

УДК 622.7

А.В. Светлов, С.С. Потапов, Д.С. Потапов, Е.А. Кравченко,
Ю.В. Ерохин, А.С. Потокин, Е.А. Селиванова, О.В. Суворова,
В.А. Кумарова, Д.П. Нестеров, Д.В. Макаров, В.А. Маслобоев

Исследование возможности извлечения цветных металлов и производства строительных материалов из шлаков медно-никелевого производства

A.V. Svetlov, S.S. Potapov, D.S. Potapov, E.A. Kravchenko,
Yu.V. Erokhin, A.S. Potokin, E.A. Selivanova, O.V. Suvorova,
V.A. Kumarova, D.P. Nesterov, D.V. Makarov, V.A. Masloboev

Investigation of possibility of recovery nonferrous metals and producing building materials from copper-nickel smelterslag

Аннотация. Изучены отвальные гранулированные шлаки медно-никелевого производства комбината "Печенганикель" АО "Кольская ГМК" как потенциальное техногенное месторождение. Показана возможность флотационного доизвлечения цветных металлов из шлаков. Представлены результаты лабораторных исследований, моделирующих кучное выщелачивание цветных металлов. Получены керамические строительные материалы из сырья на основе шлаков и исследованы их основные свойства.

Abstract. Pelletized slag of copper-nickel smelter ("Pechenganikel" combine, "Kola MMC" JSC) has been investigated as a potential technogenic deposit. It has been shown that nonferrous metals can be re-extracted from slag using flotation. The work presents the results of laboratory simulation of heap leaching of non-ferrous metals. Ceramic building materials from slag-based feed have been produced and their main properties have been studied.

Ключевые слова: гранулированный шлак, цветные металлы, электроимпульсное дробление, флотация, кучное выщелачивание, керамические строительные материалы

Key words: granulated slag, nonferrous metals, electric pulse destruction, flotation, heap leaching, ceramic building materials

1. Введение

Сульфидсодержащие отходы цветной металлургии, в частности шлаки, оказывают негативное воздействие на окружающую среду, о чем свидетельствуют многочисленные результаты мониторинга отвалов предприятий в России и мире¹. В работах (Tyszka et al., 2014; Потапов и др., 2013) отмечена необходимость учета воздействия на шлакоотвалы такого агента выветривания, как кислотные дожди. Ряд исследований посвящен оценке экологической опасности шлаков медно-никелевого производства (Паршина, 2009; Макаров и др., 2013; Потапов и др., 2013).

С другой стороны, для действующих горно-металлургических предприятий переработка сырья техногенных месторождений является не только способом оздоровления окружающей среды, но и укрепления минерально-сырьевой базы, повышения эффективности ее эксплуатации, снижения ресурсоемкости продукции (Потапов, Потапов, 2013). Отвалы шлаков медно-никелевого производства плавильного цеха комбината "Печенганикель" АО "Кольская ГМК" (рис. 1), образованные в 1945 году, могут рассматриваться как техногенное месторождение, содержащее более 45 млн т сырья (Потапов и др., 2013).

Большое внимание разработке технологии переработки шлаков уделяется в США, Великобритании, Японии. При измельчении шлака до 90 % класса –0.063 мм извлечение меди повышается до 70 %, а наиболее эффективным методом является выщелачивание шлаков аммиачными растворами. На фабрике "Mount Morgan" шлаки отражательных печей перерабатывают для извлечения из них меди и золота по схеме, включающей двухстадийное дробление до крупности –8 мм, двухстадийное измельчение и флотацию при pH 6.8-7.5. Полученный после перестройки флотационный концентрат содержит 20 % меди при извлечении меди 80 % и золота 94 % (Чайников, Крючкова, 1994).

Шлаки цветной металлургии в России перерабатываются АО "Среднеуральский медеплавильный завод". После измельчения и классификации шлак подвергается флотации. Полученный медный концентрат с содержанием твердого вещества 50-60 % и концентрацией меди от 10 до 25 % поступает в шихтовальное отделение медеплавильного цеха (Макаров, 2006).

¹ Piatak, Seal II, 2010; De Andrade Lima, Bernardez, 2013; Tyszka et al., 2014; Ettler, Johan, 2014; Зосин и др., 2003; Паршина, 2009; Макаров и др., 2013; Потапов и др., 2013.

В работе (Muravyov et al., 2012) исследовано сернокислотное выщелачивание хвостов флотации конвертерного шлака АО "Святогор", содержащего 0,56 % Cu и 4,74 % Zn, в котором медь присутствует в основном в составе сульфидов (дигенит Cu_9S_5 , борнит Cu_3FeS_4) и в металлической фазе, а цинк – в составе феррита (франклинит) $ZnFe_2O_4$. Показаны перспективы биовыщелачивания с использованием термофильных кислотолюбивых хемолитотрофных микроорганизмов, в том числе видов *Sulfobacillus*. Исследованы влияние pH, плотности пульпы, температуры, концентрации Fe^{3+} и кислорода выщелачивающего раствора на кинетику процесса.



Рис. 1. Гранулированные шлаки комбината "Печенганикель" текущего производства (а); отвал лежалых шлаков (б); отбор образцов шлаков с ненарушенной структурой (в)

Возможности извлечения цветных металлов из отвальных шлаков медно-никелевого производства (гранулированные шлаки комбината "Печенганикель") рассмотрены в работе (Касиков и др., 2008). Извлечение в раствор основных компонентов в зависимости от режима сернокислотного выщелачивания составило, %: Fe – 81-93; Cu – 91-96; Ni – 89-94; Co – 91-99; Mg – 94-99.

Как для достижения рентабельности технологий переработки техногенного сырья, так и с экологической точки зрения необходимо организовывать получение товарной продукции из силикатной его части. Ряд работ посвящено использованию отвальных шлаков АО "Кольская ГМК" в качестве сырья для производства строительных и технических материалов. Так, в работе (Касиков и др., 2008) показано, что остатки после извлечения цветных металлов из шлаков по сернокислотной технологии могут быть эффективно использованы в качестве компонентов вяжущих. Авторами (Зосин, Приймак, 1999) предложены геополимерные шлакощелочные материалы на основе шлаков комбината "Печенганикель", которые могут быть применены в качестве сорбентов для очистки сточных вод от тяжелых металлов.

Целью нашей работы является обоснование методов извлечения цветных металлов из шлаков медно-никелевого производства с последующей переработкой в строительные материалы.

2. Объекты исследований

С целью оценки изменения свойств шлаков как потенциального сырья и их экологической опасности при хранении в отвалах исследованы шлаки текущего производства и лежалые шлаки, складированные в отвале в течение 15 лет (рис. 1). Отличие лежалых шлаков от шлаков текущего производства заключается в заметном увеличении содержания фракции -0.1 мм. Отмечается значительная неоднородность лежалых шлаков по гранулометрическому составу, характерная для всех классов крупности. Очевидно, это связано с дифференциацией вещества, как на стадии складирования, так и в процессе хранения и возможными гипергенными процессами (Макаров и др., 2013). Более высокие содержания цветных металлов в шлаках текущего производства обусловлены как плавкой более богатых концентратов, так и процессами выщелачивания в отвале. Включения сульфидов в гранулированном шлаке текущего производства распределены неравномерно и не во всех зернах основной массы (матрицы шлака), состоящей из оливина и стекла. Химический состав сульфидов лежалых и шлаков текущего производства удовлетворительно пересчитывается на формулу пентландита $(FeNi)_9S_8$. Эксперименты в динамическом режиме показали достаточно интенсивное выщелачивание цветных металлов и железа как из шлаков текущего производства, так и из лежалых шлаков (Потанов и др., 2013).

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Флотация шлаков

Проведены опыты по флотации шлаков текущего производства. Флотацию вели после тонкого измельчения (до 100 % -40 мкм). Процесс вели на навесках по 50 грамм в камере емкостью 150 см³ (лабораторная флотационная машина института "Механобр" ФМ2М). Навеску шлака смачивали дистиллированной водой и переносили во флотационную камеру. Перемешивали в камере в течение одной минуты при скорости вращения импеллера 1500 мин⁻¹. С бутиловым ксантогентом калия (БКс)

перемешивание вели 3 мин, с метилизобутилкарбинолом (МИБК) – 1 мин. Расход реагентов составлял: БКс – 200 г/т, МИБК – 30 г/т. Флотацию вели при скорости вращения импеллера 3 000 мин⁻¹ и умеренной аэрации. Съём пены вели 4 мин. Затем, снизив скорость вращения до 1 500 мин⁻¹, добавляли МИБК (20 г/т) и перемешивали 1 мин. Далее подавали воздух и повышали скорость вращения до 3 000 мин⁻¹ и снимали пену в течение 6 мин.

С целью улучшения показателей флотации в ряде экспериментов использовали предварительное электроимпульсное дробление (ЭИД) гранул шлака. Технологии ЭИД открывают дополнительные возможности для решения экологических проблем за счет повышения комплексности использования отходов производства (Usov, Potokin, 2014).

Шлак, находящийся в измельчительной камере, размещали в баке с технической водой. Было сгенерировано и подано на нагрузку 900 высоковольтных импульсов 180 кВ с энергией 640 Дж. Измельчение гранул вели до крупности –1 мм.

Микрофотографии сульфидов в шлаках после ЭИД, полученные на фото-приставке к микронзондовому анализатору Cameca SX 100, представлены на рис. 2.

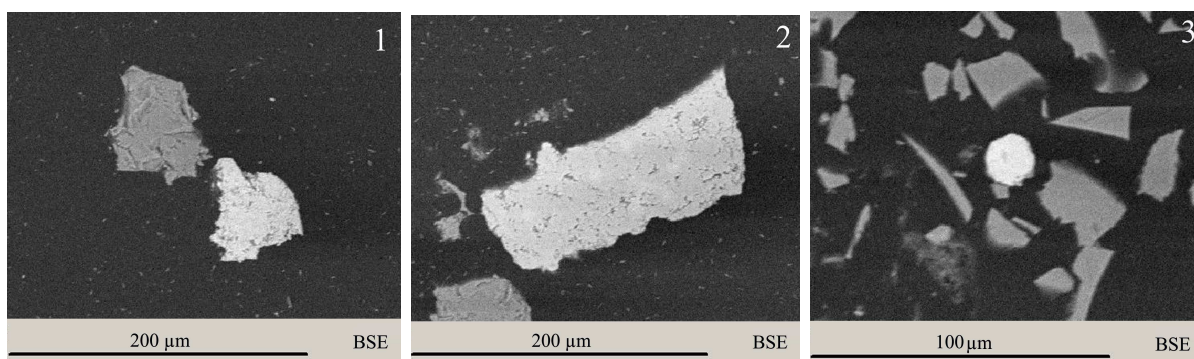


Рис. 2. Светлые с высокой отражательной способностью зерна сульфидов шлаков медно-никелевого производства после ЭИД представлены пентландитом $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$

Как видно, форма зерен пентландита изометричная или призматическая, либо со сложными границами (зерна 1 и 2), либо с простыми и гладкими в виде сферы или капли сульфидного расплава (зерно 3). Подобные же морфологические особенности были характерны и для зерен сульфидов в первичных, не подвергавшихся ЭИД, пробах шлака (Макаров и др., 2013). Размер сульфидов существенно варьирует от первых десятков микрон до первых сотен микрон: зерно 1 имеет размеры 45×65 мкм, 2 – 80×180 мкм, 3 – 16-17 мкм. Трещин, сколов на зернах сульфидов не наблюдается. Видимо, при процедуре ЭИД происходит межзерновое растрескивание по границе сульфид – силикатная матрица, способствующее высвобождению сульфидов и, соответственно, лучшей обогатимости при флотации.

Химический состав сульфидов получен на микронзондовом анализаторе Cameca SX 100 (табл. 1). Результаты пересчетов химических составов на кристаллохимические формулы свидетельствуют, что сульфиды представлены медистым пентландитом и характеризуются весьма высоким содержанием меди, т.е. сульфиды шлаков представляют потенциальный промышленный интерес с целью извлечения не только никеля, но и меди.

Результаты флотации шлака без и с применением ЭИД гранул представлены в табл. 2. Как видно, флотация исходного шлака идет заметно хуже. Выход концентрата при флотации шлака после ЭИД увеличивается в 2 раза. В опыте № 3 флотации шлака после ЭИД провели перерасчет концентрата (табл. 2). Расход реагентов составлял: БКс – 127 г/т, МИБК – 64 г/т.

Извлечение никеля в концентрат при флотации шлака с применением ЭИД увеличилось на 21-24 %, меди – на 18-22 %. Концентрат перерасчета может быть переработан методом бактериального выщелачивания.

Таким образом, результаты флотации свидетельствуют, что предварительное ЭИД может оказаться перспективным методом повышения флотуемости шлаков с целью дальнейшей переработки концентратов.

3.2. Исследование возможности кучного выщелачивания цветных металлов

Для переработки бедного природного и техногенного сырья перспективны методы кучного выщелачивания цветных металлов (Чантурия, Козлов, 2014). В работе (Кашуба, Лесков, 2014) проанализирован отечественный опыт применения кучного выщелачивания золота и других металлов. Отмечены перспективы метода не только для бедных руд меди, где в мире широко распространено сочетание выщелачивания и Solvent Extraction – Electrowinning (SX-EW) для осаждения металла, но и при производстве никеля на бедных и мелких месторождениях, переработке техногенного сырья.

Таблица 1. Результаты микронзондового анализа зерен сульфидов – пентландита (Fe, Ni)₉S₈ в шлаках после ЭИД (образец ШТ-1ЭИД)*

| Содержания элементов, вес, % | | | | | | | | | | |
|------------------------------|----------------|--|-------|------|------|-------|------|------|------|-------|
| № зерна | Точки анализа | Fe | Ni | Cu | Co | S | As | Zn | Bi | Сумма |
| 1 зерно | 1 | 31.21 | 27.81 | 7.14 | 0.63 | 33.04 | 0.09 | – | – | 99.92 |
| | 2 | 35.90 | 23.58 | 5.49 | 0.72 | 33.28 | 0.12 | 0.04 | – | 99.14 |
| | 3 | 33.01 | 26.81 | 5.14 | 0.93 | 33.69 | 0.15 | – | – | 99.75 |
| | 4 | 32.22 | 26.44 | 6.05 | 0.86 | 33.65 | 0.03 | 0.02 | 0.06 | 99.33 |
| | 5 | 32.27 | 28.69 | 4.65 | 0.78 | 33.01 | 0.19 | – | – | 99.59 |
| | Среднее | 32.92 | 26.67 | 5.69 | 0.78 | 33.33 | 0.12 | 0.01 | 0.01 | 99.53 |
| 2 зерно | 6 | 35.61 | 25.53 | 4.16 | 0.67 | 32.92 | 0.03 | 0.04 | – | 98.96 |
| | 7 | 34.78 | 26.96 | 3.43 | 0.59 | 33.56 | 0.06 | 0.02 | – | 99.40 |
| | 8 | 38.02 | 24.78 | 2.87 | 0.59 | 33.58 | 0.07 | 0.05 | – | 99.96 |
| | Среднее | 36.14 | 25.76 | 3.49 | 0.62 | 33.35 | 0.05 | 0.04 | – | 99.45 |
| 3 зерно | 9 | 32.41 | 27.01 | 5.03 | 0.97 | 33.66 | 0.25 | 0.02 | – | 99.35 |
| | 10 | 32.93 | 29.78 | 2.00 | 1.08 | 33.03 | 0.29 | 0.00 | – | 99.11 |
| | 11 | 31.19 | 25.59 | 8.41 | 0.94 | 33.19 | 0.27 | 0.04 | – | 99.63 |
| | Среднее | 32.18 | 27.46 | 5.15 | 1.00 | 33.29 | 0.27 | 0.02 | – | 99.37 |
| Кристаллохимические формулы | | | | | | | | | | |
| 1 зерно | 1 точка | (Fe _{4.32} Ni _{3.68} Cu _{0.88} Co _{0.08} As _{0.01}) _{8.97} S ₈ | | | | | | | | |
| | 2 точка | (Fe _{4.96} Ni _{3.12} Cu _{0.64} Co _{0.08} As _{0.01}) _{8.81} S ₈ | | | | | | | | |
| | 3 точка | (Fe _{4.48} Ni _{3.44} Cu _{0.64} Co _{0.16} As _{0.02}) _{8.74} S ₈ | | | | | | | | |
| | 4 точка | (Fe _{4.40} Ni _{3.44} Cu _{0.72} Co _{0.08}) _{8.64} S ₈ | | | | | | | | |
| | 5 точка | (Fe _{4.48} Ni _{3.76} Cu _{0.56} Co _{0.08} As _{0.02}) _{8.98} S ₈ | | | | | | | | |
| | Средний состав | (Fe _{4.56} Ni _{3.52} Cu _{0.72} Co _{0.08} As _{0.01}) _{8.89} S ₈ | | | | | | | | |
| 2 зерно | 6 точка | (Fe _{4.96} Ni _{3.36} Cu _{0.48} Co _{0.08}) _{8.96} S ₈ | | | | | | | | |
| | 7 точка | (Fe _{4.80} Ni _{3.52} Cu _{0.40} Co _{0.08} As _{0.01}) _{8.81} S ₈ | | | | | | | | |
| | 8 точка | (Fe _{5.20} Ni _{3.20} Cu _{0.32} Co _{0.08} As _{0.01} Zn _{0.01}) _{8.9} S ₈ | | | | | | | | |
| | Средний состав | (Fe _{4.96} Ni _{3.36} Cu _{0.40} Co _{0.08}) _{8.88} S ₈ | | | | | | | | |
| 3 зерно | 9 точка | (Fe _{4.40} Ni _{3.52} Cu _{0.64} Co _{0.16} As _{0.03}) _{8.75} S ₈ | | | | | | | | |
| | 10 точка | (Fe _{4.56} Ni _{3.92} Cu _{0.24} Co _{0.16} As _{0.03}) _{8.99} S ₈ | | | | | | | | |
| | 11 точка | (Fe _{4.32} Ni _{3.36} Cu _{1.04} Co _{0.16} As _{0.03}) _{8.91} S ₈ | | | | | | | | |
| | Средний состав | (Fe _{4.48} Ni _{3.60} Cu _{0.64} Co _{0.16} As _{0.03}) _{8.83} S ₈ | | | | | | | | |

* Анализ выполнен в Институте геологии и геохимии УрО РАН (аналитик В.В. Хиллер).

Следует отметить, что при использовании кучного выщелачивания содержание полезных компонентов могут быть существенно ниже, чем для традиционных металлургических технологий. Так, в работе (Лодейщиков, 2009) рассмотрены особенности технологии кучного выщелачивания, применяемой финской компанией "Talvivaara Mining Company Plc." (ТМСП) на никелевом руднике на месторождении полиметаллических руд с одноименным названием (Talvivaara), расположенного в субарктической зоне на северо-востоке Финляндии. Среднее содержание никеля в руде 0.23, меди 0.13, кобальта 0.02 и цинка 0.51 %. В случаях переработки техногенного сырья кондиционное содержание может быть еще снижено за счет того, что затраты на добычу в основном уже понесены, а затраты на транспортировку производятся в рамках статьи на рекультивацию (Кашуба, Лесков, 2014).

Ввиду того что сульфиды цветных металлов шлака находятся внутри силикатной матрицы, для лучшего доступа выщелачивающего реагента к минералам необходимо измельчение гранул и последующее окомкование измельченного шлака в агломераторах. С учетом избытка производимой предприятиями АО "Кольская ГМК" серной кислоты и проблем с ее реализацией, перспективным представляется процесс агломерации, в котором серная кислота используется в качестве связующего.

Нами проведены эксперименты с получением окатышей из измельченного до –40 мкм шлака при соотношении Т : Ж = 3 : 1. В качестве связующего применяли 10 %-й раствор H₂SO₄. Диаметр окатышей для испытаний составлял 0.8-1 см, прочность при сжатии – 2.14 МПа. Исходный шлак содержал, %: Ni 0.155, Cu 0.115, Co 0.09. Перколяционное выщелачивание вели 1 %-й серной кислотой в колонках диаметром 45 мм в течение 110 сут. Предварительно проводили влагонасыщение окатышей водой. Загрузка составляла 150 г. Пауза между орошениями составляла 3-5 сут, объем подаваемой кислоты – 25 мл.

Растворы на выходе из колонок анализировали методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Твердую фазу исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА).

Таблица 2. Результаты флотации шлаков

| № опыта | Продукт | Выход, % | Содержание, % | | Извлечение, % | |
|---------|------------------------|----------|---------------|-------|---------------|--------|
| | | | Ni | Cu | Ni | Cu |
| 1 | Концентрат | 16.8 | 0.40 | 0.24 | 43.5 | 34.3 |
| | Хвосты | 83.2 | 0.10 | 0.09 | 56.5 | 65.7 |
| | Шлак | 100.00 | 0.155 | 0.115 | 100.00 | 100.00 |
| 2* | Концентрат | 35.7 | 0.30 | 0.19 | 67.8 | 56.7 |
| | Хвосты | 64.3 | 0.08 | 0.08 | 32.2 | 43.3 |
| | Шлак | 100.00 | 0.155 | 0.115 | 100.00 | 100.00 |
| 3* | Концентрат | 31.9 | 0.19 | 0.32 | 64.9 | 53.0 |
| | Хвосты | 68.1 | 0.08 | 0.08 | 35.1 | 47.0 |
| | Концентрат перерешетки | 12.5 | 0.49 | 0.29 | 39.5 | 31.5 |
| | Промпродукт | 19.4 | 0.21 | 0.13 | 60.5 | 68.5 |
| | Шлак | 100.00 | 0.155 | 0.115 | 100.00 | 100.00 |

* Флотация шлака после предварительного ЭИД.

По данным РФА общее содержание кристаллической фазы в образцах окатышей невелико (рис. 3). Гало в области углов 2Θ 20-40° свидетельствует о наличии стеклофазы. Рентгеновская диагностика отдельного зерна из налета на поверхности окатышей выявила гексагидрит $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, который представлен белыми полупрозрачными льдистыми агрегатами, и прозрачные зерна фазы, изоструктурной ваттевиллиту $Na_2Ca(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

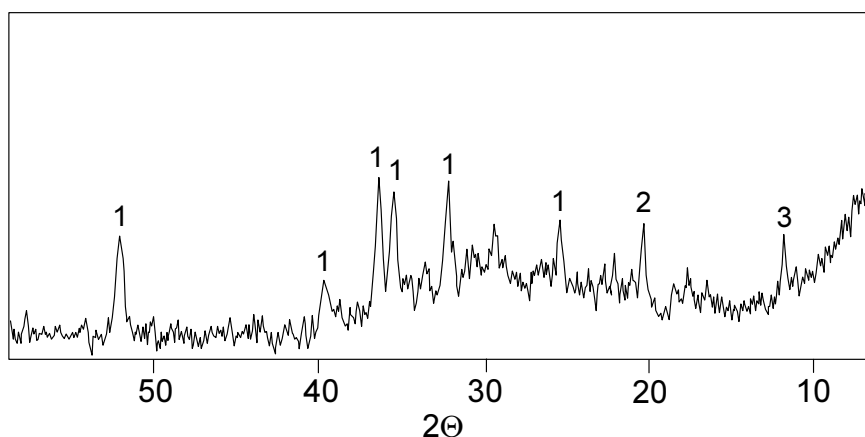


Рис. 3. Дифрактограмма окатыша после выщелачивания. Цифрами обозначены основные рефлексы минералов: 1 – оливин; 2 – гексагидрит; 3 – недиагностированная фаза. Дифрактометр ДРОН-2.0, излучение $Cu K\alpha$

Величины pH и Eh растворов после взаимодействия со шлаком достаточно стабильны на протяжении опытов (рис. 4). Первые точки на графиках отвечают влагонасыщению окатышей водой.

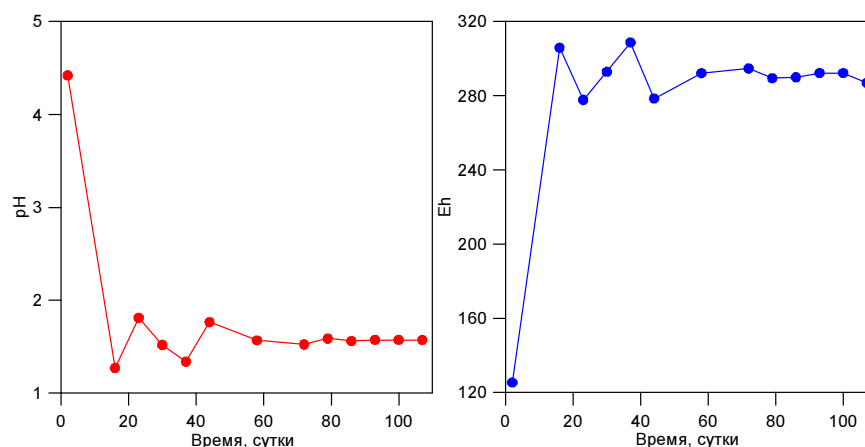


Рис. 4. Изменение pH и Eh растворов после взаимодействия со шлаком

Концентрации металлов в продуктивных растворах в течение эксперимента показаны на рис. 5а. Показатели в целом приемлемы для промышленной реализации метода при условии оборота растворов и интенсификации выщелачивания с использованием окислителей. На рис. 5б показана кинетика выщелачивания металлов из окатышей. Наиболее интенсивно, как и следовало ожидать, выщелачивается никель. За 107 сут в раствор перешло около 17 % металла. Для кобальта показатели составили 8.6 %. Значительно хуже выщелачивается медь (~4.6 %).

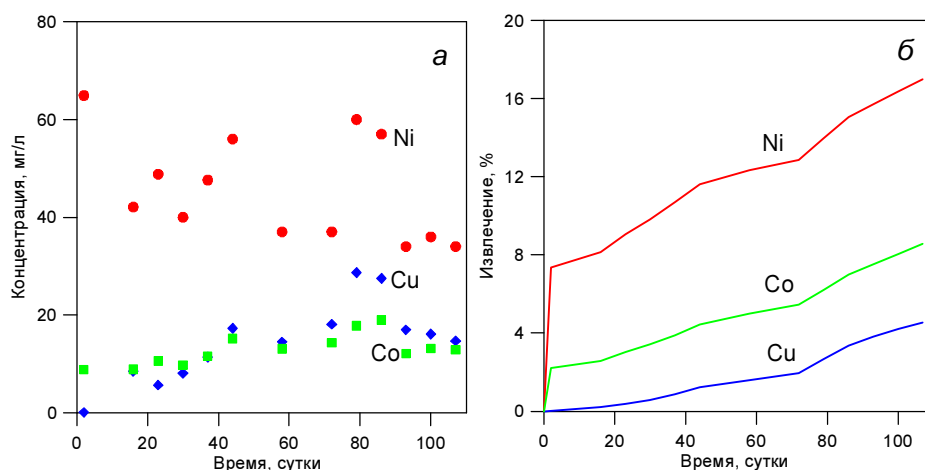


Рис. 5. Концентрации металлов в растворах выщелачивания и кинетика процесса

3.3. Получение керамических строительных материалов

Проведены исследования возможности использования хвостов флотации шлаков для получения керамических строительных материалов. Состав стекловатой матрицы шлака представлен в табл. 3. В качестве дополнительных сырьевых компонентов керамических масс в работе нами использованы хвосты обогащения апатит-нефелиновых руд и кварц. Соотношение компонентов составляло, %: шлак – 40, нефелиновые хвосты – 40, кварц – 20.

Таблица 3. Результаты микрозондового анализа стекловатой матрицы шлака (Образец ШТ-2ЭИД)

| Точки анализа | Оксиды | | | | | | | | | | Сумма |
|---------------|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|------|-------|------|-------------------|------------------|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | FeO | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | |
| 1 | 39.51 | 6.26 | 0.54 | 0.56 | 34.87 | 0.05 | 11.30 | 2.07 | 1.38 | 0.62 | 97.16 |
| 2 | 37.28 | 6.69 | 0.73 | 0.66 | 38.88 | 0.13 | 6.81 | 3.17 | 1.23 | 0.48 | 96.06 |
| 3 | 39.47 | 6.15 | 0.65 | 0.86 | 31.63 | 0.11 | 12.79 | 2.53 | 1.09 | 0.50 | 95.79 |
| 4 | 39.74 | 6.16 | 0.62 | 0.80 | 31.94 | 0.09 | 12.65 | 2.53 | 1.20 | 0.51 | 96.25 |
| 5 | 39.47 | 6.11 | 0.51 | 0.58 | 35.01 | 0.16 | 11.73 | 2.12 | 1.30 | 0.62 | 97.61 |
| 6 | 49.56 | 31.59 | 0.00 | 0.05 | 0.17 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 11.92 | 0.03 | 93.34 |
| 7 | 50.92 | 30.76 | 0.00 | 0.07 | 0.13 | 0.00 | 0.00 | 0.02 | 11.19 | 0.04 | 93.13 |
| 8 | 39.92 | 6.08 | 0.64 | 0.90 | 31.35 | 0.12 | 12.86 | 2.56 | 1.12 | 0.50 | 96.06 |
| 9 | 41.23 | 6.30 | 0.66 | 0.94 | 31.19 | 0.13 | 13.80 | 2.70 | 1.06 | 0.53 | 98.55 |
| 10 | 41.23 | 6.25 | 0.66 | 0.92 | 30.31 | 0.12 | 13.56 | 2.62 | 1.11 | 0.52 | 97.30 |
| 11 | 41.20 | 6.26 | 0.69 | 0.85 | 29.59 | 0.19 | 13.50 | 2.67 | 1.14 | 0.53 | 96.62 |
| 12 | 39.86 | 4.84 | 0.38 | 0.64 | 29.21 | 0.15 | 20.27 | 1.50 | 0.77 | 0.54 | 98.14 |
| 13 | 39.71 | 6.09 | 0.61 | 0.85 | 33.17 | 0.07 | 12.15 | 2.51 | 1.11 | 0.52 | 96.80 |
| 14 | 39.89 | 5.79 | 0.63 | 0.74 | 32.78 | 0.11 | 13.69 | 2.46 | 1.14 | 0.49 | 97.71 |
| 15 | 41.92 | 6.64 | 0.64 | 0.95 | 29.89 | 0.07 | 12.60 | 2.75 | 1.27 | 0.57 | 97.30 |
| 16 | 40.69 | 6.24 | 0.56 | 0.41 | 28.71 | 0.11 | 16.36 | 2.33 | 1.03 | 0.65 | 97.09 |
| 17 | 39.42 | 4.41 | 0.38 | 0.64 | 29.13 | 0.07 | 21.09 | 1.29 | 0.57 | 0.42 | 97.41 |
| 18 | 41.57 | 7.97 | 0.93 | 0.64 | 32.86 | 0.14 | 9.32 | 3.63 | 1.25 | 0.56 | 98.86 |
| 19 | 40.02 | 6.15 | 0.64 | 0.91 | 31.80 | 0.11 | 13.15 | 2.59 | 1.12 | 0.50 | 96.99 |
| 20 | 41.28 | 6.58 | 0.69 | 0.98 | 30.42 | 0.16 | 12.78 | 2.81 | 1.11 | 0.53 | 97.37 |
| 21 | 39.04 | 4.24 | 0.45 | 0.58 | 31.93 | 0.15 | 18.45 | 1.62 | 0.78 | 0.44 | 97.68 |
| 22 | 40.17 | 6.15 | 0.62 | 0.97 | 31.08 | 0.13 | 12.77 | 2.57 | 1.09 | 0.52 | 96.08 |
| 23 | 40.29 | 6.30 | 0.63 | 0.37 | 32.69 | 0.12 | 12.01 | 2.79 | 1.18 | 0.58 | 96.97 |

* Анализ выполнен в Институте геологии и геохимии УрО РАН на микрозондовом анализаторе Cameca SX 100 (аналитик В.В. Хиллер).

Сырьевые компоненты измельчали до удельной поверхности 3 000 см²/г. Смесь тщательно гомогенизировали, увлажняли до оптимальной влажности и формовали прессованием при удельном давлении 20-100 МПа. В качестве временной связки для придания прочности сырцу использовали сульфитно-спиртовую барду в количестве 0.5 мас. %. После сушки при 105 °С образцы обжигали при температурах 900, 950, 1 000, 1 050 и 1 100 °С с изотермической выдержкой в течение 1 ч. Далее осуществляли снижение температуры до 500 °С со скоростью 2-3.5 °С/мин. Остывание проводили в печи в течение 8 ч. Обожженные образцы (рис. 6) испытывали на прочность при сжатии и изгибе. Также определяли среднюю плотность, пористость, усадку, водопоглощение и морозостойкость (табл. 4).

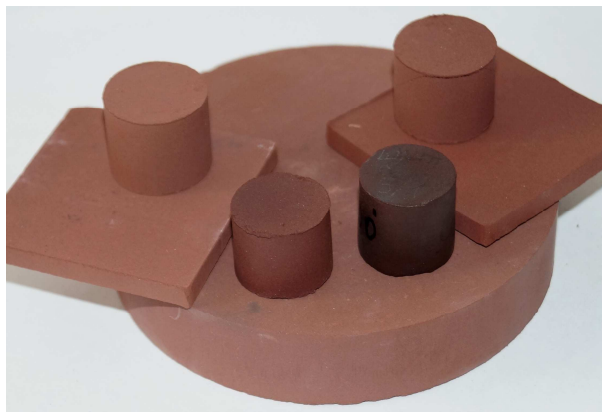


Рис. 6. Керамические строительные материалы на основе шлаков медно-никелевого производства. Образцы для исследований прочности и теплопроводности

Как видно, массы могут быть рекомендованы для получения стеновой строительной керамики – полнотелого и пустотелого кирпича с улучшенными механическими характеристиками. Повышение температуры обжига до 1050-1100 °С позволяет получить керамику, сопоставимую по физико-механическим свойствам с фаянсом и полуфарфором.

Для увеличения морозостойкости образцов проводили их обработку гидрофобизатором на основе органосилоксанов. Образцы, обожженные при 950-1 000 °С по морозостойкости отвечают марке Мрз 35, при 1050-1 100 °С – Мрз 100.

Таблица 4. Свойства керамических материалов на основе шлаков

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------|-----|------|-----|-------|------|------|------|
| 900 | 20 | 1.87 | 0 | 11.1 | 1.7 | 20.1 | – |
| | 50 | 1.95 | 0 | 14.5 | 2.2 | 18.4 | – |
| | 100 | 2.06 | 0 | 17.7 | 2.8 | 16.2 | – |
| 950 | 20 | 1.89 | 0 | 13.3 | 3.6 | 20.0 | 0.38 |
| | 50 | 2.00 | 0 | 17.4 | 5.3 | 15.6 | – |
| | 100 | 2.06 | 0 | 19.8 | 4.8 | 15.3 | 0.35 |
| 1 000 | 20 | 1.87 | 0 | 19.7 | 4.2 | 20.0 | – |
| | 50 | 1.93 | 0 | 24.0 | 6.4 | 17.6 | – |
| | 100 | 2.03 | 0 | 39.5 | 13.4 | 14.8 | 0.32 |
| 1 050 | 20 | 2.20 | 4.1 | 80.0 | 11.1 | 13.2 | – |
| | 50 | – | 6.6 | 140.0 | 12.8 | 6.7 | – |
| | 100 | – | 5.9 | 135.0 | 15.7 | 6.3 | – |
| 1 100 | 20 | 2.64 | 9.9 | 130.4 | 34.0 | 0.2 | – |
| | 50 | 2.62 | 8.5 | 177.1 | 39.6 | 0 | – |
| | 100 | 2.62 | 7.0 | 218.7 | 47.7 | 0 | – |

* 1 – температура обжига, °С; 2 – давление прессования, МПа; 3 – плотность, г/см³; 4 – усадка, %; 5, 6 – предел прочности при сжатии и изгибе, МПа; 7 – водопоглощение, %; 8 – коэффициент теплопроводности, Вт/мК.

4. Заключение

Изучены отвальные гранулированные шлаки медно-никелевого производства АО "Кольская ГМК" как потенциальное техногенное месторождение. Показана возможность флотационного доизвлечения цветных металлов из шлаков. Использование предварительного ЭИД гранул шлака обеспечивает прирост

извлечений цветных металлов в концентрат на 18-24 %. Необходимы дальнейшие исследования по совершенствованию схем флотации и оптимизации реагентного режима.

Исследована возможность метода кучного выщелачивания для доизвлечения цветных металлов из шлаков. Получены керамические строительные материалы на основе хвостов флотации шлаков медно-никелевого производства, характеризующиеся улучшенными физико-механическими характеристиками.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-05-98804p_север_a) и в рамках Программы Президиума РАН № 5. Авторы признательны старшим научным сотрудникам ФГБУН Институт проблем комплексного освоения недр РАН к.т.н. Л.М. Саркисовой и к.т.н. Э.А. Шрадер за флотационные эксперименты.

Литература

- De Andrade Lima L.R.P., Bernardez L.A.** Evaluation of the chemical stability of a landfilled primary lead smelting slag. *Environmental Earth Science*. 2013. V. 68. P. 1033-1040.
- Ettler V., Johan Z.** 12 years of leaching of contaminants from Pb smelter slags: Geochemical/mineralogical controls and slag recycling potential. *Applied Geochemistry*. 2014. V. 40. P. 97-103.
- Muravyov M.I., Fomchenko N.V., Usoltsev A.V., Vasilyev E.A., Kondrat'eva T.F.** Leaching of copper and zinc from copper converter slag flotation tailings using H₂SO₄ and biologically generated Fe₂(SO₄)₃. *Hydrometallurgy*. 2012. V. 119-120. P. 40-46.
- Piatak N.M., Seal II R.R.** Mineralogy and the release of trace elements from slag from the Hegeler Zinc smelter, Illinois (USA). *Applied Geochemistry*. 2010. V. 25. P. 302-320.
- Tyszka R., Kierczak J., Pietranik A., Ettler V., Mihaljevič M.** Extensive weathering of zinc smelting slag in a heap in Upper Silesia (Poland): Potential environmental risks posed by mechanical disturbance of slag deposits. *Applied Geochemistry*. 2014. V. 40. P. 70-81.
- Usov A., Potokin A.** Improving electrical and technical base of electric pulse destruction materials // 18th Conference on Environment and Mineral Processing. Ostrava, VŠB-TU, 2014. Part II. P. 19-24.
- Зосин А.П., Приймак Т.И.** Адсорбционно-активные материалы на основе твердеющих минеральных дисперсий в управлении движением отходами переработки горнорудного сырья. Апатиты, КНЦ РАН, 1999. 249 с.
- Зосин А.П., Приймак Т.И., Кошкина Л.Б.** Экологические аспекты процессов геохимической трансформации минеральных отходов от переработки сульфидных медно-никелевых руд. *Экологическая химия*. 2003. Т. 12, № 1. С. 34-42.
- Касиков А.Г., Гуревич Б.И., Тюкавкина В.В., Окорочкова Е.А.** Определение возможности использования отходов переработки отвальных шлаков АО "Кольская ГМК" как компонента вяжущих материалов. *Север промышленный*. 2008. № 7-8. С. 5-7.
- Кашуба С.Г., Лесков М.И.** Кучное выщелачивание в российской практике – обзор опыта и анализ перспектив. *Золото и технологии*. 2014. № 1(23). С. 10-14.
- Лодейщиков В.В.** Переработка никелесодержащих руд методом кучного бактериального выщелачивания. Опыт финской фирмы Talvivaara. *Золотодобыча*. 2009. № 132. С. 12-14.
- Макаров А.Б.** Главные типы техногенно-минеральных месторождений Урала. Екатеринбург, УГГУ, 2006. 206 с.
- Макаров Д.В., Потапов Д.С., Потапов С.С., Светлов А.В.** Исследование экологической опасности и потенциальной возможности извлечения полезных компонентов из гранулированных шлаков комбината "Печенганикель" АО "Кольская ГМК". *Экология промышленного производства*. 2013. № 2. С. 54-58.
- Паршина М.В.** Влияние процессов гипергенной метаморфизации техногенных массивов на степень их экологической опасности для окружающей среды. *Записки Горного института*. 2009. Т. 180. С. 33-35.
- Потапов Д.С., Потапов С.С.** Вторичный передел металлургических шлаков как фактор оздоровления экологической ситуации. *Экологические системы и приборы*. 2013. № 9. С. 24-35.
- Потапов Д.С., Светлов А.В., Потапов С.С. и др.** Экспериментальное моделирование процессов выветривания разновозрастных шлаков медно-никелевого производства. *Минералогия техногенеза* – 2013. Миасс, ИМин УрО РАН, 2013. С. 38-49.
- Чайников В.В., Крючкова Л.А.** Практика использования техногенных ресурсов черной и цветной металлургии в России и за рубежом. М., Знание, 1994. 30 с.
- Чантурия В.А., Козлов А.П.** Развитие физико-химических основ и разработка инновационных технологий глубокой переработки техногенного минерального сырья. *Горный журнал*. 2014. № 7. С. 79-84.

References

- Zosin A.P., Priymak T.I.** Adsorbtsionno-aktivnyie materialyi na osnove tverdeyuschih mineralnyih dispersiy v upravlenii dvizheniem othodami pererabotki gornorudnogo syirya [Adsorption-active materials based on hardening mineral dispersions in the management of waste processing of mining products]. Apatiyi, KNTs RAN, 1999. 249 p.
- Zosin A.P., Priymak T.I., Koshkina L.B.** Ekologicheskie aspektyi protsessov geohimicheskoy transformatsii mineralnyih othodov ot pererabotki sulfidnyih medno-nikelevyih rud [Environmental aspects of the geochemical processes of transformation of mineral waste from processing of sulphide copper-nickel ores]. Ekologicheskaya himiya. 2003. T. 12, N 1. P. 34-42.
- Kasikov A.G., Gurevich B.I., Tyukavkina V.V., Okorochkova E.A.** Opredelenie vozmozhnosti ispolzovaniya othodov pererabotki otvalnyih shlakov AO "Kolskaya GMK" kak komponenta vyazhuschih materialov [Determination of the possibility of using waste dump slag processing JSC "Kola MMC" as a component of binders]. Sever promyshlennyi. 2008. N 7-8. P. 5-7.
- Kashuba S.G., Leskov M.I.** Kuchnoe vyischelachivanie v rossiyskoy praktike – obzor opyita i analiz perspektiv [Heap leaching in the Russian practice – an overview of the experience and analysis of prospects]. Zoloto i tehnologii. 2014. N 1(23). P. 10-14.
- Lodeyschikov V.V.** Pererabotka nikelosoderzhaschih rud metodom kuchnogo bakterialnogo vyischelachivaniya. Opyit finskoy firmy Talvivaara [Processing of nickel ores by heap leaching bacteria. The experience of the Finnish company Talvivaara]. Zolotodobyicha. 2009. N 132. P. 12-14.
- Makarov A.B.** Glavnyie tipy tehnogenno-mineralnyih mestorozhdeniy Urala [The main types of technogenic mineral deposits of the Urals]. Ekaterinburg, UGGU, 2006. 206 p.
- Makarov D.V., Potapov D.S., Potapov S.S., Svetlov A.V.** Issledovanie ekologicheskoy opasnosti i potentsialnoy vozmozhnosti izvlecheniya poleznyih komponentov iz granulirovannyih shlakov kombinata "Pechenganikel" AO "Kolskaya GMK" [The study of environmental hazards and potential for extraction of useful components of granulated slag mill "Pechenganikel" JSC "Kola MMC"]. Ekologiya promyshlennogo proizvodstva. 2013. N 2. P. 54-58.
- Parshina M.V.** Vliyaniye protsessov gipergennoy metamorfizatsii tehnogennyih massivov na stepen ih ekologicheskoy opasnosti dlya okruzhayushey sredy [Influence of technogenic hypergene metamorphic massifs on the degree of environmental risk to the environment]. Zapiski Gornogo instituta. 2009. T. 180. P. 33-35.
- Potapov D.S., Potapov S.S.** Vtorichnyiy peredel metallurgicheskikh shlakov kak faktor ozdorovleniya ekologicheskoy situatsii [Secondary redistribution of metallurgical slag as a factor in improving the environmental situation]. Ekologicheskie sistemy i priboryi. 2013. N 9. P. 24-35.
- Potapov D.S., Svetlov A.V., Potapov S.S. i dr.** Eksperimentalnoe modelirovaniye protsessov vyivetrivaniya raznovozrastnyih shlakov medno-nikelevogo proizvodstva [Experimental modeling of weathering uneven slag copper-nickel production]. Mineralogiya tehnogeneza – 2013. Miass, IMin UrO RAN, 2013. P. 38-49.
- Chaynikov V.V., Kryuchkova L.A.** Praktika ispolzovaniya tehnogennyih resursov chernoy i tsvetnoy metallurgii v Rossii i za rubezhom [The practice of using technological resources of ferrous and non-ferrous metallurgy in Russia and abroad]. M., Znanie, 1994. 30 p.
- Chanturiya V.A., Kozlov A.P.** Razvitiye fiziko-himicheskikh osnov i razrabotka innovatsionnyih tehnologiy glubokoy pererabotki tehnogenno mineralnogo syirya [The development of physical and chemical bases and development of innovative technologies of deep processing of technogenic mineral raw materials]. Gornyy zhurnal. 2014. N 7. P. 79-84.

Информация об авторах

Светлов Антон Викторович – Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, мл. науч. сотрудник, e-mail: svetlov@inep.ksc.ru

Svetlov A.V. – Institute of Industrial North Ecology Problems KSC RAS, Junior Researcher, e-mail: svetlov@inep.ksc.ru

Потапов Сергей Сергеевич – Институт минералогии Уральского отделения РАН, ст. науч. сотрудник, канд. геол.-мин. наук, e-mail: spot@ilmeny.ac.ru

Potapov S.S. – Institute of Mineralogy of the Ural Branch of RAS, Senior Researcher, Cand. of Geol. & Miner. Sci., e-mail: spot@ilmeny.ac.ru

Потапов Даниил Сергеевич – Институт минералогии Уральского отделения РАН, аспирант, e-mail: deniels@74.ru

Potapov D.S. – Institute of Mineralogy of the Ural Branch of RAS, PhD Student, e-mail: deniels@74.ru

Кравченко Елена Александровна – Апатитский филиал МГТУ, магистрант, e-mail: alena-scarlet@yandex.ru

Kravchenko E.A. – MSTU Apatity Branch, Undergraduate, e-mail: alena-scarlet@yandex.ru

Ерохин Юрий Викторович – Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, вед. науч. сотрудник, канд. геол.-мин. наук, e-mail: erokhin-yu@yandex.ru

Erokhin Yu.V. – A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of RAS, Leading Researcher, Cand. of Geol. & Miner. Sci., e-mail: erokhin-yu@yandex.ru

Потокин Александр Сергеевич – Центр физико-технических проблем энергетики Севера КНЦ РАН, аспирант, e-mail: student_noo@admksk.apatity.ru

Potokin A.S. – Centre for Physical and Technological Problems of Energy in Northern Areas KSC RAS, PhD Student, e-mail: student_noo@admksk.apatity.ru

Селиванова Екатерина Андреевна – Геологический институт КНЦ РАН, науч. сотрудник, канд. геол.-мин. наук

Selivanova E.A. – Geological Institute KSC RAS, Researcher, Cand. of Geol. & Miner. Sci.

Суворова Ольга Васильевна – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, ст. науч. сотрудник, канд. техн. наук, e-mail: suvorova@chemy.kolasc.net.ru

Suvorova O.V. – I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of the Kola Science Centre of RAS, Senior Researcher, Cand. of Tech. Sci., e-mail: suvorova@chemy.kolasc.net.ru

Кумарова Виктория Александровна – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, аспирант, e-mail: bokareva@chemy.kolasc.net.ru

Kumarova V.A. – I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Minerals KSC RAS, PhD Student, e-mail: bokareva@chemy.kolasc.net.ru

Нестеров Дмитрий Павлович – Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, инженер, e-mail: nesterov_dp@mail.ru

Nesterov D.P. – I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Minerals KSC RAS, Engineer, e-mail: nesterov_dp@mail.ru

Макаров Дмитрий Викторович – Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, зав. лабораторией; Апатитский филиал МГТУ, профессор кафедры химии и строительного материаловедения, д-р техн. наук, e-mail: makarov@inep.ksc.ru

Makarov D.V. – Institute of North Industrial Ecology Problems KSC RAS, Head of Laboratory; MSTU Apatity Branch, Department of Chemistry and Building Materials, Professor, Dr of Tech. Sci., e-mail: makarov@inep.ksc.ru

Маслобоев Владимир Алексеевич – Институт проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН, директор, д-р техн. наук; профессор кафедры геоэкологии Апатитского филиала МГТУ, e-mail: masloboev@ksc.ru

Masloboev V.A. – Institute of North Industrial Ecology Problems KSC RAS, Director, Dr of Tech. Sci.; Professor of Geoecology Department MSTU Apatity Branch, e-mail: masloboev@ksc.ru