейтральных рН с подачей дополнительного собирателя - аэрофлота серии БТФ 1614 в соотношении 1:3 с БКК, приводит к повышению извлечения меди на 10%, золота на 5%, серебра на 5% при сохранении качества медного продукта. Кроме того локальный сбор кислых подотвальных вод в специально для этого построенный отстойник с целью подачи их в качестве подкисляющей добавки к высокощелочной оборотной воде (смешивание высокощелочной оборотной и кислой подотвальной вод при определенном их соотношении, перед подачей в измельчение) в специально установленных для этого чанах-смесителях, которые позволят регулировать и стабильно выдерживать основные параметры воды рН, подаваемой на процесс, позволит снизить техногенную нагрузку на природные водные объекты за счет снижения забора и сброса очищенных вод, уменьшит экологические штрафы, ежегодно выплачиваемые предприятием. Дополнительная флотационная переработка труднообогатимого медного шлама с получением показателей, представленных в работе позволит получить экономический эффект. Экономический эффект от реализации предлагаемой технологии интенсификации составит:

1. Исключение водозабора из природных источников на 600 000 м³/год – снижение платы предприятия на 2 000 000 руб/год.

2. Проведение локального сбора кислых подотвальных вод в специально для этого построенный отстойник без очистки 408000 м³/год*24руб.=9 792 000 руб-экономия на очистке воды.
3. Снижение объемов сброса очищенных техногенных вод в природные источники 3086000м³/год -408000 м³/год -60000 м³/год =2078000 м³/год на 1008000 м³/год приведет к снижению платы на 1400 000 руб.в год
4. Снижение расхода извести на второй ступени очистки на станции нейтрализации за счет вывода из потока наиболее кислых вод, за счет снижения объемов воды, поступающей на очистку, приведет к экономии затрат на 1000000 руб
5. Переработка шлака в условиях обогатительной фабрики позволит повысить годовую переработку на 40 т/ч*24ч.*340сут= 326400 т/год
6. Флотация шлака на кондиционированной воде позволит получить дополнительно 326400*2%*0,75=489,6 тонны меди в год.

Извлечение меди 75% принято исходя из статистических расхождений лабораторных и промышленных показателей в среднем на 3-4%.

Реализация медного концентрата позволит дополнительно получить 74 756 тыс. руб. в год.

Общая прибыль составит (тыс. руб):

$$2\ 000 + 9\ 792 + 1\ 400 + 1\ 000 + 74\ 756 = 88\ 948 \text{ тыс.руб}$$

Себестоимость 69 041,31 тыс. руб Капитальные затраты 13 460,5 тыс. руб

Экономический эффект в первый период реализации составит

$$88\ 948 - 69\ 041,31 - 13\ 460,5 = 666,49 \text{ тыс. руб}$$

Последующий экономический эффект составит около 20 000 000 руб. в год.

5.5 Выводы

- 1) Технологическая схема, предусматривающая комбинированное кондиционирование воды включает локальный сбор кислой подотвальной воды в специальный отстойник, пребывание воды в котором предотвращает отложения взвешенных веществ в трубах, подачу ее на фабрику самотечным трубопроводом, смешивание высокощелочной оборотной и кислой подотвальной воды перед подачей в измельчение в специально установленных для этого чанах-смесителях, которые снабжены датчиками рН
- 2) Использование реагентов серии БТФ в качестве дополнительных собирателей к ксантогенату бутиловому калия (БКК) при флотации шлака в оборотной воде горнообогатительного предприятия позволяет повысить извлечение меди, золота, серебра в концентрат при снижении в два раза суммарного расхода собирателя по сравнению с традиционно применяемым реагентным режимом.
- 3) Применение комплекса технологических операций в установленной последовательности : измельчение исходного медного шлака и хвостов основной флотации в кислой среде в диапазоне рН 5,5ед, кондиционирование оборотной воды фабрики подкислением, проведение флотации в нейтральной среде с добавкой дополнительного собирателя аэрофлота серии БТФ 1614 в соотношении к БКК 3:1 приводит к повышению извлечения меди на 10,0%, золота на 5,0%, серебра на 5,0% при сохранении качества медного продукта.
- 4) Вовлечение в технологический водооборот кислых подотвальных вод позволяет снизить техногенную нагрузку на природные водные объекты за счет снижения сброса ненормативно очищенных вод.
- 5) Экономический эффект от реализации предлагаемого приема технологии интенсификации флотации труднообогатимого фаялит-магнетито – пиритового шлака составит 20 000 000 руб/год.

Заключение

В диссертации, являющейся законченной научно-квалификационной работой, предложено решение актуальной научной задачи интенсификации флотации труднообогатимого лежалого медного шлака в условиях водооборота обогатительной фабрики, перерабатывающей медные и медно-цинковые руды, заключающееся в установлении закономерностей флотуемости различных фаз шлака в условиях водооборота, раскрытии механизмов повышения извлечения меди в пенный продукт в слабокислой среде, определении оптимальных режимов подготовки и флотации шлака, обеспечивающих повышение извлечения меди и сопутствующих драгоценных металлов в концентрат.

Основные результаты выполненных исследований заключаются в следующем:

1) Анализ литературных источников, сопоставление априорных экспериментальных данных, мониторинг промышленной переработки шлаков различных металлургических предприятий в условиях водооборота, показали, что при их флотации извлечение меди варьирует от 45% до 90% и одним из основных параметров, влияющих на извлечение меди, является качество оборотной воды.

2) Показано, что медные шлаки могут быть разделены на легкообогатимые (извлечение меди более 80%), среднеобогатимые (извлечение меди более 70%), труднообогатимые (извлечение меди менее 70%). Установлено, что технология генезиса шлака, приводящая к возрастанию доли магнетита в шлаке более 15% и появлению пирита, способствует формированию средне- и труднообогатимого шлака. Впервые разработана типизация медных шлаков, в качестве классификационного признака в которой заложено соотношение силикатных, оксидных, сульфидных соединений железа в матрице, влияющее на морфометрические и технологические свойства шлака.

3) Показано, что каждому типу шлака соответствует рН оборотной воды, при котором наблюдается максимальное извлечение меди в продукт. Для шлака фаялит-ферритового типа рН 11, для фаялит-феррито-магнетитового типа рН 10, фаялит-магнетито-пиритового типа рН 5,5. Показано, что при измельчении

труднообогатимого шлака до содержания класса минус 0,044мм-95% в области рН 5,5 наблюдается максимальное извлечение меди, золота, серебра в продукт.

4) Установлено, что шлак третьего фаялит-магнетито-пиритового типа в щелочной среде является труднообогатимым. Он характеризуется мелкозернистой неравновесной вплоть до скрытокристаллической структурой, преобладанием медных минеральных зерен, размерностью от 10 до 70 мкм, с круглым фактором формы до 0,55, с преобладанием силикатов и оксидов железа, состоящих из ферритов и магнетита, и в основной своей массе представлен лежалым шлаком, в котором присутствует сульфидная, оксидная, металлическая формы меди. Отличительной особенностью труднообогатимого по меди шлака является наличие сульфидов железа – пирита, пирротина. Характерно присутствие «пиритовых медьсодержащих глобул» и сложных сростков, по типу твердых растворов, соединений меди и железа.

5) Обоснованы критерии и разработан комбинированный способ кондиционирования оборотной воды с использованием подотвальных кислых вод, который позволяет обеспечивать в процессе измельчения механохимическую активацию медьсодержащих фаз труднообогатимого шлака.

6) Выявлены и описаны закономерности влияния и механизм механохимической модификации поверхности разных фаз труднообогатимого шлака при измельчении в кислой среде. Механизм повышения извлечения меди из плохо раскристаллизованных, тонкоизмельченных фаялит-магнетито-пиритовых медных шлаков является комплексным и заключается в следующем.

✓ Пептизация и депрессия фаялита за счет адсорбции продуцируемых при растворении фаялита продуктов метакремниевой кислоты в ДЭС.

✓ Гидрофобизирующая модификация поверхности медистого пирита адсорбирующемся на нем по средству сульфидом железа, который образуется при контакте ионов Fe^{2+} и продукта разложения свежееобнаженной поверхности пирита в кислой среде – сероводорода.

✓ Гидрофобизация поверхности окисленных медьсодержащих фаз элементной серой и сероводородом, образующимися при разложении поверхности пирита в кислой среде.

✓ Активация ионами меди медистого пирита.

✓ Повышение контрастности поверхности измельченных частиц шлака за счет растворения известкового налета.

7) Определены параметры флотуемости, установлены количественные зависимости концентрирования меди, золота и серебра в продуктах разделения при использовании реагентов серии БТФ в качестве дополнительного собирателя .

8) Разработаны практические рекомендации по вовлечению труднообогатимого лежалого медного шлака фаялит-магнетито-пиритового типа в переработку в условиях водооборота обогатительной фабрики и комплекс технологических операций: комбинированное кондиционирование оборотной воды; тонкое измельчение исходного шлака в кондиционированной до кислой рН 5,5 ед. оборотной воде; флотация при нейтральных рН с подачей дополнительного собирателя - аэрофлота серии БТФ 1614 в соотношении 1:3 с БКК, - обеспечивающий повышение извлечения меди на 10%, золота на 5%, серебра на 5% при сохранении качества медного продукта.

9) Экономический эффект от реализации технологического решения по интенсификации процесса флотации труднообогатимого лежалого медного шлака в условиях обогатительной фабрики Сибайского филиала АО «Учалинский ГОК» в размере 20 000 000 руб. в год.

Список литературы

1. Газалеева Г.И., Орлов С.Л., Савин А.Г., Закирничный В.Н. Перспективные направления обогащения техногенных отходов [Текст] //Экология и промышленность России. – 2013. – №1. – С. 16–21.
2. Комаров М.А., Алискеров В.А., Кусевич В.И., Заверткин В.Л. (ВИЭМС) Горнопромышленные отходы – дополнительный источник минерального сырья [Текст] //Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2007. – №4.
3. Сабанова М.Н., Савин А.Г., Шадрунова И.В., Орехова Н.Н. Типизация медных шлаков уральского региона, практика и перспективы флотационной переработки на действующих обогатительных фабриках [Текст] //Цветные металлы. –2013. – № 8. – С.14–19.
4. Корюкин Б.М., Арабаджиева В.А. и др. Флотация шлаков металлургического производства [Текст] //Сборник научных трудов «УНИПРОМЕДЬ». Свердловск: 1980. – 29 с.
5. Чантурия В.А., Вайсберг Л.А, Козлов А.П. Приоритетные направления исследований в области переработки минерального сырья [Текст] //Обогащения руд, 2014. –№2.– С.3–8
6. Sanchez M., Sudbury M. Reutilisation of primary metallurgical wastes: copper slag as a source of copper, molybdenum, and iron – brief review of testwork and the proposed way forward/Min Metall.–2013.–(49) 2.– pp 161–168.
7. Karimi N., Vaghar R., Mohammadi M., Hashemi S. Recovery of Copper from the Slag of Khatoonabad Flash Smelting Furnace by Flotation Method//Journal of The Institution of Engineers (India): Series D April 2013.–(94) 1.– pp 43–50.
- 8 Tong X., Han B., Ren S. P., Yang B., Recovery of Copper from Copper Smelter Slag by Flotation//Periodical Applied Mechanics and Materials.– 2011.– 496 – 500.– pp. 406–409.
9. Патент РФ на изобретение RU (11) 2130808 (13) С1 Способ обогащения медьсодержащих шлаков /Филиппов И.Ю., Злоказов Э.В., Шабалина М.А., Коньшина А.И., Баженов Н.А., Главатских Н.М., Кравцов В.А., Кривоносов Ю.С.

- /патентообладатель ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод» подача заявки 1997.02.11, публикация патента 27.05.1999
10. Евдокименко А. К., Пименова Т. С., Шабалина Р. И., Обеднение шлаков медного производства [Текст] //Цветные металлы. – 1987. – № 12. – С. 39–41.
 11. Сигедин В. Н., Пилецкий В. М., Глазунов Л. А. Обезмеживание шлаков медеплавильного производства Алмалыкского ГМК [Текст] //Цветные металлы. – 1986. – № 10. – С. 18–23.
 12. Шашурин Ю.С., Костухин Ю.Ю., Владимирская М.А, Посакина Ю.С. Переработка конвертерных шлаков флотацией [Текст] //Цветная металлургия. – 1988. – № 4. – С. 29–31.
 13. Бондарь И. М. Сравнение эффективности магнитного и флотационного обогащения металлургических шлаков [Текст] //Пути повышения эффективности процессов обогащения полезных ископаемых. – М.: 1987. – С. 88–91.
 14. Санакулов К.С., Хасанов А.С. Переработка шлаков медного производства. Ташкент: Фан. 2007.– 238 с.
 15. Сайт Министерства природных ресурсов и экологии российской федерации [Электронный ресурс] URL: (<http://www.mnr.gov.ru>)
 16. Черных С. А. Диссертация, к.э.н. Эколого–экономическая эффективность переработки металлургических отходов. МГУ, М.: 2009.
 17. Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Пунцукова Б.Т. Технологические режимы обогащения техногенного минерального сырья [Текст] //Горный информационно–аналитический бюллетень (научно–технический журнал) 2009. – № 9.– с.232–241.
 18. Sarrafia A., Rahmatib B., Hassanib H.R, Shirazia A. Recovery of copper from reverberatory furnace slag by flotation/Journal Minerals Engineering, 2004. – (17) 3. – pp 457–459.
 19. Шабалина М.А. Исследование, разработка и внедрение новой флотационной техники и технологии обогащения медно–цинковых продуктов техногенного происхождения: На примере отвальных хвостов обогатительной фабрики и

- шлаков медеплавильного производства Среднеуральского медеплавильного завода. Диссертация, к.т.н. М.: 2003.– 158 с.
- 20 Гудима Н. В., Шейн Я. П., Краткий справочник по металлургии цветных металлов. –М.: 1975. – 156с.
- 21 Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. М.: Металлургия, 1969. – 504с.
22. Металлургия тяжелых цветных металлов. Учебное пособие: Сибирский федеральный университет [Электронный ресурс] URL: http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/1821/u_manual.pdf
23. Уткин Н.И. Производство цветных металлов. 2–е изд. – М.: Интермет Инжиниринг, 2004. – 422 с.
24. Штыков К.В. Техника и технология медеплавильного производства на Урале в пореформенный период. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2003. — Вып. 3. — С. 100–117.
25. Металлургический комплекс [Электронный ресурс] URL: <http://www.grandars.Ru>
- 26 Металлургический бюллетень от 17 октября 2012 года [Электронный ресурс] URL: <http://www.metalbulletin.ru>
27. Международная исследовательская группа по меди [Электронный ресурс] URL: (<http://www.metaltorg.ru/>) (<http://www.icsg.org>)
28. Кондратьев В. Б. в статье «Глобальная горнодобывающая промышленность», Источник: MetalTorg.Ru [Электронный ресурс] URL: (<http://www.perspektivy.info>).
29. «Вести Экономика» — аналитические материалы [Электронный ресурс] URL : <http://www.vestifinance.ru>
30. УГМК-Холдинг корпоративный журнал,2013.- №8, -С.48-52
31. Новости – Минпром [Электронный ресурс] URL : (<http://minprom.ua>).
32. Сайт "Kazakhmys"(2012г) [Электронный ресурс] URL: <http://www.kazakhmys.com/ru>

33. Научно–практический журнал Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. [Электронный ресурс] URL: (<http://www.vipstd.ru>).
34. Петров И. М., Гришаев С. И. Соотношение рудного и вторичного сырья в производстве цветных металлов России //Минеральные ресурсы России. Экономика и управление, 2008, №5.
35. Рынок шлаков в России. [Электронный ресурс] URL: <http://www.akpr.ru>:
36. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. М.: Металлургия, 1969.
37. Мазурчук Э.Н. Переработка богатых шлаков автогенных процессов за рубежом/под редакцией Т.Ю.Хмелевой /М.: ЦНИИцветмет экономики и информации. 1979. – 68 с.
38. Безденежных Г.А., Миллер О.Г., Шуваев В.Т., Гончаров Л.В. Способ термической подготовки конвертерных шлаков к флотации [Текст] //Цв. металлургия. 1972.– № 13.–С. 42.
39. Худяков И.Ф., Тихонов А.И. Металлургия меди, никеля и кобальта. М.:1977.
- 40 Шатанов Р.А. Распределение меди и свинца при конвертировании медно–свинцовых штейнов. КазНТУ: 2005. – с.13–17.
41. Селиванов Е. Н., Беляев В. В., Гуляева Р. И., Копытов А. С., Сельменских Н. И. Фазовый состав продуктов и распределение металлов при флотации конвертерных шлаков Среднеуральского медеплавильного завода [Текст]//Цветные металлы М.: №12
42. United States Patent, Arakatsu et al. 4,022,686 May 10, 1977 Flotation process for copper ores and copper smelter slags/ Inventors: Akira Arakatsu, Tokyo; Hajime Nakazawa, Ichikawa; Hiroshi Naruse, Kokubunji, all of Japan Assignee: Sumitomo Metal Mining Co., Limited, Japan Filed: Feb. 20, 1976[21] Appl. No.: 659,965
43. Купряков В.П. Шлаки медеплавильного производства и их переработка. М.: Металлургия, 1987. – 200с.
44. Хасанов А.С., Санакулов К.С., Атаханов А.С. Технологическая схема комплексной переработки шлаков Алмалыкского ГМК [Текст] //Цветная металлургия. 2003. – № 4. – С. 9–12.

45. Шашурин Ю.С., Костюхин Ю.Ю., Владимирская М.А., Посадина И.В. Переработка конвертерных шлаков флотацией [Текст] //Цветная металлургия. –1988.–№4.– С. 29–31.
46. Пермикина Н.В. Флотационная технология переработки гранулированных шлаков медной плавки / Матер. Уральск, горнопромышленной декады, Екатеринбург: УГГУ, 2005. – С. 142–143.
47. Sanchez M., Parada.F., Parra.R., Marquez F., Jara. R., Carrasco. JC. and Palacios Universidad de Concepcion, Chile f Universiclad de Atacama, ChileManagement of copper pyrometallurgical slags: giving additional value to copper mining industryVII International Conference on Molten. Slags Fluxes and Sails. The South Atncan Insti-tute of Mining and Metallurgy. Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy 2013. [Электронный ресурс] URL: <http://scindeks.ceon.rs/>
- 48 Ежедневник промышленного роста [Электронный ресурс] URL: <http://www.narvamarke.ru/made-in-russia>
49. Шадрунова И.В, Радченко Д.Н., Матюшенко Г.А. Особенности технологических свойств гранулированных шлаков медной плавки Карабашского медеплавильного комбината [Текст] //М.: Горно-информационно аналитический бюллетень. 2004.– №19
50. Волков А.В. Глобальные тенденции развития минерально-сырьевого комплекса [Текст] //Золото и технологии. 2014. –№4–с 104–108
51. Портал рынка металлов MetalTorg.Ru 22. 01. 2015 [Электронный ресурс] URL <http://www.metaltorg.ru/>
52. Центральный металлический портал РФ. [Электронный ресурс] URL: <http://metallischekiy-portal.ru>
53. Мировой рынок меди. [Электронный ресурс] URL: <http://www.ereport.ru>
54. Патент РФ №2195508. Способ комплексной переработки шлаков медеплавильного производства / Руденко Б.И., Мироненко В.Н., Прохоренко Г.А. и др.; опубл. 27.12.2002.

55. Ожогина Е.Г., Броницкая Е.С., Ануфриева С.И., и др. Анализ и выбор способов переработки металлургических шлаков [Текст] //Цветные металлы. –2002. №8. – С. 26–29.
56. Рябинин В.А., Гришко Ю.С., Саенко В.Я. и др. Извлечение меди из шлаков медеплавильного производства при использовании процессов ДТТТП и ЭШП [Текст] //Современная электрометаллургия. 2009. – №2. – С. 9–12.
57. Таужнянская З.А. Технология извлечения металлов из шлаков, отвальных хвостов обогатительных фабрик и шлаков металлургического производства за рубежом. М.: Цветметинформация, 1978. – с. 42–47.
58. Лакерник М.М., Мазурчук Э.Н., Петкер С.Я. и др. Переработка шлаков цветной металлургии. М.: Металлургия, 1977. –159с.
59. Das B., Mishra B., Angadi S., Pradhan S. end all. Characterization and recovery of copper values from discarded slag //Institute of Minerals and Materials Technology, Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), Bhubaneswar, IndiaLos Angeles, London, New Delhi and Singaporehttp. [Электронный ресурс] URL:www.sagepub.com
60. Turner S. Flotation tests on converter slag. 1931 [Электронный ресурс] URL: <http://yandex.ru/clck/jsredir>
61. Пыжов В.С., Манцевич Н.М., Яковлев В.В., Заборцев С.П. Разработка эффективной технологии конвертерных шлаков [Текст] //М.: Бюллетень «Цветная металлургия», 1988. –№ 8.– с.27–29.
62. Корешков Г.З., Чердынцев И.Е., Хамидуллин С.Б., Синельщикова Е.Н. Полупромышленные испытания по флотации конвертерных шлаков медеплавильного завода[Текст] //М.: Научно–технический бюллетень «Цветная металлургия», 1965. –№9. – с 34–37.
63. Отчет по переработке медного шлака Медногорского медносерного комбината на обогатительной фабрики Сибайского филиала ОАО «УГОК» 2012.-с.45
64. Луккаренен Т. Флотация медных шлаков на комбинате «Оутокумпу» [Текст] //М.: Научно–технический бюллетень «Цветная металлургия». 1968. –№ 10. –с 63–69

65. Глембоцкий В.А., Рабилизиров М.Н., Колтунов В.С. Флотация конвертерного шлака с применением масла ИС-45. [Текст] //М. Научно-технический бюллетень «Цветная металлургия», 1971. –№ 21. –с 17–18.
66. Сагимбаев Е.Ф. Эффективность комплексной переработки шлаков цветной металлургии [Текст] //М.: Научно-технический бюллетень «Цветная металлургия», 1968. – №4. –с 12–14.
67. Глазунов Л.А., Десятов А.М., Сологуб Д.В., Гончаров Л.А. и др. Обезмеживание шлаков КВП Алмалыкского медного завода [Текст] //М.: Научно-технический бюллетень «Цветная металлургия», 1972. –№ 6. –с 17–18.
68. Аветисян Н.В., Бадалян А.А., Мелконян М.Т., Багдасарян Б.А, Овамикян Р.М. Применение струйного измельчения при флотации конвертерных шлаков [Текст] //М. Научно-технический бюллетень «Цветная металлургия», 1981. –№11. – с 13–14.
- 69 Japan Metal Bulletin | Japanese Iron and Steel, Nonferrous metal News [Электронный ресурс] URL:<http://www.japanmetalbulletin.com>
70. Каталог государственных стандартов ГОСТ [Электронный ресурс] URL:<http://www.gostbaza.ru>
71. Шадрунова И.В., Чекушина Т.В., Богданович А.В. Прогрессивные методы обогащения комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья в рамках евразийского экономического союза [Текст] //Обогащения руд, 2014. –№6.–49–50
72. Патент НРБ(Болгария), кл.С22 б 7/04, №16525, заявл.19.02.1970,314006 опубл.20.08.76.
- 73 Козин, В.З. Безотходные технологии горного производства. [Текст] //Известия вузов. Горный журнал. — 2001. — N 4/5. — С. 169–190.
74. Рябой В.И. Создание и применение более эффективных реагентов на основе физико-химических представлений [Текст] //Обогащения руд, 2002. –№1 .–С19–23.
75. Официальный сайт компании Outotec [Электронный ресурс] URL: <http://www.outotec.com>

76. F. Arslan, K. Giray, G. Onal, V. Gurkan «Development of a Flowsheet for Recovering Copper and Tin from Copper Refining Slags» *The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection* Vol. 2, No. 2, 1303–0868, 2002, pp. 94–102
77. Рябой В. И., Кретов В. П., Смирнова Е. Ю. «Исследования по использованию диалкилдитиофосфатов серии БТФ при флотации сульфидных руд» *Журнал «Обогащение руд»* №2 2013 78 Зимбовский И.Г. Современные реагенты–собиратели для флотации медно–цинковых сульфидных руд [Электронный ресурс] URL: http://www.giab-online.ru/files/Data/2013/5/117–122_Zimbovskiy_5_2013.pdf
79. Рябой В. И., Шепета Е. Д., Кретов В. П., Голиков В. В. Новые диалкилдитиофосфаты для флотации медь–, золото– и серебросодержащих руд [Текст] // *Обогащение руд*, 2014. – №1
80. Ryaboy V., Kretov V., Smirnova E. The usage of dialkyldithiophosphates in flotation of sulphide ores // *Proc. of XV Balkan Mineral Processing Congress. Sozopol, Bulgaria. June 12–16, 2013.– Vol. 1. pp. 419–422.*
81. Егоров, А.С. Инфракрасная Фурье-спектроскопия [Текст] / А.С.Егоров.- Ниж.Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. -40 82 Рябой В.И., Кретов В.П., Смирнова Е.Ю. Использование диалкилдитиофосфатов при флотации сульфидных руд [Текст] // *Материалы IX Конгресса обогатителей стран СНГ* М.: 2013. – с.496–497.
83. Смирнов Л.А., Леонтьев Л.И., Сорокин Ю.В. Переработка и использование техногенных отходов металлургического производства [Текст] // *Труды Международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов»* Екатеринбург: 2012. – с.15–20
84. Чантурия В.А., Козлов А.П. Инновационные процессы глубокой и комплексной переработки техногенного минерального сырья. [Текст] // *Труды Международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов»* Екатеринбург: 2012. – с.20–23

85. Дресвянкина Т.П., Щербакова З.Х., Киреева О.В., Орлов С.Л. Исследование извлечения меди из шлаков медеплавильных производств с использованием сверхтонкого измельчения [Текст] //Труды Международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов» Екатеринбург: 2012. – с.298–301
86. Арсентьев В.А., Дмитриев С.В., Самуков А.Д. Энергосберегающая технология переработки отходов металлургических шлаков и твердосплавных изделий [Текст] //Труды Международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов» Екатеринбург: 2012. – с.376–380
87. Шадрунова И.В., Савин А.Г., Волкова Н.А, Горлова О.Е.. Технологические, экономические и экологические аспекты переработки техногенного сырья горно–металлургических предприятий Урала [Текст] //Труды Международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов» Екатеринбург: 2012. – с.28–31.
88. Шадрунова И.В., Сабанова М.Н., Орехова Н.Н. Флотационное обеднение шлака медной плавки в условиях существующего водооборота обогатительной фабрики, перерабатывающей медные и медно–цинковые руды [Текст] //Труды Международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». Екатеринбург 2012. – с.391–395.
- 89 Газалеева Г.И., Мамонов С.В., Киреева О.В., Дресвянкина Т.П., Кутепов А.В. Методы повышения технологических показателей обогащения и комплексности использования сырья при переработке техногенных отходов. [Текст] //Труды Конгресса с международным участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и перспективные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» Екатеринбург 2014. – с.18–27.
90. Кантемиров В.Д. Оценка эффективности освоения техногенных образований Урала [Текст] //Труды Конгресса с международным участием и элементами

- школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» Екатеринбург 2014. – с.111–115.
91. Ильин В.И., Бродский В.А., Горбунов И.Ю. Подходы к разработке технологических решений утилизации техногенных металлосодержащих отходов [Текст] //Труды Конгресса с международным участием и элементами школы молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований» Екатеринбург 2014. – с.79–82.
92. A Study of the Optimal Model of the Flotation Kinetics of Copper Slag from Copper Mine BOR Rodoljub D. Stanojlović / Jovica M. Sokolović. Archives of Mining Sciences. Volume 59, Issue 3, Pages 821–834, ISSN (Online) 1689–0469, DOI: 10.2478/amsc–2014–0057, October 2014 <http://www.degruyter.com/>
93. Abraham Rozendaal, Richard Horn Textural, mineralogical and chemical characteristics of copper reverberatory furnace smelter slag of the Okiep Copper District, South Africa Minerals Engineering Volume 52, October 2013, Pages 184–190, Process Mineralogy <http://www.sciencedirect.com/>
94. Sandeep Panda Srabani Mishra Danda Srinivas Rao, Nilotpala Pradhan Umaballava Mohapatra, Shivakumar Angadi, Barada Kanta Mishra Extraction of copper from copper slag: Mineralogical insights, physical beneficiation and bioleaching studies Korean Journal of Chemical Engineering April 2015, Volume 32, Issue 4, pp 667–676 Date: 07 Feb 2015 <http://link.springer.com>
- 95 Fernández–Caliani J.C., Ríos G., Martínez J., Jiménez F.. Occurrence and speciation of Copper in Slags obtained during the pyrometallurgical Processing of chalcopyrite concentrates at the Huelva smelter (Spain) J. Min. Metall. Sect. B–Metall. 48 (2) B (2012) 161 – 171 <http://www.doiserbia.nb.rs/>
- 96 Порывай Е.Б. Обогащение металлургических шлаков. Отчет по договору подряда №2905/14 Сиббайский филиал ОАО «Учалинский ГОК»

97. Штрюбель Г., Циммер З.Х. Минералогический словарь; перевод с немецкого Е.В. Пряхиной, Н.Б. Здорик; под редакцией Д.А. Минеева, Т.Б. Здорик. – М.: Недра, 1987.
98. Шубов Л.Я., Иванков С.И., Щеглова Н.К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. Справочник в двух книгах под ред. Л.В. Кондратьевой. Книга 2. – М.: Недра, 1990.
99. Рябой В.И. Основные направления разработки и применения флотационных реагентов: Обогащение руд цветных металлов. – М. 1984.
100. Мелик–Гайказян В.И., Абрамов А.А., Рубинштейн Ю.Б., и др. Методы исследования флотационного процесса. – М.: Недра, 1990.
101. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения: Учебник для вузов. – 3–е изд., перераб. и доп. – М.: МГГУ, издательство «Горная книга», «Мир горной книги», 2008.
102. Хан Г.А., Габриелова Л.И., Власова Н.С. Флотационные реагенты и их применение. – М.: Недра, 1986
103. Ермолина Г.И., Лебедев В.Д. Об анализе смеси ксантогената и аэрофлота во флотационной пульпе и сточных водах [Текст] //Цветные металлы. 1977. №7.
104. Плаксин И.Н., Солнышкин В.И. Инфракрасная спектроскопия поверхностных слоев реагентов на минералах. – М.: Наука, 1966
105. Пигарев А.Д. Медно–серное производство. М.Металлургия, 1977. –120с.
- 106.Рябой В. И., Рябой И. В., Левковец С. Е. Водоподготовка при совместном применении ксантогенатов и аэрофлотов[Текст] //Обогащение руд, 2012. – №5
107. Сабанова М.Н., Гусев А.А., Щелкунов С.А., Малышев О.А. Результаты использования реагента «ДМИПЭК» при флотационном обогащении медных и медно–цинковых руд [Текст] //Обогащение руд, 2012. – №5.
108. Lim–Seok Kang, John L. Cleasby. Temperature Effects on Flocculation Kinetics Using Fe(III) Coagulant //Journal of Environmental Engineering Volume 121, Issue 12 (December 1995) <http://ascelibrary.org/>

109. Сабанова М.Н. Применение селективных собирателей при флотации медных шлаков [Текст] // Горный информационно–аналитический бюллетень (научно–технический журнал). 2015.–№4. –М.»Горная книга».С-415-419
- 110 Сабанова М.Н. Комбинация реагентов собирателей во флотационном процессе труднообогатимых шлаков медеплавильного производства [Текст] // Вестник Иркутского государственного технического университета.–2015.–№3 С.-205-211
111. Шадрюнова И.В., Сабанова М.Н., Орехова Н.Н. Изыскания путей повышения эффективности обогащения тонковкрапленных руд Южно–Уральского региона [Текст] //Горный информационно–аналитический бюллетень (научно–технический журнал). 2013.– № 6.– С.118–124.
112. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Сабанова М.Н., Орехова Н.Н. Селективный реагентный режим флотации колчеданной медно–цинковой руды юбилейного месторождения с использованием сочетания сульфгидрильных собирателей [Текст] //Цветные металлы, 2012. – № 2.– С. 16–20.
- 113 Орехова Н.Н., Заварухина Е.А., Сабанова М.Н. Особенности извлечения цинка при флотации руд месторождения «Юбилейное» [Текст] //Горный информационно–аналитический бюллетень (научно–технический журнал), 2012. – № 10. – С. 226–231.
- 114 Перечень методик ПНД Ф [Электронный ресурс]. URL: <http://www.fcao.ru/metodiki-kkha>
115. Дресвянкина Т.П., Киреева О.В., Мамонов С.В. Влияние водородного показателя на технологию флотационного обогащения медленно охлажденного шлака медеплавильного производства [Текст] //Глобус, 2014. –№3(32)
116. Торгоев И.А., Шамырканов У.М. Техногенные месторождения Кыргызстана [Текст] //Вестник КРСУ 2014,– №4(11) – с149–153
117. Газалеева Г.И., Мамонов С.В., Киреева О.В., Сладков М.М., Кутепов А.В. Методы повышения технологических показателей обогащения при переработке техногенных медных шлаков УГМК [Текст] //Цветные металлы, 2014. – № 10 (862).– С. 26–29.

118. Брагина В. И. Кристаллография, минералогия и обогащение полезных ископаемых. Учебное пособие. Сибирский федеральный университет.- 2012 г. С.- 152.
119. Немчинова Л.А., Ткаченко М.И., Алексеева Ю.Б. Совершенствование технологии обогащения медных руд и конвертерных шлаков на обогатительной фабрике «Святогор» [Текст] //М.:Горный журнал, 2012.–№11.– С.20–24
120. Морозов Ю.П., Пермикина Н.В. Исследование возможности извлечения меди из гранулированных шлаков. [Текст] //Материалы Уральской горнопромышленной декады 5–15 апреля, 2004. – С.315–316
121. Гусев А.А., Обратное водоснабжение и складирование хвостов в ОАО «Учалинский ГОК»// [Текст] //М.:Обогащение руд, 2004.–№5.– С.15-18
122. Вигдергауз В.Е. и др. Повышение контрастности смачиваемости сульфидных минералов медно–цинковых руд в процессах флотации и флокуляции [Текст] /Физико–технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2004. – № 3. – С. 95–100
123. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Инновационные технологии переработки техногенного минерального сырья [Текст] //Горный журнал. – 2008. – N 6. – С. 71–74
124. Эрднэтуяа О., Пестряк И.В., Морозов В.В. Разработка безреагентного метода кондиционирования оборотных вод горно–обогатительного комбината «Эрдэнэт». [Текст] //М.: Горный информационно–аналитический бюллетень (научно–технический журнал) 2012. – С. 34–39
125. Пестряк И.В., Эрднэтуяа О. Совершенствование системы оборотного водоснабжения горно–обогатительного комбината [Текст] //М.: Горный информационно–аналитический бюллетень (научно–технический журнал), 2012. – С.48–51
126. Милованов Л.В. Очистка и использование сточных вод предприятий цветной металлургии. М.: Изд–во «Металлургия», 1971. – с.384

127. Шкатов В.Ю. «Кондиционирование сточных и оборотных вод горно-обогатительных предприятий модифицированными глинистыми минералами угольных месторождений» Автореф. дисс. канд. техн. наук Чита, 2007.
128. Патент 2371408 РФ Способ получения дигидрат сульфата кальция /В.А.Белецкая, Е.Л. Проскурина, И.В.Каблучко. Заявитель и патентообладатель Белгородский государственный университет № 2008114231, заявл 2008.04.11, опубл.2009.10.27.
129. Румянцева Е.Л. Получение нанодисперсной коллоидной кремневой кислоты из техногенного сырья //Современные научные исследования и инновации. 2013. – № 11 [Электронный ресурс]. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2013/11/28358>
130. Тюкавкина В.В., Касиков А.Г., Гуревич Б.И., Майорова Е.А. Использование порошков кремнезема, полученных после выщелачивания магнезиально-железистых шлаков. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева Кольского научного центра РАН [Электронный ресурс] URL: <http://helion-ltd.ru/powders-received/>
131. Богданов О.С., Максимов И.И., Поднек А.К., Янис Н.А. Теория и технология флотации руд. – М.: Недра, 1990. – 363 с.
132. Годэн А.М. Флотация. – М.: Госгортехиздат, 1959. – 653 с.
133. Соложенкин П.М. Квантово-механические представления флотации пирита [Текст] //Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых, 2013. — №5 .— С. 166–179.
134. Румянцева Е. Л. Золь-гель процессы при разложении высокоосновного шлака кислотой [Текст] / Е. Л. Румянцева //Молодой ученый. — 2013. — №7. — С. 27–30.
135. Куликов, Б.Ф.; Зуев, В.В.; Вайншенкер, И.А. и др. Минералогический справочник Издательство: Л.: Недра; Издание 2-е, перераб. и доп.технолога-обогапителяПереплет: твердый; 264 страниц; 1985 г.

136. Василенко Т.А. На правах рукописи Очистка фосфатсодержащих сточных вод модифицированным шлаком электросталеплавильного производства. Дис. канд. техн. наук : 03.00.16 : Белгород, 2005.– 178 с.
137. Грайворонская И.В. Обеспечение экологической безопасности при использовании металлургических шлаков в сорбционных технологиях очистки вод Дис. канд. техн. наук : Харьков, 2014.–146с
138. Сяодун Гао , Роберт А. Корень , Джеймс Фаррелл , Уэнделл Ела , Chorover Effect of silicic acid on arsenate and arsenite retention mechanisms on 6-L ferrihydrite: A spectroscopic and batch adsorption approach / Applied Geochemistry ,2013 . _№38._ pp110–120
139. Кульский Л. А, Накорчевская В. Ф., Слипченко В. А. – Активная кремнекислота и проблема качества воды. АН УССР: Ин-т коллоидной химии и химии воды. – Киев: Наукова думка, 1969.
140. Гвоздев В.Д., Ксенофонтов Б.С. Очистка производственных сточных вод и утилизация осадков. М.: Химия, 1988. –112с.
141. Лидин Р. А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 2–е изд., испр. — М.: Химия, 1997 — 480 с.
142. Гайнуллина М.Р. Полимеры в качестве флокулянта. Автореф. канд. техн. наук
143. Физико–химические основы процесса флокуляции. Интернетпортал. [Электронный ресурс]. URL: <http://studopedia.ru>
144. Глембоцкий В.А., Бехтле Г.А. Флотация железных руд. – М.: Недра, 1964, – 223 с.
145. Давыдов А.Д. Иванова О.В. Хоришко С.А. и др Закономерности катодных процессов на магнетите в кислых средах [Текст] //Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы, 2009, Т. 52, –№. 6.– Стр. 59–62

146. Патент РФ. С01В33/187 Способ получения кремнезема из оливина Автор Гуннарссон Гудмундур Патентообладатель Иднтаекнистофнун Исландс подача заявки: 2003.11.27 публикация патента: 20.11.2008.
147. Митрофанов С.М. Селективная флотация. - М.: Metallurgia.-1959. -470 с.
148. Брыков А.С. Силикатные растворы и их применение. СПб:СПбГТУ, 2009.– с 141.
149. Коагуляция и осветление воды от грубодисперсных примесей. [Электронный ресурс]. URL: /<http://www.membrane.msk.ru> учебные пособия /.
150. Туголуков А.В. Повышение эффективности обогащения тонких классов апатит–штаффелитовых руд на основе комбинирования процессов флокуляции и селективной флотации. Автореф. канд. техн. наук Москва, 2012.
151. Классен В.И., Недоговоров В.И., Дебердеев И.Х. Шламы во флотационном процессе. – М.Недра, 1969. –215 с.
- 152.С.И Митрофанов,Л.А.Барский ,В.Д.Самыгин. Исследование полезных ископаемых на обогатимость. М.Недра, 1974-352 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Обоснование экономической эффективности
 ресурсовоспроизводящей технологии флотационной переработки
 медного шлама ОАО «ММСК»

Таблица А.1 – Смета капитальных затрат

№ п/п	Наименование оборудования	Цена за ед., тыс. р	Количе- ство	Сумма, тыс.р.
1	Насос подачи подотвальных вод АХН 50/50.1	42,4	2	128,4
2	Реактор-смеситель V= 6,5м ³	140	1	140
3	Трубопровод с перекачной станцией от Станции нейтрализации до Обоганительной фабрики	2 000	3	6 000
4	Строительство прудка для сбора кислых подотвальных вод	3 900	1	3 900
5	Трубопровода для подачи кислой воды на обоганительную фабрику	2 000	0,3	600
Итого оборудования				10 768,4
Неучтенное оборудование			15%	1 615,26
Документация и проектирование			10%	1 076,84
Итого капитальных вложений:				13 460,5

Таблица А.2 – Материальные затраты на реализацию технологии

№ п/п	Наименование материала	Ед. изм.	Расход на тонну шлака (на 1 м ³ воды)	Перера- ботка шлака , тыс. т/год	Цена, р./кг.	Стои- мость, тыс. р./год	На 1 т шлака, р.
	Себестоимость переработки руды на ОФ Сибайского филиала АОУГОК	руб		326	0,18	58 680	

Дополнительные реагенты							
1	Реагент БТФ 1614	г	50,0	326	20,00	326	1,00
2	Серная кислота (техническая)	г	20,0	Ж:Т=3:1 978М : 326	2,75	53,8	0,17
7	Итого					59 059,8	181,17
8	Неучтенные материалы, 10%					5 905,98	18,12
9	Всего:					64 965,78	199,28

Таблица А.3 – Расчет годового фонда заработной платы обслуживающего персонала

№ п/п	Наименование профессии	Численность, чел	категория персонала	Средняя заработная плата, тыс. р./мес.	ФЗП, тыс.р./год
1	Оператор установки	4	Специалист	15	720
3	ИТОГО:				720

Таблица А.4 – Энергозатраты технологии

№ п/п	Наименование	Кол-во	Установленная мощность, кВт	Тариф за 1 кВт, р	Расход электроэнергии, кВт/час	Тариф за 1кВт/час, р	Сумма, тыс. р.
1	Насос подачи сточных вод АХН 50/50.1	2	11	200	17520	0,65	15,7
2	Импеллерная мешалка реактора	1	22		8 760,00		10,7
	Итого		4,5		26280		26,4

Таблица А.5 – Смета эксплуатационных затрат на реализацию
ресурсовоспроизводящей технологии

№ п/п	Наименование статьи затрат	Сумма, тыс. р.	Удельные за- траты, р./т	Структура, %
1	Заработная плата, в т.ч.	720	2,21	1,04
2	Основная заработная плата	654,5	2,01	0,95
3	Дополнительная заработная плата	65,4	0,20	0,09
4	Взносы на обязательное страхование и страховой тариф от НС и ПЗ	268,3	0,82	0,39
5	Затраты на материалы	64965,78	199,28	94,10
6	Энергозатраты	26,4	0,08	0,04
7	Амортизация	1346,05	4,13	1,95
8	Общепроизводственные расходы	311,3	0,95	0,45
9	Итого производственная себестоимость	68357,73	209,69	99,01
10	Коммерческие расходы	683,0	2,10	0,99
11	Итого полная себестоимость	69041,31	211,78	100,00

Таблица А.6 – Расчет стоимости товарной продукции

№ п/п	Наименование продукции	Количество товарной продукции*, т	Цена металла, \$/т	Курс доллара, р./\$	Кц	Стоимость товар- ной продукции, тыс.р.
		в год				в год
1.1	Медь	489,6	4771,50	64,00	0,50	74756,045
Итого товарной продукции						74756,045
* Флотация шлама на кондиционированной воде позволит получить дополнительно $326400 \cdot 2\% \cdot 0,75 = 489,6$ тонны меди в год.						

