

Д. т. н. **С. Я. Давыдов**¹ (✉), д. т. н. **А. М. Амдур**¹, д. х. н. **Р. А. Апакашев**¹,
С. А. Федоров^{1, 2}

¹ ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
Екатеринбург, Россия

² ФГБУН «Институт металлургии УрО РАН», Екатеринбург, Россия

УДК 669.054.82:622.765.8]:69

ОБРАЗОВАНИЕ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ ТЕХНОГЕННЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ В СТРОЙИНДУСТРИИ

При плавлении техногенного минерального материала образуется значительное количество шлака. От выхода и свойств получаемых шлаков полностью зависят потери ценных металлов, т. е. их конечное извлечение. Предложены способы обогащения золотом силикатно-карбонатных и сульфидных техногенных материалов в высокотемпературных футерованных плавильных установках. Показана необходимость усиления зоны шлака в плавильных печах с помощью высококачественных обожженных магнезитохромитовых огнеупоров. Показано, что образующийся при плавлении силикатно-карбонатных хвостов обогащения шлак можно использовать в цементной промышленности в виде добавки и при закладке горных выработок в качестве заполнителя закладочных смесей.

Ключевые слова: техногенные образования, футеровка плавильных печей, дисперсное золото, шлак, штейн.

В техногенных отходах сосредоточена большая доля мировых запасов золота [1]. В России ресурсный потенциал техногенных золотосодержащих объектов оценивается 55–60 % объема добытого в стране золота [2]. В таких материалах золото часто представлено микродисперсными частицами, что затрудняет его обогащение [3]. На примере обогащения микродисперсного золота огнеупорных силикатно-карбонатных материалов, включающего нагрев измельченного материала до расплавленного состояния, показано, что золото переходит в свободное состояние и размеры его частиц заметно увеличиваются [4].

При плавлении сульфидных материалов [5] происходит разделение на сульфидный и оксидный расплавы (штейн и шлак). Продувка шлака и присадки в него флюорита, снижающего вязкость, приводят к ускорению коагуляции и оседанию золотосодержащих дисперсных капель, находящихся в шлаке. Это снижает потери золота. Разработанные устройства для обогащения золотосодержащих материалов представляют собой печь [4, 5], футерованную магнезиальными

огнеупорами. Ресурс печи зависит от типа огнеупорной облицовки, которая, во-первых, защищает металлический корпус печи от воздействия высоких температур расплава, а во-вторых — снижает тепловые потери.

При плавлении техногенного минерального материала образуется значительное количество шлака. Шлаки в рудных плавках являются той средой, в которой протекают основные физико-химические взаимодействия и реакции получения металлосодержащего продукта и обедненного шлака конечного состава, а также происходит разделение жидких продуктов плавки. Масса и свойства шлаков определяют расход теплоты при плавке и оказывают большое влияние на конечные показатели плавки. От выхода и свойств получаемых шлаков полностью зависят потери ценных металлов, т. е. их конечное извлечение.

Устройства для обогащения золотосодержащих минеральных (сульфидных и силикатно-карбонатных) материалов (рис. 1) содержат источник нагрева 1 для расплавления минерального материала [4, 5] в футерованной термостойкой емкости 2.

Термостойкая емкость (по заявке 2021138671 [5]) разделена на две части: нижнюю часть 3 для расплава (штейна) и верхнюю 4 для шлака. После нагрева материала до 1300–1350 °С в термостойкой емкости 2 образуется в нижней части 3 штейн и в верхней части 4 шлак. Верхняя поверхность шлака находится на уровне 5. Штейн и шлак имеют разную плотность и не смешиваются друг с другом. Толщина слоя шлака в 1,5–2



С. Я. Давыдов
E-mail: davidovtrans@mail.ru

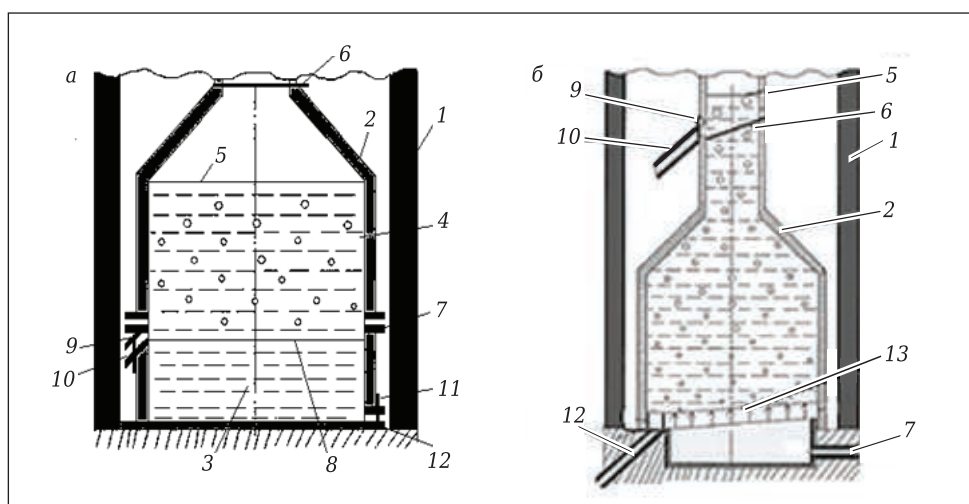


Рис. 1. Устройства для обогащения сульфидных (а) и силикатно-карбонатных материалов (б); обозначения — в тексте

раза больше толщины слоя штейна [6]. Количество сульфидного материала выбирается таким образом, чтобы поверхность образующегося шлака в верхней части 4 термостойкой емкости 2 находилась на уровне 5. Далее включается источник нагрева 1 и открывается шиберный затвор 6. В процессе нагрева материала до 1300–1350 °С он плавится; расплав образуется в виде штейна и шлака с границей 8 между ними.

Внутренняя полость плавильной печи, согласно технологии футеровки, разделена на разные зоны, которые при эксплуатации испытывают разную нагрузку. Образование зональности в футеровке — одна из главных причин разрушения огнеупоров. Следствие образования зон — изменение ТКЛР в разных зонах огнеупора и впоследствии термическое скалывание по границам зон при изменении температуры футеровки в процессе плавки или при переходе с одного штатного режима работы на другой. Известные огнеупорные продукты имеют открытую пористость в диапазоне 13–20 об. %. В открытые поры в процессе плавки проникают шлак, расплавы или газы и в результате химических реакций разрушают структуру огнеупора и/или полностью изменяют его термомеханические свойства по сравнению с исходным огнеупором.

Поскольку основную часть внутренней облицовки плавильной печи выкладывают стандартными огнеупорами из MgO или MgO–Cr₂O₃, необходимо усиливать зоны шлака и зоны форсунок с помощью обожженных магнезитохромитовых огнеупоров. Невысокая стойкость футеровки плавильных печей требует улучшения свойств огнеупоров путем их пропитки растворами разнообразных связующих. Установлено [7], что лучшей пропитывающей способностью обладает алюмохромфосфатная связка (АХФС). Плотность пропитанного фосфатами магнези-

ального огнеупора при этом возрастает, его пористость уменьшается, термостойкость повышается в 3 раза. Изучение кинетики пропитки огнеупора показало, что кажущаяся плотность огнеупора, пропитанного АХФС оптимальной плотности (1,55 г/см³), выше, чем непропитанного, а его открытая пористость снижается от 22 до 13 %.

В шлак через форсунки 7 (см. рис. 1, а), расположенные выше уровня 8 штейна, подается инертный газ под давлением. Длительность подачи газа 5–10 мин. В процессе продувки шлака образуются газовые пузырьки (рис. 2), которые движутся к его поверхности 5 (см. рис. 1, а). Большое влияние на процесс, протекающий в пузырьковом режиме, оказывает длительность пребывания пузырьков в расплаве, которая, в свою очередь, зависит от вязкости расплава, высоты его слоя и размеров пузырьков. Размер образующегося пузырька d_n , м, определяется по уравнению [8]

$$d_n = \left[\left(\frac{6D\sigma}{g\rho} \right)^2 + 0,03324(V^2 D^{0,867}) \right]^{1/6},$$

где D — диаметр сопла, м; σ — поверхностное натяжение, мДж/м²; ρ — плотность расплава, кг/м³; V — расход газа, м³/с; g — ускорение свободного падения, м/с².

При движении вверх поверхность каждого пузырька собирает на себе несколько золотосодержащих дисперсных сульфидных капель (рис. 3), которые объединяются в крупные. Укрупненные золотосодержащие сульфидные капли отрываются от поверхностей пузырьков. Схема этого процесса показана на рис. 3. Далее капля опускается в слой штейна, обогащая его золотом. В результате резко уменьшается количество золотосодержащих сульфидных капель в шлаке. После окончания подачи газа делают

выдержку штейна и шлака при закрытом шиберном затворе 6 (см. рис. 1, а), чтобы дать время укрупненным золотосодержащим сульфидным каплям осесть в штейн. Далее открывают шиберный затвор 9 и сливают шлак по сливному трубопроводу 10. Затем открывают шиберный затвор 11 и сливают обогащенный золотом штейн по сливному трубопроводу 12.

Во втором случае (по патенту 161572 [4]) продувается весь слой силикатно-карбонатного расплава. При этом количество минерального материала выбирается таким образом, чтобы уровень поверхности 5 (см. рис. 1, б) образующегося расплава в футерованной емкости 2 находился выше шиберного затвора 6. Через форсунку 7 подается газ под давлением в емкость 2. Под действием перепада давления газ проходит через газопроницаемую огнеупорную капиллярную вставку 13 в расплав материала. Происходит продувка всего столба расплава газом. Отсеченная шиберным затвором 6 порция расплава, обогащенная в процессе всплывания укрупненными каплями золота, после открытия шиберного затвора 6 вытекает по наклонному сливному желобу 10 в отдельную огнеупорную емкость для охлаждения и последующего отделения частиц золота от пустой породы.

При использовании в стройиндустрии шлака химическое воздействие на него дождевой воды приводит к выносу тяжелых металлов и загрязнению почвы и ближайших водоемов. Варианты использования любых техногенных образований, и в частности шлаков, должны в первую очередь базироваться на анализе возможного влияния на окружающую среду, и в особенности на почву. Для этого определили вещественный состав шлака (на примере продуктов плавления золотосодержащего силикатно-карбонатного материала при 1300 °С) и провели сравнение этого состава с ориентировочно допустимыми концентрациями (ОДК) и предельно допустимыми концентрациями (ПДК) для нейтральных по pH почв [9, 10].

Исследуемый шлак представляет собой однородную стекломассу темно-бурого цвета. В шлаке преобладают SiO_2 , CaO и Al_2O_3 , $\text{CaO/SiO}_2 = 0,6$ (табл. 1); отмечается повышенное содержание Cu , Zn , Pd и As . Исследование минерального состава с применением рентгеноструктурного анализа показало, что он состоит (мас. %): из стекла (40–50), кварца (10–15), окерманита (10–15), муллита (8–10), магнезита (3–5) и минералов на основе оксидов кальция и алюминия (5–6).

Содержание Cu , As , Sb , S , Mn превышает установленные нормы, количество Pb и Zn находится в допустимых пределах для нейтральных почв. При продувке расплава воздухом для флотации и укрупнения дисперсных капель золота сера, мышьяк и сурьма (как показал термодинамический анализ, проведенный с помощью па-

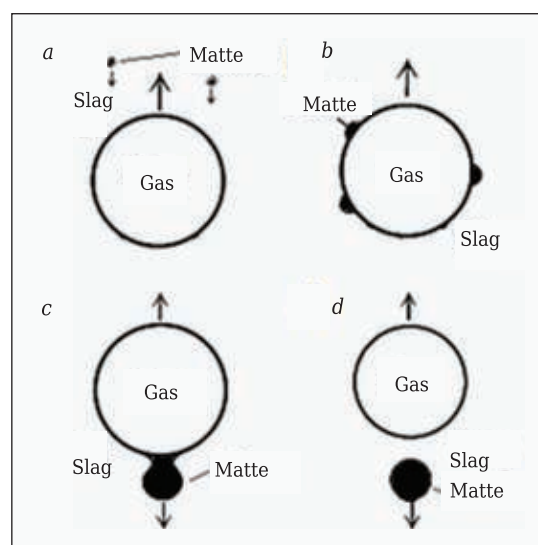


Рис. 2. Схема движения дисперсных сульфидных капель (Matte) и газовых пузырьков (Gas) в шлаке (Slag): а — движение газового пузырька и золотосодержащих дисперсных сульфидных капель навстречу друг к другу в шлаке; б — сбор газовым пузырьком дисперсных капель; в — объединение капель в одну крупную на поверхности газового пузырька и отрыв укрупненной капли от этого пузырька; г — движение укрупненной капли в сторону штейна и всплывание газового пузырька к поверхности шлака

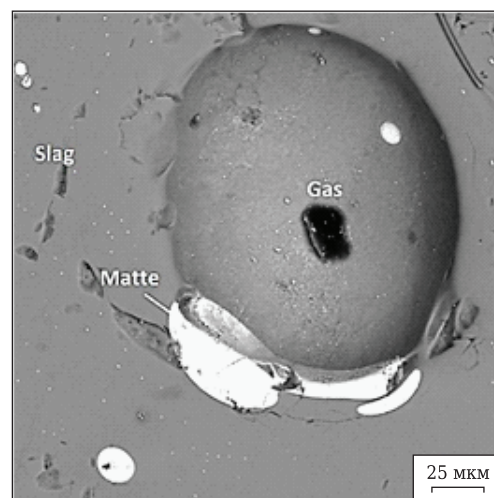


Рис. 3. Прикрепленные к газовому пузырьку (Gas) золотосодержащие сульфидные капли (Matte) в шлаке (Slag). Снимок сделан в режиме BSE

кета программ HSC Chemistry 9.0 на основе минерального состава) перейдут в газовую фазу. С точки зрения более полного удаления мышьяка расплав следует также продуть природным газом [11]. Расчет показал, что необходимый объем газа при содержании мышьяка в шлаке, равном 460 г/т, составляет 22 м³ на 1 т расплава. Количество мышьяка в шлаке при этом снизится до 3,6 г/т, что соответствует нормам ОДК и ПДК.

Применение исследуемого шлака для закладки открытых карьеров и других нарушен-

Таблица 1. Химический состав шлака, полученного после плавления при 1300 °С силикатно-карбонатного материала

Макрокомпоненты		Микрокомпоненты	
оксид	содержание, мас. %	элемент	содержание, мас. %
SiO ₂	38,83	Ni	0,002
Al ₂ O ₃	18,3	Cu	0,028
TiO ₂	0,46	Zn	0,013
Fe ₂ O ₃	7,6	As	0,046
FeO	3,86	Mo	0,001
MgO	4,5	Sb	0,009
CaO	23,4	Pb	0,009
MnO	0,43	Au	2,3·10 ⁻⁴
K ₂ O	1,85	Ag	13,8·10 ⁻⁴
Na ₂ O	0,84	Pd	1,7·10 ⁻⁴
P ₂ O ₅	0,098	Pt	0,05·10 ⁻⁴
SO ₃	0,098	Cd	0,5·10 ⁻⁴

ных земель запрещено по ГОСТ 15.5.1.03–86 [12], а также по ГН 2.1.7.2511–09 [9] и ГН 2.1.7.2041–06 [10] (гигиенические нормативы, установленные Федеральной службой по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека) из-за превышения норм ОДК и ПДК компонентами Cu, Mn и преобладающим содержанием в шлаке стекла. По этим причинам шлак не может применяться в дорожном строительстве и сельском хозяйстве. Но его можно использовать при закладке горных выработок в качестве заполнителя закладочных смесей вместе с вскрышными и пустыми породами месторождений. Так утилизируют сталеплавильные и конвертерные шлаки [13–15].

Шлак после концентрирования золота гравитационными способами обогащения находится в виде дисперсного порошка фракции –0,071 мм. Ветер будет легко разносить его со шлакоотвалов, загрязняя атмосферный воздух и уничтожая плодородный почвенный слой [16]. Один из вариантов его утилизации — использование в производстве цемента [13]. В цементной промышленности металлургический шлак применяется в качестве корректирующей добавки [17]. Преимущественно используют регламентированный ГОСТ 3476–74 гранулированный доменный шлак, реже шлаки цветной металлургии. Государственными стандартами и предприятиями – производителями цемента

установлены нормативы по химическому составу шлака и критерии его качества. Модуль основности указывает на устойчивость шлака к известковому распаду, модуль активности отвечает за скорость затвердевания шлака в измельченном состоянии при взаимодействии с водой: чем выше модуль, тем быстрее шлак затвердевает. Расчетные показатели исследуемого шлака приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что шлак не отвечает двум критериям качества: по коэффициенту качества по ГОСТ 3476–74 и коэффициенту основности по ГОСТ 31108–2003. По химическому составу (в том числе и по содержанию примесей) шлак соответствует предъявляемым требованиям. Чтобы шлак удовлетворял всем критериям, в исходную шихту следует добавить 12 мас. % СаО. Это снизит также вязкость расплава, что приведет к увеличению скорости коагуляции частиц золотa. Близкий по составу магнитогорский литейный шлак применялся для производства шлако-ангидритового цемента.

По предварительной экономической оценке, способ обогащения упорных золотосодержащих материалов* путем тепловой обработки показал преимущество по сравнению с использованием бисерного измельчения и цианирования из-за более высокого сквозного извлечения золотa (особенно при сужении классов крупности частиц и раздельном обогащении узких фракций [16]) и меньшей стоимости оборудования.

Разработанные способы обогащения техногенных золотосодержащих отходов позволяют извлекать микродисперсное золото после его укрупнения, что снижает потери золотa со шлаком применительно к сульфидным отходам. Обедненные шлаки можно использовать при производстве цемента, в стройиндустрии, при дорожном строительстве, при закладке горных выработок в качестве заполнителя закладочных смесей и в других отраслях народного хозяйства. Это позволит металлургическим

* Упорные золотые руды — это руды, в которых большая часть золотa содержится в пределах решетки сульфидного минерала (обычно пирита, пирротина и арсениопирита).

Таблица 2. Критерии качества исследуемого шлака

Критерий	Расчетная формула	Показатель		Расчетный показатель при добавке СаО
		расчетный	по стандарту	
Модуль основности	$M_o = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$	0,49	Не норм.	0,70
Модуль активности	$M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	0,47	» »	0,47
Качество по ГОСТ 31108–2003 [18]	$K = \frac{CaO + MgO}{SiO_2}$	0,72	Не менее 1,00	1,03
Качество по ГОСТ 3476–74	$K = \frac{CaO + Al_2O_3 + MgO}{SiO_2 + TiO_2}$	1,18	» » 1,20	1,48

предприятиям перейти на малоотходную или безотходную технологию [19]. При переработке техногенных отходов дополнительно решается задача ликвидации загрязнения окружающей среды и высвобождения занимаемых земельных площадей на Алмалыкском ГМК [20].

Исследование подготовлено в соответствии с государственным заданием на выполнение НИР для ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет» № 075-03-2022-401 от 12.01.2022.

Библиографический список

1. **Железцов, Е. Н.** Современное состояние мирового рынка золота и роль российских золотодобывающих предприятий / Е. Н. Железцов, М. А. Иванова // Международный научный журнал «Символ науки». — 2016. — № 5. — С. 103–108.
2. **Рассказов, И. Ю.** Проблемы извлечения тонкодисперсного золота из песков техногенных россыпей и некоторые пути их решения / И. Ю. Рассказов, Т. Н. Александрова, В. С. Литвинцев // Материалы межрегиональной конференции «Проблемы освоения техногенного комплекса месторождений золота», Магадан, 2010. — С. 167–169.
3. **Шамрай, Е. И.** Сравнительная оценка возможных решений по разработке технологии малообъемного кучного выщелачивания тонкодисперсного золота из техногенных отходов / Е. И. Шамрай, А. А. Юдаков, Т. В. Ксеник [и др.] // Вопросы геологии и комплексного освоения природных ресурсов Восточной Азии : пятая Всероссийская научная конференция с международным участием : сборник докладов. Т. 2. Благовещенск, ИГиП ДВО РАН, 2018. — С. 31–34.
4. **Пат. 161572 Российская Федерация.** Устройство для обогащения золотосодержащего минерального материала / Амдур А. М., Апакашев Р. А., Давыдов С. Я., Матушкина А. Н. — № 2015131439 ; заявл. 28.07.2015 ; опубл. 27.04.2016, Бюл. № 12.
5. **Заявка 2021138671 Российская Федерация.** Устройство для обогащения золотосодержащего минерального материала / Амдур А. М., Давыдов С. Я., Федоров С. А. ; заявители ФГБОУ ВО УГГУ и ФГБУН ИМЕТ УрО РАН ; заявл. 24.12.2021.
6. **Уткин, Н. И.** Металлургия цветных металлов / Н. И. Уткин. — М. : Металлургия, 1985. — 440 с.
7. **Словиковский, В. В.** Повышение стойкости футеровки агрегатов цветной металлургии путем пропитки огнеупоров связующими / В. В. Словиковский, А. В. Гуляева // Новые огнеупоры. — 2022. — № 1. — С. 3–6.
8. **Шмонов, Ю. Б.** Пирометаллургическое обеднение шлаков цветной металлургии / Ю. Б. Шмонов. — М. : Металлургия, 1981. — 132 с.

9. **ГН 2.1.7.2511–09.** Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. — М. : Роспотребнадзор, 2009. — 12 с.
10. **ГН 2.1.7.2041–06.** Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почвах. — М. : Роспотребнадзор, 2006. — 15 с.
11. **Досмухамедов, Н. К.** Распределение Cu, Pb, Zn и As между продуктами двухстадийного восстановительного обеднения высокомедистых шлаков / Н. К. Досмухамедов, А. Н. Федоров, Е. Е. Жолдасбай // Цветные металлы. — 2019. — № 7. — С. 30–35.
12. **ГОСТ 15.5.1.03–86.** Охрана природы (ССОП). Земли. Классификация вскрышных и вмещающих пород для биологической рекультивации земель. — М. : ИПК Издательство стандартов, 1986. — 5 с.
13. **Трубкин, И. С.** Закладочные смеси для горных выработок с применением конвертерных шлаков ММК и хвостов обогащения медно-серных руд / И. С. Трубкин, А. А. Зубков // Вестник МГТУ им. Г. И. Носова. — 2007. — № 3. — С. 12–14.
14. **Pribulova, A.** Processing and utilization of metallurgical slag / A. Pribulova, P. Futas, D. Baricova // Production Engineering Archives. — 2016. — № 11. — P. 2–5.
15. **Reuter, M.** Recycling and environmental issues of metallurgical slags and salt fluxes / M. Reuter, Y. Xiao, U. Boin // VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts. The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. — P. 349–356.
16. **Матушкина, А. Н.** Показатели обогащения карбонатно-силикатной руды с преобладанием тонкодисперсного золота до и после тепловой обработки / А. Н. Матушкина, А. М. Амдур, Е. Ф. Цыпин // Цветные металлы. — 2016. — № 12. — С. 9–13.
17. Производство цемента. — М. : Бюро НДТ, 2015. — 293 с.
18. **ГОСТ 31108–2003.** Цементы общестроительные. Технические условия. — М. : ФГУП ЦППП, 2004. — 14 с.
19. **Маткаримов, С. Т.** Переработка медных шлаков сульфидированием ее оксидных соединений / С. Т. Маткаримов, А. Х. Сафаров // Молодой ученый. — 2019. — № 17 (255). — С. 32–34. URL: <https://moluch.ru/archive/255/58534/> (дата обращения: 21.01.2022).
20. **Санакулов, К. С.** Переработка шлаков медного производства : монография / К. С. Санакулов, А. С. Хасанов. — Ташкент : ФАН, 2007. — 256 с. uz.denemetr.com/docs/769/index-283253-1.html. ■

Получено 20.02.22

© С. Я. Давыдов, А. М. Амдур,
Р. А. Апакашев, С. А. Федоров, 2022 г.