

ВЛИЯНИЕ РЕАГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ДИАЛКИЛДИТИОФОСФАТОВ НА ФЛОТАЦИЮ МЕДИ ИЗ ПИРИТСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ

© 2018 г. М.Н. Сабанова, Н.Н. Орехова, О.Е. Горлова, И.В. Глаголева

Сибайский филиал АО «Учалинский ГОК», Башкортостан

Магнитогорский государственный технический университет (МГТУ) им. Г.И. Носова

Статья поступила в редакцию 25.09.17 г., доработана 13.11.17 г., подписана в печать 10.01.18 г.

Изучены закономерности разделения минеральных фаз медного шлака флотацией в зависимости от модификации дополнительного собирателя серии БТФ (производные диалкилдитиофосфатов), а также от соотношения расходов основного и дополнительного коллекторов. Представлены результаты открытых и замкнутых лабораторных флотационных опытов, прослежено влияние pH пульпы на извлечение меди. Проанализированы факторы прироста извлечения меди при измельчении и последующей флотации в кислой среде. Установлено наличие в шлаках агрегатов сульфидов меди и железа, что определяет эффективность обезмеживания при снижении pH до слабокислых значений вследствие активной флотации сростков медьсодержащих фаз с сульфидом железа (пиритом, пирротинном). Показано, что при добавке к основному собирателю – бутиловому ксантогенату калия – дополнительного реагента серии БТФ возможно снижение общего расхода комбинации собирателей при сохранении извлечения меди и качества концентрата по сравнению с необходимым для достижения этих же показателей расходом одного ксантогената. Наилучшие результаты получены при использовании реагента БТФ 1614 в сочетании с бутиловым ксантогенатом калия при их соотношении БКК : БТФ = 3 : 1. При оптимальном pH = 5,5–6,8 прирост по извлечению меди в концентрат составил 11,13 %, а золота и серебра – 9,68 и 9,93 % соответственно.

Ключевые слова: техногенное сырье, медь, медный шлак, флотация, пирит, оборотная вода, реагенты-собиратели, диалкилдитиофосфаты, извлечение.

Сабанова М.Н. – канд. техн. наук, начальник исследовательской лаборатории Сибайского филиала АО «Учалинский ГОК» (453440, Республика Башкортостан, г. Сибай, ул. М. Горького, 54). E-mail: m_sabanova@mail.ru.

Орехова Н.Н. – докт. техн. наук, профессор кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых МГТУ (455000, г. Магнитогорск, пр. Ленина, 38). E-mail: n_orchova@mail.ru.

Горлова О.Е. – канд. техн. наук, доцент кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых МГТУ. E-mail: gorlova_o_e@mail.ru.

Глаголева И.В. – аспирант кафедры геологии, маркшейдерского дела и обогащения полезных ископаемых МГТУ. E-mail: iva_290385@mail.ru.

Для цитирования: Сабанова М.Н., Орехова Н.Н., Горлова О.Е., Глаголева И.В. Влияние реагентов на основе диалкилдитиофосфатов на флотацию меди из пиритсодержащих шлаков // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2018. No. 4. С. 4–14. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-4-14.

Sabanova M.N., Orekhova N.N., Gorlova O.E., Glagoleva I.V.

The effect of dialkyldithiophosphate reagents on copper flotation from pyritic slags

The paper studies the patterns of copper slag mineral phase separation by flotation depending on the modification of the additional BTF series collecting agent (dialkyldithiophosphate derivatives) and the ratio of main and additional collecting agent consumptions. The results of open and locked-cycle laboratory flotation tests are presented, and the effect of pulp pH on copper extraction is observed. The reasons for the copper extraction gain during grinding and subsequent flotation in acidic medium are analyzed. The aggregates of copper and iron sulfides are identified in slags thus proving decoppering effectiveness with a decrease in pH to slightly acidic values due to the active flotation of intergrown pieces of copper-containing phases with iron sulfide (pyrite, pyrrhotine). It is shown that the additional BTF series collecting agent added to the main collecting agent – potassium butyl xanthate – makes it possible to reduce the total consumption of the combined collecting agents while maintaining copper extraction and concentrate quality as compared to the consumption of only xanthate necessary to achieve the same parameters. The best results were achieved with the use of the BTF 1614 reagent in combination with potassium butyl xanthate at the BCC : BTF = 3 : 1 ratio. At an optimum pH = 5.5–6.8, the increase in copper extraction to the concentrate was 11.13%, and gold and silver extraction increased by 9.68% and 9.93%, respectively.

Keywords: industrial raw materials, copper, copper slag, flotation, pyrite, recycled water, collecting agents, dialkyldithiophosphate, extraction.

Sabanova M.N. — Cand. Sci. (Tech.), Head of Research laboratory, Ural Mining and Metallurgical Company (453440, Russia, Republic Bashkortostan, Sibay, M. Gorky str., 54). E-mail: m_sabanova@mail.ru.

Orehova N.N. — Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of geology of mine surveying and mineral processing, Nosov Magnitogorsk State Technical University (NMSTU) (455000, Russia, Magnitogorsk, Lenin av., 38). E-mail: n_orehova@mail.ru.

Gorlova O.E. — Cand. Sci. (Tech.), Associate prof., Department of geology of mine surveying and mineral processing, NMSTU. E-mail: gorlova_o_e@mail.ru.

Glagoleva I.V. — Postgraduate, Department of geology of mine surveying and mineral processing, NMSTU. E-mail: iva_290385@mail.ru.

Citation: *Sabanova M.N., Orehova N.N., Gorlova O.E., Glagoleva I.V. Vliyanie reagentov na osnove dialkilditiofosfatov na flotatsiyu medi iz piritsoderzhashchikh shlakov. Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2018. No. 4. P. 4–14.*
DOI: [dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-4-14](https://doi.org/10.17073/0021-3438-2018-4-4-14).

Введение

Шлаки медеплавильных предприятий уже давно считаются альтернативным источником меди и успешно перерабатываются на отечественных и зарубежных предприятиях. Для извлечения из них металлов в мировой практике используют:

- пиро- и электрометаллургические процессы [1, 2], которые отличаются технологической сложностью [2], высокими капитальными и эксплуатационными затратами [3];

- гидрометаллургические процессы кислотного выщелачивания [4–6], применение которых ограничено из-за образования силикагеля и увеличения вязкости выщелачивающего раствора, осложняющей его фильтрацию через аморфную структуру шлака;

- процессы флотации.

Достижение высоких технологических показателей при извлечении меди из шлаков флотацией зависит от содержания меди и других сопутствующих компонентов в исходных шлаках, крупности сульфидных зерен и металлической меди, минерального и фазового составов, способа подготовки шлаков и принятой технологии их флотации [7].

Наиболее развита переработка шлака методом флотации в Японии, Финляндии [3, 8, 9], Казахстане и России [3, 6, 10, 11]. Медные шлаки, как правило, представляют собой сплав оксидов и силикатов (в основном силикатов железа), в котором растворено некоторое количество сульфидов и присутствует сульфидно-металлическая взвесь. Во всем мире исследователи ищут способы интенсификации извлечения флотацией ценных компонентов, особенно меди, из плавильных шлаков [3, 7, 12–16].

Анализ априорной информации показал, что наиболее распространено извлечение меди флотацией из специально подготовленного медленным

охлаждением шлака, что способствует раскристаллизации [7] и укрупнению [17] сульфидов меди в шлаке.

Сегодня шлаки медной плавки все чаще рассматриваются как ресурс меди и благородных металлов, и их флотационная переработка организована на ряде обогащательных фабрик горно-металлургического комплекса Уральского региона. Многие обогащательные фабрики медеплавильных комбинатов были переведены на переработку вторичного сырья в связи с дефицитом или полным отсутствием первичного минерального сырья и необходимостью утилизации собственных Cu-содержащих отходов (ОАО «Среднеуральский медеплавильный завод», ОАО «Кировоградский медеплавильный комбинат», ОАО «Святогор»). Также вводятся в эксплуатацию новые предприятия для переработки шлаков, например ЗАО «Карабашмедь» [27].

Флотация проводится на оборотной воде по традиционным реагентным режимам и регламентам, близким к классической флотации сульфидных медных руд. Извлечение меди из медного шлака ксантогенатом осуществляется, как правило, в щелочной среде с $\text{pH} = 11,5$ [14] или $12,0$ [15]. Имеются примеры использования дополнительных собирателей. В работе [15] определен следующий оптимальный режим флотации шлака отражательных печей: собиратель — изопропиловый ксантогенат натрия (Z_{11}) с расходом 40 г/т , дополнительный собиратель Аеро 407 — 50 г/т , пенообразователь пропиленгликоль (A_{65}) — 20 г/т , $\text{pH} = 12$. В этих условиях извлечение меди в концентрат из шлаков с исходной массовой долей $1,05 \%$ составило $77,13 \%$. Авторы [16] использовали диэтилдитиофосфат натрия и алкилгидроксамат в различных соотношениях с основным собирателем — изопропиловым ксантогенатом натрия (SIPX). Показано,

что эффективность флотации увеличивается за счет комбинации собирателей. Так, наиболее высокое извлечение меди (84,82 %) было получено с помощью смеси изопропилксантогената натрия с диэтилдитиофосфатом в соотношении 40 : 160 г/т, а при использовании одного (лучшего) собирателя оно не превышало 78,11 %.

Особенно сложными для эффективного извлечения меди являются пиритсодержащие шлаки — конвертерный и отвальный. Они образуются на медеплавильных предприятиях Южного Урала в непосредственной близости от обогатительных фабрик крупных ГОК (Сибайского филиала Учалинского, Бурибайского, Гайского), работающих на оборотном водоснабжении.

Практика периодической переработки шлаков для дозагрузки мощностей обогатительной фабрики Сибайского филиала Учалинского ГОК и поиск оптимальных режимов их флотации в исследовательской лаборатории показали, что они являются труднофлотируемыми, уровень извлечения меди из них не превышает 70 %. Для обогатительного передела важным является более полное извлечение, особенно из конвертерных шлаков, золота и серебра, которые числятся на балансе (в обороте) металлургического предприятия.

Таким образом, задачи повышения извлечения меди, золота и серебра при флотационной переработке шлаков медеплавильного производства, несмотря на непрерывно ведущиеся исследования в этом направлении, сохраняют свою актуальность до настоящего времени.

Целью настоящей работы являлось изучение закономерностей флотационного разделения минеральных фаз шлака в зависимости от параметров оборотной воды, вида дополнительного собирателя и его соотношения с основным собирателем — бутиловым ксантогенатом калия (БКК).

Шлаки, как показано ранее [18, 19], характеризуются преобладанием в структуре сростков сульфида меди, оксида и сульфида железа размером менее 44 мкм. Величина включений Cu-содержащих минеральных фаз в сульфидных сростках не превышает 1—3 мкм. Характерным является заключение агрегированной меди внутри сульфидного сростка. Содержание сульфидной фазы в среднем составляет 7 %, из них 0,5 % представлено борнитом, остальная часть — пиритом. Медь находится в металлических сплавах (твердых растворах), ее средняя массовая доля варьируется в пределах $\bar{\alpha}_{Cu} = 1,40 \div 85,08$ %. Кроме того, в шлаках присут-

ствуют разноразмерные корольки металлической меди с $\bar{\alpha}_{Cu} \leq 98$ %. В виде примеси медь встречается в пирите и пирротине (до 3,23 %), оксидных фазах (магнетит, феррит), фаялите и натровом алюмосиликате. Основными медными фазами являются халькозин-борнитовый твердый раствор ($\bar{\alpha}_{Cu} = 73,15$ %), борнит ($\bar{\alpha}_{Cu} = 56,09$ %), сульфидный Fe—Cu твердый раствор ($\bar{\alpha}_{Cu} = 54,91$ %), сульфидный Fe—Cu—Zn твердый раствор ($\bar{\alpha}_{Cu} = 16,83$ %).

По данным рационального анализа Cu-содержащие фазы в шлаке представлены первичными сульфидами (медь металлическая + халькопирит) — 15÷20 %, вторичными сульфидами (борнит + халькозин) — 30÷40 % и окисленными минералами меди — 30÷40 %.

В результате минералогического анализа определено, что основные Cu-содержащие фазы находятся в сростках с сульфидами железа (60—70 %) и ферритом (20—30 %). Корольки меди составляют 5—10 % от массы Cu-содержащих фаз.

Проведенные исследования флотации шлаков показали, что эффективное извлечение меди достигается в диапазоне pH = 5,0÷7,5, причем максимальные показатели получены при pH = 5,5, т.е. флотация протекает при величине pH, критичной для стабильного состояния основного собирателя — бутилового ксантогената калия (БКК). Это обуславливает необходимость использования дополнительного собирателя, устойчивого в более кислой среде. Перспективным в этом отношении представляется применение диалкилдителиофосфатов.

Материалы и методика исследований

Для исследований выбраны собиратели, содержащие вещества данного химического класса — реагенты марки БТФ, ввиду их доступности и ряда специфических особенностей флотационного действия, зарекомендовавшие себя как эффективные дополнительные собиратели при флотации совместно с ксантогенатом на медно-цинковых [20] и медно-пиритных [21] рудах и одновременно повышающие извлечение драгоценных металлов. Реагенты БТФ обладают высокой устойчивостью, хорошо растворимы в воде и просты в обращении.

В экспериментах использованы модификации реагента БТФ 163, 1614, 1624, 1522, 1541 и 1552. Продукты производятся по ТУ 2452-001-51848149-00 под маркой «Флотореагент БТФ». Весь технологический процесс разработан и утвержден ЗАО «Ме-

Таблица 1
Характеристики реагентов БТФ

Модификация БТФ	Тип флотуемых руд	Пенообразование	Селективность	Действие	Рекомендации производителя
163	Cu–Zn, Cu–Ni, Cu–Mo, Cu–FeS, Au-содержащие, полиметаллические	Заметное	Достаточно высокая селективность действия	Обеспечивает увеличение извлечения цветных, редких и драгоценных металлов из сульфидных руд	Использовать во всех случаях, когда имеются трудности с достижением необходимых показателей по извлечению металлов
1614					
1624					
1522	Cu–Zn, Cu–Ni, Cu–Mo, полиметаллические	Умеренное	Относится к типу достаточно селективных собирателей	По собирательной способности превосходит флотореагент БТФ-1541. Повышает извлечение Au, Ag и платиноидов. Увеличивает извлечение и тонких, и крупных классов сульфидных минералов. Способствует повышению флотуемости окисленных форм сульфидных минералов	Использовать в схемах селективной флотации, в том числе с выделением Cu-«головки»
1552				Обеспечивает более высокое качество медного и цинкового концентратов при флотации медно-цинковых руд с сохранением или повышением извлечения меди и цинка	
1541	Cu–Zn, Cu–Ni, полиметаллические	Слабое	Селективен при отделении от пирита и разделении сульфидных минералов цветных, редких и драгоценных металлов		

ханобр-Оргсинтез-Реагент» (г. Санкт-Петербург). Характеристики собирателей представлены в табл. 1 с использованием материалов работ [20, 21].

Опыты проводились на пробах конвертерного и отвального шлаков, подготовленных по схеме, представленной на рис 1.

Схема лабораторных флотационных опытов (рис. 2) соответствовала схеме переработки медного шлака на обогатительной фабрике Сибайского филиала ОАО «УГОК» с применением оборотной воды и включала следующие операции: медная «головка», перемешивание концентрата медной «головки», основная флотация, контрольная флотация. Опыты проводились на оборудовании исследовательской лаборатории СФ ОАО «УГОК».

Дробление технологических проб исходного шлака до крупности 100 % класса –3 мм выполняли на установке, включающей щековые дробилки

ЩД-20 и ЩД-6 и валковую дробилку ВЛД-10, работающие в замкнутом цикле с грохотом с размером ячейки 3 мм.

Измельчение проб проводили мокрым способом в лабораторной шаровой мельнице 40МЛ-Е с объемом барабана 7 м³, предназначенной для тонкого мокрого измельчения проб руд и нерудных материалов в периодическом режиме. Шаровая загрузка мельницы составляла 6 кг, соотношение при измельчении Т : Ж : Ш = 1 : 1 : 20.

Во флотационных опытах использовали механические лабораторные флотационные машины 240 ФЛ и 189 ФЛ.

Постоянные условия проведения опытов следующие:

- навеска медного шлака $Q = 700$ г;
- тонина помола 95 % по классу –0,044 мм;
- содержание твердого в пульпе 28 %;

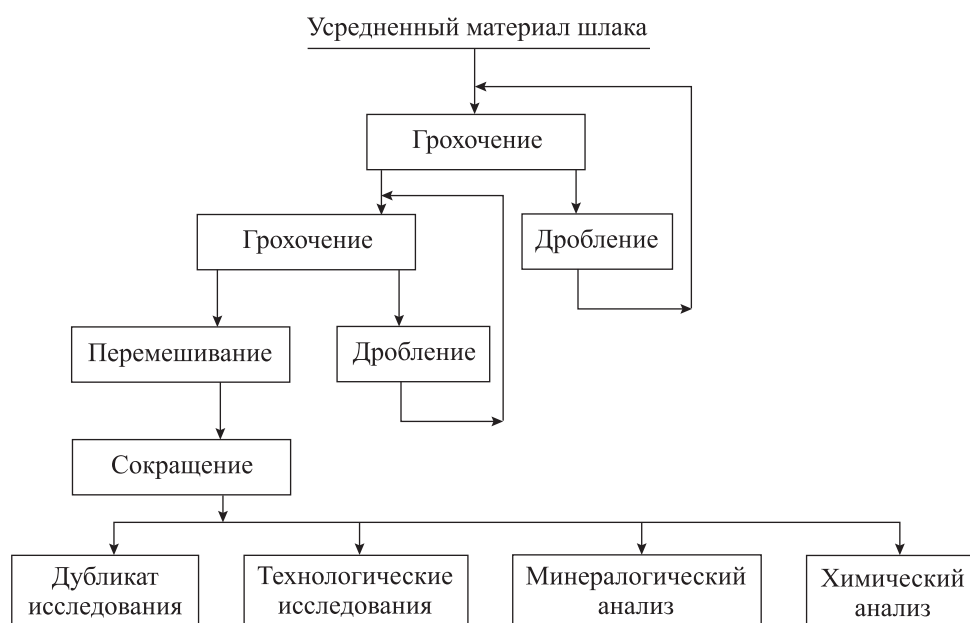


Рис. 1. Схема подготовки проб медного шлака к исследованиям

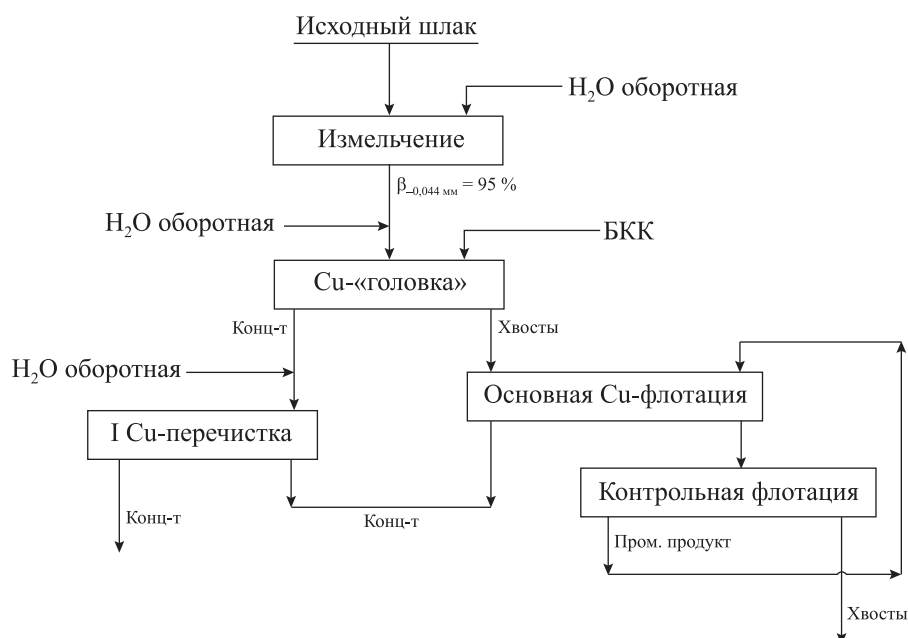


Рис. 2. Схема флотационных опытов

- концентрация свободного СаО в оборотной воде 450—480 г/м³;
- продолжительность операции основной флотации 20 мин.

Реагенты серии БТФ подавались в процесс как дополнительный собиратель после основного — бутилового ксантогената калия. В каждую операцию флотации производилась дробная подача собирателей.

Переменные условия проведения опытов:

- величина рН среды в измельчении и во флотации варьировалась за счет введения серной кислоты в высокощелочную (рН = 12,5) оборотную воду;
- суммарный расход реагентов-собирателей;
- соотношение расходов основного и дополнительного собирателей.

В экспериментах по флотации конвертерного и

отвального шлаков одного и того же предприятия получены однотипные зависимости извлечения меди и драгоценных металлов от режимов процесса. Ниже представлены результаты, полученные при флотации конвертерного медного шлака в открытых и замкнутых опытах.

Результаты и их обсуждение

Для сравнительной оценки технологических показателей флотации шлака с использованием только одного собирателя (БКК), а также сочетания основного и дополнительного собирателей на начальном этапе проведены процессы флотации без БТФ при изменении pH пульпы на стадиях измельчения и флотации. Предварительные поисковые опыты показали, что повышенное извлечение меди из шлака достигается, когда при применении оборотной воды обогатительной фабрики значения pH во флотации больше на единицу, чем pH в измельчении, а при использовании кислых рудничных вод, наоборот, они должны быть меньше на единицу, чем в измельчении. После измельчения шлака требуемое или оптимальное pH в камере флотационной машины создавали добавлением оборотной воды или кислых рудничных вод соответственно.

Расход БКК в соответствии с фабричным реагентным режимом флотации шлаков составлял 400 г/т. Полученные значения технологических показателей флотации шлака приведены на рис. 3. Из представленных графиков следует, что значительно большее извлечение меди в суммарный концентрат (84,05 % против 73,92 % в сильнощелочной среде) и, соответственно, меньшие потери с отвальными хвостами достигаются при pH = 6,5 в измельчении и pH = 5,5 во флотации. Снижение pH пульпы увеличивает выход продуктов с «головы» процесса. Скорость флотации и общий выход концентрата при неизменном его качестве возрастают.

На основе результатов исследований процессов в системе «шлак — раствор неорганической кислоты» [22–25], анализа данных собственных экспериментальных работ [18, 19] с привлечением теоретических знаний о свойствах продуктов растворения фаз шлака в слабокислой среде и последующим синтезом собранной информации можно заключить, что увеличение флотационной активности Cu-содержащих фаз пиритсодержащего шлака при измельчении в кислой среде проис-

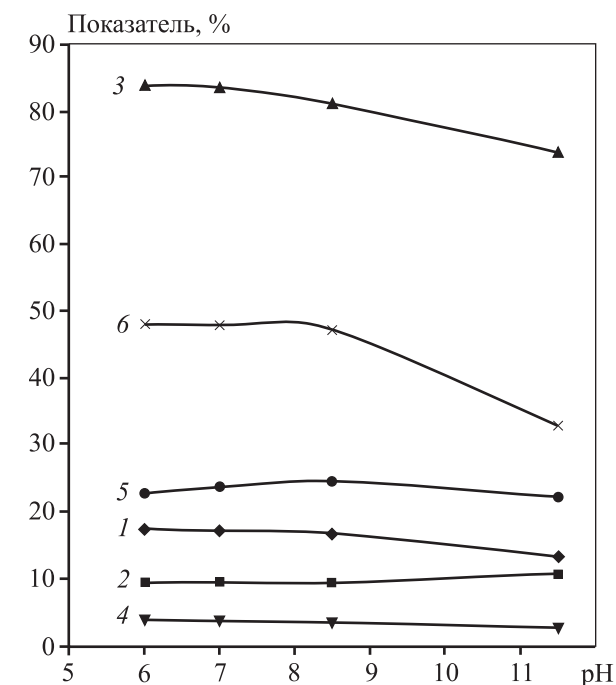


Рис. 3. Влияние pH жидкой фазы в операции измельчения на технологические показатели

1 — выход суммарного Cu-концентрата; 2 — массовая доля меди в Σ Cu-концентрате; 3 — извлечение меди в Σ Cu-концентрат; 4 — выход концентрата «медная головка»; 5 — массовая доля в ней меди; 6 — извлечение меди в «медную головку»

ходит за счет одновременной реализации нескольких эффектов.

Пептизация фаялита. Выделение кремниевой кислоты с поверхности фаялита, которым сопровождается пребывание шлака в кислой среде [22, 23], и ее адсорбция на поверхности фаялита с образованием мицелл [23, 24], включающих в качестве противоионов катионы диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС) частиц, как показано в [25], приводят к увеличению отрицательного дзета-потенциала поверхности частиц фаялита и росту электростатической силы отталкивания между двумя его отрицательно заряженными частицами, что вызывает процесс пептизации.

Коагуляция пирита. Растворение свежееобнаженной поверхности частиц магнетита в кислой водной среде с переводом в жидкую фазу ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} и их адсорбция по сродству на поверхности «медистого пирита» активируют его флотируемость, а противоионы SO_4^{2-} , скапливаясь в диффузионной части ДЭС, способствуют снижению его положительного дзета-потенциала, который, как известно, характерен для пирита в области

кислых и слабокислых значений, что способствует коагуляции измельченных частиц пирита шлака.

Образование элементарной серы на поверхности сульфидов. Гидрофобизирующее действие на поверхность окисленных фаз меди за счет ее сульфидизации оказывает сероводород, выделяющийся при взаимодействии пирита шлака с диссоциированной серной кислотой. Образование сероводорода подтверждается резким характерным запахом при выгрузке из мельницы измельченного в слабокислой среде пиритсодержащего шлака. Эффект гидрофобизации окисленной поверхности сульфидных минералов сероводородом описан в [26].

Уменьшение в кислой среде содержания гидроксильных ионов также способствует снижению гидрофилизации поверхности минералов, в частности сульфидов, что подтверждено методом беспенной флотации в трубке Халлимонда и определением гидрофобности минерального порошка с использованием методики свободного флотирования по ГОСТ 32704-2014 [25].

Проведено изучение влияния модификации дополнительного собирателя и соотношения основного и дополнительного собирателей на извлечение меди при их суммарном расходе 300 г/т (в измельчении $pH = 11,0 \div 11,5$, во флотации — $12,0 \div 12,5$) в сравнении с результатом флотации меди только одним БКК с расходом 400 г/т. Анализ результатов (рис. 4) показал, что подача во флотационный процесс любой модификации дополнительного собирателя из изучаемых позволяет снизить общий расход композиции собирателей. Отмечено,

что при этом увеличивается выход Cu -содержащих фаз в пенный продукт в начале фронта флотации и выход общего концентрата. Наилучшие показатели флотации в щелочной среде получены с применением БТФ163 и БТФ1614, а оптимальное соотношение БКК : БТФ = 3 : 1.

Для определения возможности уменьшения расхода реагентов проведены опыты с изменением pH среды в соответствии с ранее полученным выводом о повышении флотуемости Cu -содержащих фаз при измельчении и флотации в кислой среде. Результаты флотации шлака в щелочной и слабокислой средах при снижении суммарного расхода собирателей оценивались по показателям извлечения меди (ϵ_{Cu}) в суммарный медный концентрат и представлены в табл. 2.

При измельчении и флотации шлака в щелочной среде использование установленной оптимальной комбинации основного и дополнительного собирателей БКК и БТФ1614 позволяет повысить извлечение меди в концентрат по сравнению с флотацией одним БКК. Даже при уменьшении их суммарного расхода до 300 г/т извлечение меди возрастает с 73,92 до 77,85 % при незначительном падении ее массовой доли (β_{Cu}) в концентрате с 11,02 до 10,75 %. Флотация медного шлака при снижении pH пульпы в операциях измельчения до 6,8—5,5 и во флотации до 6,0—5,5 с подачей установленной оптимальной комбинации собирателей БКК : БТФ1614 = 3 : 1 при снижении их суммарного расхода до 200 г/т приводит к приросту извлечения меди еще на 6,68 %

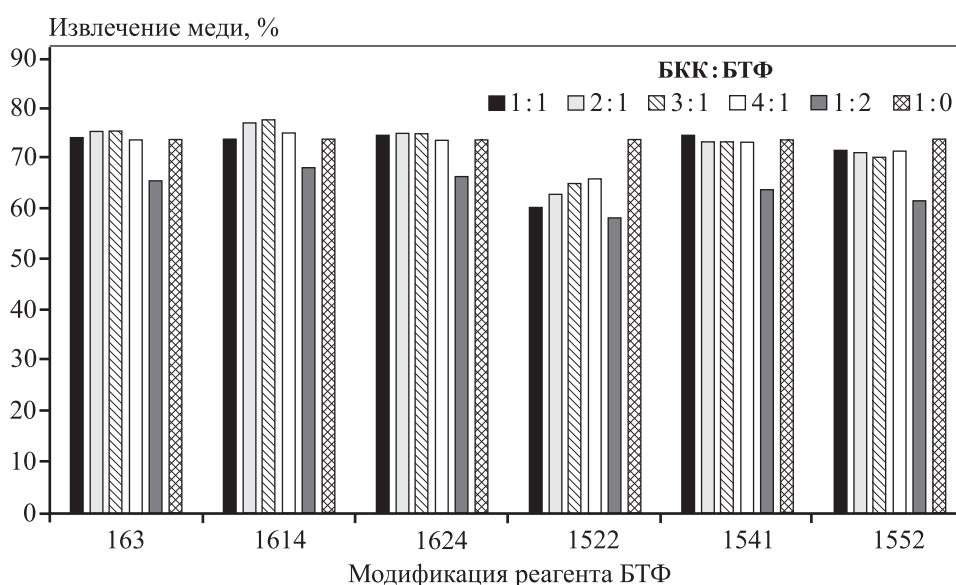


Рис. 4. Извлечение меди в концентрат при различных соотношениях основного и дополнительного собирателей

Таблица 2

Результаты флотации конвертерного медного шлака при снижении суммарного расхода собирателей

Продукт	Выход, %	β_{Cu} , %	ϵ_{Cu} , %	Собиратель		pH	
				Тип	Σ расход, г/т	Измельчение	Флотация
Σ Си-конц-т	13,51	11,02	73,92	БКК	400	11,0–11,5	12,0–12,5
Отв. хвосты	86,49	0,61	26,08				
Σ Си-конц-т	13,95	10,9	75,61	БКК + БТФ163	300		
Отв. хвосты	86,05	0,57	24,39				
Σ Си-конц-т	14,53	10,75	77,85	БКК + БТФ1614	300	8,0–8,5	9,0–9,5
Отв. хвосты	85,47	0,52	22,15				
Σ Си-конц-т	16,2	10,11	81,5			БКК + БТФ1614	200
Отв. хвосты	83,8	0,44	18,5				
Σ Си-конц-т	18,3	9,27	84,53	БКК + БТФ1614	200	6,5–6,8	6,0–5,5
Отв. хвосты	81,7	0,38	15,47				
Шлак исх.	100	2,01	100				

Таблица 3

Результаты извлечения меди, серы, железа в концентрат при различных режимах флотации

Продукт	Выход, %	β_{Cu} , %	β_{S} , %	β_{Fe} , %	ϵ_{Cu} , %	ϵ_{S} , %	ϵ_{Fe} , %	$\text{pH}_{\text{изм}}$	$\text{pH}_{\text{флот}}$	Собиратель	
										Тип	Σ расход, г/т
Σ Си-конц-т	13,51	11,02	5,04	40,25	73,92	35,67	12,74			БКК	400
Отв. хвосты	86,49	0,61	1,42	43,05	26,08	60,86	87,26	11,0–11,5	12,0–12,5		
Шлак исх.	100	2,02	1,91	42,67	100	100	100				
Σ Си-конц-т	16,97	9,62	6,53	40,67	81,07	58,16	16,17			БКК	400
Отв. хвосты	83,03	0,46	0,76	43,08	18,93	41,84	83,83	9,0–9,3	8,0–8,5		
Шлак исх.	100	2,01	1,91	42,67	100	100	100				
Σ Си-конц-т	17,6	9,62	7,00	42,2	84,05	67,8	17,88			БКК	400
Отв. хвосты	82,4	0,39	0,7	41,4	15,95	32,2	82,12	6,5–6,8	5,5–6,0		
Шлак исх.	100	2,01	1,82	41,54	100	100	100				
Σ Си-конц-т	14,53	10,75	5,89	39,65	77,85	45,48	13,52			БКК + БТФ1614	300
Отв. хвосты	85,47	0,52	1,1	43,1	22,15	54,52	86,48	11,0–11,5	12,0–12,5		
Шлак исх.	100	2,01	1,88	42,59	100	100	100				
Σ Си-конц-т	17,3	9,75	6,88	40,54	83,6	64,27	16,86			БКК + БТФ1614	250
Отв. хвосты	82,7	0,4	0,8	41,8	16,4	35,73	83,14	9,0–9,3	8,0–8,5		
Шлак исх.	100	2,02	1,85	41,58	100	100	100				
Σ Си-конц-т	18,3	9,27	7,03	41,12	84,53	68,92	18,2			БКК + БТФ1614	200
Отв. хвосты	81,7	0,38	0,71	41,5	15,47	31,08	81,8	6,5–6,8	5,5–6,0		
Шлак исх.	100	2,01	1,87	41,44	100	100	100				

(с 77,85 до 84,53 %) при потере качества концентрата по меди на 1,48 %.

При различных режимах флотации изучено распределение меди, общего железа и сульфидной серы между концентратом и отвальными хвостами

шлака (табл. 3). Результаты показали, что увеличение извлечения меди сопровождается и повышением извлечения железа и серы. Исходя из предположения, что благородные металлы ассоциируют с сульфидами железа, при постановке замкнутых

Таблица 4

Результаты замкнутых опытов с применением одного собирателя БКК и комбинации БКК : БТФ1614 = 3 : 1

Продукт	Выход, %	β_{Cu} , %	β_{Au} , г/т	β_{Ag} , г/т	ε_{Cu} , %	ε_{Au} , %	ε_{Ag} , %	$pH_{изм}$	$pH_{флот}$	Собиратель	
										Тип	Σ расход, г/т
Σ Си-конц-т	14,17	10,55	1,43	46,4	73,97	48,57	62,99				
Отв. хвосты	85,83	0,61	0,25	4,0	26,03	51,43	37,01	11,0–11,5	12,0–12,5	БКК	400
Шлак исх.	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				
Отв. хвосты	80,86	0,40	0,23	3,45	15,78	45,82	27,62	6,5–6,8	5,5–6,0	БКК	400
Шлак исх.	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				
Отв. хвосты	84,7	0,48	0,25	4,53	18,04	51,18	35,89	11,0–11,5	12,0–12,5	БКК + БТФ	300
Шлак исх.	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				
Отв. хвосты	81,99	0,37	0,2	3,53	14,86	39,75	27,08	6,5–6,8	5,5–6,0	БКК + БТФ	200
Шлак исх.	100	2,04	0,41	10,59	100,0	100,0	100,0				

опытов изучено распределение золота и серебра между продуктами флотации шлака (табл. 4).

Наилучшие показатели извлечения золота и серебра в медный концентрат получены в замкнутом опыте с максимально высоким извлечением меди и сниженным расходом комбинации собирателей в слабокислой среде, что подтверждает значимую роль pH среды и в измельчении, и во флотации, а также правильно подобранного дополнительного собирателя на основе диалкилдитиофосфатов при флотации пиритсодержащих шлаков.

Заключение

На эффективность флотации меди из пиритсодержащих шлаков оказывают влияние pH среды в операциях измельчения и флотации, а также применение дополнительного собирателя на основе диалкилдитиофосфатов. Комбинация бутилового ксантогената калия (как основного реагента-собирателя) и реагента серии БТФ (как дополнительного) в процессе флотации шлаков медеплавильного производства на оборотной воде горно-обогательного предприятия позволяет повысить извлечение меди, золота и серебра в концентрат при снижении суммарного расхода собирателей в 2 раза по сравнению с традиционно применяемым реагентным режимом с использованием только одного БКК.

Прирост по извлечению меди в концентрат при ожидаемом некотором снижении качества кон-

центрата получен с применением реагентов БТФ модификаций 1541, 163, 1624 и 1614 в щелочной среде ($pH > 11$), а наилучшие результаты достигнуты при использовании БТФ1614 в сочетании с БКК при их соотношении 1 : 3.

При флотации шлака в слабокислой среде только основным собирателем (БКК) извлечение меди в концентрат возросло на 10,22 %, золота — на 5,61 %, серебра — на 9,39 %. При измельчении и флотации шлака в щелочной среде и использовании комбинации собирателей прирост извлечения ценных компонентов в концентрат составил: меди — 5,05 %, золота — 0,25 % и серебра — 1,12 %, а при измельчении и флотации в слабокислой среде — соответственно 0,91 %, 4,07 % и 0,54 %.

Литература

1. Рябинин В.А., Гришко Ю.С., Саенко В.Я., Зайцев В.А., Журавель В.М., Ярош В.М. Извлечение меди из шлаков медеплавильного производства при использовании процессов ДШП и ЭШП // Современная электрометаллургия. 2009. No. 2. С. 9–12.
2. Gorai B., Jana R.K. Characteristics and utilisation of copper slag—a review // Resources, Conservation and Recycling. 2003. Vol. 39. No. 4. P. 299–313.
3. Санакулов. К.С., Хасанов А.С. Переработка шлаков медного производства. Ташкент: Фан, 2007.
4. Banza A.N., Gock E., Kongolo K. Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent

- extraction // Hydrometallurgy. 2002. Vol. 67. No. 1. P. 63—69.
5. Yang Z., Rui-lin M., Wang-dong N., Hui W. Selective leaching of base metals from copper smelter slag // Hydrometallurgy. 2010. Vol. 103. No. 1. P. 25—29.
 6. Li Y., Papangelakis V.G., Perederiy I. High pressure oxidative acid leaching of nickel smelter slag: Characterization of feed and residue // Hydrometallurgy. 2009. Vol. 97. No. 3. P. 185—193.
 7. Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Пунцукова Б.Т. Технологические режимы обогащения техногенного минерального сырья // Горн. инф.-анал. бюлл. (Науч.-техн. журн.). 2009. No. 9. С. 232—241.
 8. Луккаренен Т. Флотация медных шлаков на комбинате «Оутокумпу» // Цвет. металлургия. 1968. No. 10. С. 63—69.
 9. Tsurumoto T. Copper smelting in the converter // JOM. 1961. Vol. 13. No. 11. P. 820—824.
 10. Евдокименко А.К., Пименова Т.С., Шабалина Р.И. Обеднение шлаков медного производства // Цвет. металлы. 1987. No. 12. С. 39—41.
 11. 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 // Цвет. металлы. 2008. No. 12. С. 23—27.
 12. Stirbanovic Z.M., Markovic Z.S. The effect of copper bearing particles liberation on copper recovery from smelter slag by flotation // Separat. Sci. Technol. 2011. Vol. 46. No. 16. P. 2496—2500.
 13. Ziyadanogullari B. Recovery of copper and cobalt from concentrate and converter slag // Separat. Sci. Technol. 2000. Vol. 35. No. 12. P. 1963—1971.
 14. Karimi N., Vaghar R., Mohammadi M.R.T., Hashemi S.A. Recovery of copper from the slag of khatoonabad flash smelting furnace by flotation method // J. Inst. Eng. (India): Ser. D. 2013. Vol. 94. No. 1. P. 43—50.
 15. Veiskaramia M., Noaparasta S.Z., Shafaeib M. Gharabaghib C. Cu recovery from copper smelter slag sample, using flotation with two-level fractional factorial design approach // Hydrometal. Proces. 2014. No. 5. P. 12—16.
 16. Roy S., Datta A., Rehani S. Flotation of copper sulphide from copper smelter slag using multiple collectors and their mixtures // Int. J. Miner. Proces. 2015. Vol. 143. P. 43—49.
 17. Арустамян М.А., Калинин Е.П., Алексеева Ю.Б. Повышение показателей обогащения отвальных шлаков Балхашского медеплавильного завода // Цвет. металлы. 2016. No. 10. С. 54—57.
 18. Сабанова М.Н., Савин А.Г., Шадрюнова И.В., Орехова Н.Н. Типизация медных шлаков Уральского региона, практика и перспективы флотационной переработки на действующих обогатительных фабриках // Цвет. металлы. 2013. No. 8. С. 14—19.
 19. Сабанова М.Н., Шадрюнова И.В., Орехова Н.Н., Горлова О.Е. Флотация медных шлаков в условиях замкнутого водооборота обогатительной фабрики // Цвет. металлы. 2014. No. 10 (862). С. 16—24.
 20. Рябой В.И. Производство и применение флотационных реагентов ЗАО «Квадрат Плюс». Тольятти: ЗАО «Квадрат Плюс», 2012.
 21. Рябой В.И. Особенности действия и применения флотационных реагентов собирателей производства ЗАО «Квадрат плюс» (Эл. ресурс). URL: <http://www.kvadratplus.ru>
 22. Румянцева Е.Л. Получение нанодисперсной коллоидной кремниевой кислоты из техногенного сырья // Современные научные исследования и инновации. 2013. No. 11 (Эл. ресурс). URL: <http://web.snauka.ru/issues/2013/11/28358>
 23. Румянцева Е.Л., Белецкая В.А., Корниенко И.Д. Исследование коллоидно-химических закономерностей выщелачивания высокоосновного сталеплавильного шлака // Изв. ТулГУ. Естественные науки. 2010. Вып. 1. С. 197—204.
 24. Шульц М.М. Силикаты в природе и практике человека // Сорос. образоват. журн. 1997. No. 8. С. 45—51.
 25. Сабанова М.Н., Орехова Н.Н., Горлова О.Е. Влияние способа кондиционирования вод на флотацию пиритсодержащих шлаков медной плавки // Комбинированные процессы переработки минерального сырья: Теория и практика: Сб. науч. тр. Междунар. науч.-техн. конф., посвящ. 95-летию создания кафедры обогащения полезных ископаемых. 2015. С. 89.

References

1. Ryabinin V.A., Grishko Yuri With. Sayenko V.I., Zaitsev V.A., Zhuravel V.M., Yarosh V.M. Izvlechenie medi iz shlakov medeplavil'nogo proizvodstva pri ispol'zovanii protsessov DShP i EShP [Recovery of copper from copper smelting slag production when using the processes of ASR and ESR]. *Sovremennaya ehlektrometallurgiya*. 2009. No. 2. P. 9—12.
2. Gorai B., Jana R.K. Characteristics and utilisation of copper slag — a review. *Resources, Conservation and Recycling*. 2003. Vol. 39. No. 4. P. 299—313.
3. Sanakulov. K.S., Khasanov A.S. Pererabotka shlakov mednogo proizvodstva [Recycling waste copper production]. Tashkent: Fan, 2007.

4. Banza A.N., Gock E., Kongolo K. Base metals recovery from copper smelter slag by oxidising leaching and solvent extraction. *Hydrometallurgy*. 2002. Vol. 67. No. 1. P. 63—69.
5. Yang Z., Rui-lin M., Wang-dong N., Hui W. Selective leaching of base metals from copper smelter slag. *Hydrometallurgy*. 2010. Vol. 103. No. 1. P. 25—29.
6. Li Y., Papangelakis V.G., Perederiy I. High pressure oxidative acid leaching of nickel smelter slag: Characterization of feed and residue. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 97. No. 3. P. 185—193.
7. Bocharov V.A., Ignatkina V.A., Puntsukova B.T. Tekhnologicheskie rezhimy obogashcheniya tekhnogennogo mineral'nogo syr'ya [Processing modes of enrichment of technogenic mineral raw materials]. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byullyuten' (Nauchno-tekhnicheskij zhurnal)*. 2009. No. 9. P. 232—241.
8. Lukkarinen T. Flotatsiya mednykh shlakov na kombinat Outokumpu [Flotation copper slag plant «Outokumpu»]. *Tsvet. metallurgiya*. 1968. No. 10. P. 63—69.
9. Tsurumoto T. Copper smelting in the converter. *JOM*. 1961. Vol. 13. No. 11. P. 820—824.
10. Evdokimov A.K., Pimenov, T.S., Shabalin R.I. Obednenie shlakov mednogo proizvodstva [Depletion of copper slag production]. *Tsvet. metallurgy*. 1987. No. 12. P. 39—41.
11. Selivanov E.N., Belyaev V.V., Gulyaeva R.I., Kopytov A.S., Seliminski N.I. Fazovyi sostav produktov i raspredelenie metallov pri flotatsii konverternykh shlakov Sredneural'skogo medeplavil'nogo zavoda [Phase composition of products and the distribution of metals in the flotation of converter slag the middle Ural copper smelter]. *Tsvet. metallurgy*. 2008. No. 12. P. 23—27.
12. Stirbanovic Z.M., Markovic Z.S. The effect of copper bearing particles liberation on copper recovery from smelter slag by flotation. *Separat. Sci. Technol.* 2011. Vol. 46. No. 16. P. 2496—2500.
13. Ziyadanogullari B. Recovery of copper and cobalt from concentrate and converter slag. *Separat. Sci. Technol.* 2000. Vol. 35. No. 12. P. 1963—1971.
14. Karimi N., Vaghar R., Mohammadi M.R.T., Hashemi S.A. Recovery of copper from the slag of khatoonabad flash smelting furnace by flotation method. *J. Inst. Eng. (India): Ser. D*. 2013. Vol. 94. No. 1. P. 43—50.
15. Veiskaramia M., Noaparasta S.Z., Shafaeib M. Ghara-baghib C. Cu recovery from copper smelter slag sample, using flotation with two-level fractional factorial design approach. *Hydrometal. Proces.* 2014. No. 5. P. 12—16.
16. Roy S., Datta A., Rehani S. Flotation of copper sulphide from copper smelter slag using multiple collectors and their mixtures. *Int. J. Miner. Proces.* 2015. Vol. 143. P. 43—49.
17. Arustamyan M.A., Kalinin E.P., Alexeeva, Y.B. Povyshe-nie pokazatelei obogashcheniya otval'nykh shlakov Balkhashskogo medeplavil'nogo zavoda [Increased enrichment of dump slag of Balkhash copper-smelting plant]. *Tsvet. metallurgy*. 2016. No. 10. P. 54—57.
18. Sabanova M.N., Savin G.A., Shadrinova I.V., Orekhova N.N. Tipizatsiya mednykh shlakov Ural'skogo regiona, praktika i perspektivy flotatsionnoi pererabotki na deistvuyushchikh obogatitel'nykh fabrikakh [Typification of copper slags in the Urals region, practice and prospects of flotation processing at existing processing plants]. *Tsvet. metallurgy*. 2013. No. 8. P. 14—19.
19. Sabanova M.N., Shadrinova I.V., Orekhova N.N., Gorlova O.E. Flotatsiya mednykh shlakov v usloviyakh zamknutogo vodooborota obogatitel'noi fabрики [Flotation of copper slags in a closed water circulation system concentrator]. *Tsvet. metallurgy*. 2014. No. 10 (862). P. 16—24.
20. Ryaboy V.I. Proizvodstvo i primeneniye flotatsionnykh reagentov ZAO «Kvadrat Plus» [The production and use of flotation reagents JSC «Kvadrat Plus»]. Togliatti, JSC «Kvadrat Plus», 2012.
21. Ryaboy V.I. Osobennosti deistviya i primeneniya flotatsionnykh reagentov sobiratelei proizvodstva ZAO «Kvadrat Plyus» [Peculiarities of action and application of flotation reagents collectors of JSC «Kvadrat Plus»]. URL: <http://www.kvadratplus.ru>.
22. Rummyantsev E.L. Poluchenie nanodispersnoi kolloidnoi kremnievoi kisloty iz tekhnogennogo syr'ya [Obtaining nanosized colloidal silicic acid from man-made materials]. In: *Sovremennye nauchnye issledovaniya i innovatsii* [Modern scientific researches and innovations]. 2013. No. 11. URL: <http://web.snauka.ru/issues/2013/11/28358>.
23. Rummyantsev E.L., Beletskaya V.A., Kornienko I.D. Issledovanie kolloidno-khimicheskikh zakonov vyshchelachivaniya vysokoosnovnogo staleplavil'nogo shla-ka [Study of colloidal-chemical laws of the leaching of highly basic steel-smelting slag]. *Izv. TulGU. Estestvennye nauki*. 2010. Vol. 1. P. 197.
24. Shultz M.M. Silikaty v prirode i praktike cheloveka [Silicates in the nature and practice of man]. *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal*. 1997. No. 8. P. 45—51.
25. Sabanova M.N., Orekhova N.N., Gorlova O.E. Vliyanie sposoba konditsionirovaniya vod na flotatsiyu pirsoder-zhashchikh shlakov mednoi plavki [The Influence of the method of water conditioning on the flotation of smelting copper slags peristeras]. In: *Kombinirovannyye processy pererabotki mineral'nogo syr'ya: Teoriya i praktika: Sb. tr. Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf.* [Combined processes of mineral processing: Theory and practice: Materi. Int. Sci. and Tech. Conf. 2015. P. 89.