

О ФЛОТАЦИОННОМ ОБЕЗМЕЖИВАНИИ ШЛАКОВ ФЬЮМИНГОВАНИЯ

Запорожская государственная инженерная академия

Розглянуто особливості флотаційного знеміднення силікатних шлаків кольорової металургії. Показана можливість мікроскопії для надійного визначення придатності шлаків до збіднення флотацією. Описано ефективні способи одержання шлаків, що містять укрупнені сульфідні виділення, для подальшої флотації. Наведено результати експериментальної флотації шлаків фьюмінгування. Досягнуто значне витягання міді, срібла та золота з цих шлаків. Рекомендовано хвости флотації використовувати як залізне додавання до цементної шихти.

Рассмотрены особенности флотационного обезмеживания силикатных шлаков цветной металлургии. Показана возможность микроскопии для надежного определения пригодности шлаков к обеднению флотацией. Описаны эффективные способы получения шлаков, содержащих укрупненные сульфидные выделения, для последующей флотации. Приведены результаты экспериментальной флотации шлаков фьюмингования. Получено высокое извлечение меди, серебра и золота из этих шлаков. Рекомендовано хвосты флотации использовать в качестве железистой добавки к цементной шихте.

Введение. При рассмотрении различных способов обеднения шлаков, применяемых в цветной металлургии [1-12], установлено, что наиболее широкое распространение получили способы электропечного обеднения шлаков и флотации. Выбор конкретного способа определяется экономическим анализом и специфическими условиями каждого предприятия.

Флотация является наиболее дешевым способом обеднения шлаков медеплавильного производства [2-4]. Однако существующие способы анализа и подготовки шлаков к флотации не всегда дают эффективный результат, являются трудоемкими и энергозатратными.

Постановка задачи. Задачей исследований является определение пригодности шлаков фьюмингования для извлечения из них меди флотацией в коллективный сульфидный концентрат.

Основная часть. В настоящей работе применен микроскопический анализ, как экономичный и простой в аппаратном оформлении метод для выявления шлаков, пригодных для обезмеживания флотацией. Структурные критерии этого метода установлены И.А. Строителевым [13-15]. Все сульфиды, которые выделяются при охлаждении из расплава отвальных шлаков от выплавки медных, свинцово-медных и полиметаллических штейнов, а также из шлаков первого периода конвертирования, относятся к флотируемым минералам, как и все сульфиды штейновых включений в шлаках. Пирротин ($Fe_{1-x}S$) при флотации не следует переводить в хвосты, так как установлено, что он содержит медь в твердом растворе. Имеются только два медных минерала – куприт (Cu_2O) и делафоссит ($Cu_2O \cdot Fe_2O_3$), которые не флотируются [16], но они отсутствуют в шлаках, расплавы которых находятся в контакте со штейнами, и образуются в большом количестве (до 30...40 %) только в шлаках второго периода конвертирования, сливаемых с расплава черновой меди.

Микроскопическим анализом установлено, что повышение в конвертерных шлаках первого периода содержания кремнезема до пределов, осуществляемых на практике,

оказывает гораздо меньшее влияние на уменьшение содержания магнетита, чем кратковременное взаимодействие шлака с исходным штейном, заливаемым в кон-вертер перед сливом этого шлака. В результате такого взаимодействия отношение $Fe^{3+} : Fe^{2+}$ резко снижается даже в шлаках, очень бедных кремнеземом (14...16 % SiO_2). При этом количество магнетита в них уменьшается, а возрастает содержание силикоферрита ($5FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2$), в котором отношение $Fe^{3+} : Fe^{2+}$ в несколько раз меньше, чем в магнетите.

Важной положительной особенностью шлаков, содержащих силикоферрит, является наличие в них более бедных медью выделений сульфидной фазы, крупность которых в четыре-семь раз превышает размеры аналогичных выделений в обычных шлаках. Такое укрупнение обусловлено, в основном, более полной рекристаллизацией шлака, бедного кремнеземом, и достигается благодаря сильному стеснению выделяющихся из него сульфидных капель кристаллами фаялита в небольших объемах силикатного расплава. Затвердеванию остатка этого расплава в виде стекла предшествует слияние этих капель.

В укрупненно-лабораторных условиях установлено [13], что шлаки, содержащие 10...15 % силикоферрита, измельчаются быстрее примерно в 1,3 раза, чем обычные конвертерные шлаки. Хрупкие тонкопластинчатые кристаллы данного минерала, обладающие весьма совершенной спайностью, а также сильное увеличение отношений объемов фаялита к силикатному стеклу и сульфидов к стеклофазе, по-видимому, значительно снижают ударную вязкость шлака, оказывая положительное влияние на скорость его измельчения.

На медеплавильном заводе «Харьявалта» (Финляндия) штейн, содержащий 60 % меди, выплавляют в процессе взвешенной плавки, получая шлак с высоким содержанием меди, который подвергают флотации. В шлаке, содержавшем, в среднем, 1,5 % меди, после флотационного обеднения зафиксировали 0,85 % меди [1]. Высокое содержание меди в хвостах флотации указывает на то, что шлак был недостаточно хорошо подготовлен для флотационного обеднения.

В работах [17,18] при проведении испытаний по флотации шлаки подвергали медленному охлаждению в ковшах, ямах или специальных емкостях, вмещающих до 70...60 т шлакового расплава, а также проводили виброакустическое укрупнение в жидком шлаке штейновых частиц [19,20]. Такие способы подготовки шлака трудоемки, а их использование в заводской практике требует значительных дополнительных энергозатрат, особенно для цехового транспорта. Авторы данных способов исследовали возможности укрупнения штейновых частиц, но оставили вне внимания задачу укрупнения капельно-жидких сульфидных фаз, выделяющихся из шлаков в процессе кристаллизации.

И.А. Строителев и В.И. Шишкин в результате изучения медьсодержащих минеральных фаз в шлаках медеплавильного производства [21] сделали вывод, что для извлечения меди флотацией наиболее пригодны шлаки первого периода конвертирования медного штейна и отвальные шлаки с повышенным содержанием меди (0,8...0,9 %) от выплавки штейна, богатого медью (до 60...63 % меди). Такие шлаки обладают повышенной растворимостью меди, поэтому при охлаждении из них выделяются крупные медьсодержащие капельно-жидкие сульфидные фазы. Шлаковый расплав достаточно охлаждать в слое высотой (25±2) см, чтобы обеспечить такое же укрупнение сульфидных выделений и металлической меди, как и при охлаждении 3 т шлака в заводском ковше. После охлаждения в изложнице с плоским дном в течение 40...45 минут шлак можно орошать водой, что сопровождается растрескиванием слитка, несколько снижающим энергозатраты на дробление. Хвосты флотации шлаков целесообразно использовать в производстве цемента в качестве железистых добавок.

Из конвертерных шлаков от переработки полиметаллических штейнов также возможно доизвлечение меди флотацией после предварительного извлечения из штейна цинка и свинца фьюмингованием.

В капельных выделениях медьсодержащей сульфидной фазы, как было показано в работе [13], в переменном количестве кристаллизуются различные минералы, образующие очень мелкие и сложные сростания даже в шлаках, медленно охлажденных в заводских ковшах. Поэтому процесс флотации можно вести с получением лишь коллективного концентрата, извлекая в него все сульфиды и металлическую медь.

Особого внимания заслуживает получение в начале и середине первого периода конвертирования шлаков с существенным содержанием силикоферрита (10...20 %), что открывает возможность дополнительного укрупнения сульфидных выделений, уменьшения выхода шлака за счет сокращения расхода кварцевого флюса и ускорения измельчения шлака.

После извлечения цинка и свинца из шлаков свинцового производства фьюмингованием получают шлаки, пригодные для извлечения меди флотацией. Авторы работы [21] впервые установили и описали образование бедного штейна в процессе фьюмингования без обработки шлака восстановительно-сульфидирующей смесью. Это открывает возможность извлечения меди из шлаков фьюмингования.

Для систематического получения шлака с включениями бедного штейна необходимо отказаться от окислительной продувки шлака в конце операции фьюмингования, так как она повышает содержание меди в штейне, растворимость ее в шлаке и долю механических потерь данного металла, возрастающую при отстаивании шлакового расплава. Для образования бедного штейна в фьюминг-печи целесообразно подавать исходный шлак с повышенным содержанием серы (2,6...3,0 %). Такой шлак обладает нормальной степенью восстановления и содержит 1...2 % свинца. При невыполнении этого условия шлак следует продувать восстановительно-сульфидирующей смесью в конце операции фьюмингования. Вывод в работе [22] о том, что важнейшим параметром, управляющим процессом перехода цветных металлов в шлак, является кислородный потенциал системы, а содержание растворенной серы в шлаках шахтной свинцовой плавки можно принять постоянным, противоречит данным И.А. Строителява и В.И. Шишкина [21]. Эти авторы установили сильно возросшую растворимость свинца в шлаках шахтной свинцовой плавки при пятикратном снижении содержания серы из-за повышения степени окисления шлака.

При исследовании под микроскопом проб шлаков фьюмингования нами [14] установлено, что в них содержатся медьсодержащие сульфиды, которые можно извлечь флотацией. Иногда при охлаждении из шлаков выделяется металлическая медь, которая также является флотируемой. Извлечь каждый сульфид отдельно не представляется возможным, так как мономинеральные частицы сульфидов мелкие и границы их сростания между собой или с силикатными фазами часто имеют сложно извилистый характер. Поэтому для извлечения меди, серебра и золота из шлака следует получать коллективный сульфидный концентрат. Шлак не содержит шламообразующие минералы, например обладающие совершенной спайностью в одном направлении, поэтому его можно измельчать несколько тоньше, чем руду.

Шлаки фьюмингования охлаждали с различной скоростью, увеличивая длительность его охлаждения изменением высоты слоя шлакового расплава, заливаемого в ковш емкостью 0,35 м³. Установили, что охлаждение шлака в слое высотой 20±2 см обеспечивает укрупнение большинства капельных сульфидных выделений до размеров 0,04...0,12 см, что достаточно для извлечения сульфидов шлака флотацией в коллективный концентрат.

Измельчение шлака осуществляли до фракции менее 0,05 мм (98 %). В качестве реагентов использовали бутиловый ксантогенат калия и бутиловый аэрофлот. При флотации поддерживали сернокислую среду, в которой полнее депрессируются силикатные минеральные фазы шлака и активируются медные сульфиды. Лучшее извлечение сульфидов получено при рН = 5,0...5,5. Показатели флотационного обогащения двух проб шлаков, отобранных на выходе из фьюминг-печи, приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Технологические показатели флотационного обогащения шлаков

Наименование продуктов	Выход, %	Содержание			Извлечение, %		
		Cu, %	Au, %	Ag, г/т	Cu	Au	Ag
Проба 1							
исходный шлак	100,00	1,79	2,74	5,65	100,00	100,00	100,00
медный концентрат	10,62	15,00	24,12	46,50	89,00	93,47	87,40
хвосты отвальные	89,38	0,22	0,20	0,80	11,00	6,53	12,60
Проба 2							
исходный шлак	100,00	1,40	1,20	5,10	100,00	100,00	100,00
медный концентрат	12,20	10,30	8,83	36,90	89,76	89,76	88,27
хвосты отвальные	87,80	0,16	0,14	0,68	10,24	10,24	11,73

Высокое содержание меди в пробах шлака (1,40 и 1,79 %) обусловлено тем, что эти шлаки не отстаивали от взвеси штейна. Как видно из данных табл. 1, при флотационном обогащении достигается высокое извлечение из шлаков не только меди, но и серебра с золотом. В отвальных хвостах остается 0,16...0,22 % меди, то есть достигается более глубокое обеднение шлака, чем при использовании объединительного штейна.

Заключение. В лабораторных условиях установлено, что из шлаков фьюмингования с укрупненными сульфидными выделениями можно эффективно извлекать флотацией не только медь, но и золото с серебром.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евдокименко А. К. Обеднение шлаков медного производства / А. К. Евдокименко, Т. С. Пименова, Р. И. Шабалина // Цветные металлы. – 1987. – № 12. – С. 39-41.
2. Сигедин В. Н. Обезмеживание шлаков медеплавильного производства Алмалыкского ГМК / В. Н. Сигедин, В. М. Пилецкий, Л. А. Глазунов // Цветные металлы. – 1986. – № 10. – С. 18-23.
3. Переработка конвертерных шлаков флотацией / Ю. С. Шашурин, Ю. Ю. Костухин, М. А. Владимирская, Ю. С. Посакина // Цветная металлургия. – 1988. – № 4. – С. 29-31.
4. Бондарь И. М. Сравнение эффективности магнитного и флотационного обогащения металлургических шлаков / И. М. Бондарь // Пути повышения эффективности процес-сов обогащения полезных ископаемых. – М.: 1987. – С. 88-91.
5. Обеднение конвертерных шлаков методом перемешивания фаз / В. А. Каплан, А. В. Тарасов, И. К. Тренц, Р. А. Гафаров // Цветные металлы. – 1989. – № 2. – С. 50-51.
6. Обеднение конвертерных шлаков на Уральском никелевом комбинате / И. О. Хохлов, Л. И. Пименов, М. Р. Русаков [и др.] // Цветные металлы. – 1988. – № 5. – С. 36-38.
7. Паздников П. А. Использование сернистого кальция для обеднения конвертерного шлака / П. А. Паздников, Б. С. Медведев // Цветные металлы. – 1961. – № 2. – С. 21-24.
8. Использование смесей для сульфидирования кобальтсодержащих шлаков и фанн-штейна / А.В. Тарасов, В. В. Мечев, Л. Д. Шишкина [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. – 1989. – № 9. – С. 67-69.
9. Князев М. В. Пути снижения потерь цветных металлов с отвальными шлаками

- конвертирования богатых медно-никелевых штейнов / М. В. Князев // Цветные металлы. – 1987. – № 2. – С. 19-22.
10. Обеднение кобальтсодержащих конвертерных шлаков медного производства / В. Я. Зайцев, А. В. Ванюков, А. И. Дабаев, Я. Я. Зайонц // Цветные металлы. – 1987. – № 4. – С. 24-26.
 11. Пат. № 4707185. США. Method of treating the slag from a copper converter / T. Kimure, S. Tsuyuguchi, Y. Mori. Sumitomo // Metal Mining Co Ltd. – № 823631; заявл. 29.01.86, опубл. 17.11.87.
 12. Освоение процесса электропечного обеднения медных никельсодержащих шлаков / Г. В. Востриков, А. И. Козюра, З. В. Зорий [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. – 1988. – № 9. – С. 37-40.
 13. Извлечение меди флотацией из конвертерных шлаков / А. П. Снурников, И. А. Строи-телев, М. А. Рискин, А. В. Богданович // Добыча и обогащение руд цветных металлов: научн.-техн. сб. – Алма-Ата, 1963. – № 1. – С. 32-34.
 14. Строителев И. А. Метод определения содержания растворенных в шлаках тяжелых цвет-ных металлов и серы / И. А. Строителев, В. И. Шишкин, В. Н. Косенко // Metallургия: науч. труды ЗГИА. – Запорожье: РИО ЗГИА, 1998. – Вып. 1. – С. 62-64.
 15. Строителев И. А. Сульфидизатор для обеднения шлаков медью, свинцом и цинком в электропечах / И.А. Строителев, В. И. Шишкин, В. Н. Косенко // Metallургия: научн. труды ЗГИА. – Запорожье: РИО ЗГИА, 1999. – Вып. 2. – С. 38-41.
 16. Генеvска К. В. Методика определения форм потерь меди с промышленными шлаками / К. В. Генеvска // Цветные металлы. – 1998. – № 1. – С. 22-26.
 17. Morris D. R. Reactions in a commercial lead blast furnace «Zesz, nauk, AGH. Met.: odlew». [Monogr.]. – 1987. – № 109. – P. 85-100.
 18. Стоев С. Виброакустическое укрупнение штейновых капель в медных шлаках и возмож-ности их флотации / С. Стоев // Известия Вузов. Цветная металлургия. – 1966. – № 2. – С. 25-29.
 19. Ковыршина Н. И. Флотационное извлечение меди из конвертерных шлаков Медно-горского завода / Н. И. Ковыршина, М. А. Рискин, И. А. Строителев // Цветные металлы. – 1965. – № 6. – С. 42-43.
 20. Квятковский А. Н. Обеднение отвальных шлаков Карсакпайского медного завода при внутрипечной корректировке его состава / А. Н. Квятковский // Комплексное использо-вание минерального сырья. – 1968. – № 9. – С. 46-50
 21. Строителев И. А. Причины получения богатых свинцом штейнов и условия их глубокого обеднения / И. А. Строителев, В. И. Шишкин // Metallургическая и горнорудная промышленность. – 1998. – № 3. – С. 76-78.
 22. Зайцев В. Я. Metallургия свинца и цинка / В. Я. Зайцев, Е. В. Маргулис. – М.: Metallур-гия, 1985. – 262 с.

Стаття надійшла до редакції 27.12.2010 р.
Рецензент, проф. В.П. Грицай