

ОБОГАТЯВАНЕ НА ШЛАКИ ОТ КУПЕЛАЦИОННОТО ТОПЕНЕ НА РУДА СЪДЪРЖАЩА БЛАГОРОДНИ МЕТАЛИ

Фратьо Генчев, Валерия Ковачева-Нинова, Кристина Грозева-Мърхова

Минно-геоложки университет "Св.Иван Рилски", София 1700

РЕЗЮМЕ. Купелационното топене на богати по отношение на Au и Ag руди е практика при по-маломасабни производства. От процеса се получават шлаки, в които Au е в границите от 15 до 150 g/t, а Ag от 30 до 1500 g/t. Дори след вторично купелуване, шлаките остават в категорията богати промишлени продукти. В практиката за доизвличане на Au и Ag от шлаките широко се прилага методът на селективното хидрометалургично извличане, а при възможност същите се преработват и по пирометалургичен метод.

В настоящата работа е изследвана възможността за извличане на благородни метали (Au и Ag) с промишлено съдържание от шлаки получени от купелационното преработване на полиметални сулфидни руди. Съдържанията на полезни компоненти в шлаката са: Au-19,37 g/t, Ag- 138,5 g/t, Cu- 0,72 % и Pb-2,46 %.

Предложена е комбинирана технологична схема на преработка, включваща гравитационно извличане на богат полиметален концентрат и следващо флотационно обогатяване на леката фракция. Получава се обединен концентрат със съдържание на злато 82,19 g/t и 511,38 g/t сребро. Постига се извличане на златото- 83,98 % и на среброто- 73,07 %.

BENEFICATION OF SLAG FROM CUPPELLATIVE MELTING OF ORES WITH NOBEL METALS CONTENT

Fratyo Genchev, Valeria Kovacheva-Ninova, Kristina Grozeva-Marhova

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Sofia 1700

ABSTRACT. The cupellation melting of the ores rich in Au and Ag is a common practice at small scale productions. In the slag from the process the gold is within the frames 15-150 g/t and the silver 30-1500 g/t. Even after secondary cupellation the slag remains in the category "rich industrial products". To achieve additional recovery of Au and Ag from the slag in practice is wide spread the method of selective hydrometallurgical cyanidation and if possible the same product is treated by pyrometallurgy.

At the present paper the possibility for extraction of noble metals (Au and Ag) from slag, obtained at pyrometallurgical treatment of sulfide ores, has been researched. Their content in slag is respectively Au-19,37 g/t, Ag- 138,5 g/t, Cu- 0,72 % and Pb-2,46 %.

It has been proposed flowsheet, including separation by gravity of rich in heavy polymetals concentrate and subsequent flotation of the light fraction. As a result is obtained combined concentrate with content of Au 82,19 g/t and Ag 511,38 g/t at recovery respectively for Au 83,98 % and Ag 73,07 %.

Въведение

Големите запаси от шлаки в съчетание с високото съдържание на цветни и благородни метали в тях позволява, те да се разглеждат като основни суровинни източници. Ето защо, изучаването на техните свойства и възможности за използване са предмет на различни изследвания [1,2]. В световната практика е натрупан опит за добиване на благородни метали от полиметални концентрати и междинни продукти, чрез топенето им в различни пещи [3] или от преработката на шлаки, съдържащи значително количество благородни метали (Ag-48000 g/t, Au-680 g/t), получавани от топенето на богати суровини в "доре-пещи" [4].

Известно е, че шлаките, които се получават в процеса на купелационното топене на различни суровини, съдържат значителни количества ценни компоненти. В Р.Турция и др. страни в резултат на купелационното топене на богати сулфидни руди се получават шлаки с високо съдържание на цветни (Cu, Pb) и благородни метали (Au, Ag). В тези шлаки съдържанието на злато

варира от 15 до 180 g/t, а на сребро от 120 до 1500 g/t. За това, те се преработват допълнително, чрез второ купелационно топене или хидрометалургично. Получените след вторичното топене продукти съдържат от 12 до 15 g/t злато и от 30 до 50 g/t сребро. Извличането на тези ценни компоненти се осъществява в основна среда, чрез хидрометалургични процеси - цианиден и тиосулфатен. Посочените методи са известни с определени екологични проблеми и някои технологични ограничения. Тъй като, изследваните шлаки от вторичното купелационно топене се отнасят към нетрадиционните минерални суровини, за тяхната утилизация се изискват нови технологични подходи. Един от възможните варианти за обогатяването им са гравитационно-флотационните процеси, които са обект на представените изследвания.

Материали и методи

Характеристика на суровината

Експерименталните изследвания са извършени с промишлена проба, доставена от Р.Турция. Пробата представлява шлака, получена от пирометалургичната

преработка на полиметални сулфидни руди. Химическият състав на шлаката е:
Cu- 0,72%; Pb- 2,5%; Au- 19,4 g/t; Ag- 139,0 g/t.

Шлакът представлява сиво-черен продукт, като основната ѝ част са остъквени късове с висока механична якост и абразивност. Наблюдава се и втора неостъквена, наситнена, шуплеста фаза с тъмен цвят, с понижена якост и повишено съдържание на Pb, Cu, Au и Ag. Възможно е механично смесване на различни типове продукти в суровината, което предполага неравномерното разпределение на компонентите. Оловото в изследваната шлака варира от 2,5 до 3% и представлява техногенна добавка към купелационно топената шихта. В металното олово в максимална степен се разтварят медта, среброто, златото и др. компоненти съдържащи се в преработваната суровина. Основната маса в шлаката е представена от високоалкална стъклофаза. Макроскопските и микроскопските наблюдения показват присъствие на едри люспи от метално Pb и Cu с размери от 1 до 5 mm. Съдържанието на SiO₂ и Al₂O₃ варира в широки граници. Не се наблюдават медни и железни сулфиди, тъй като при купелационното топене на богатите полиметални руди, вероятно те са претърпели дълбока деструкция.

Методи

Пробата се троши до едрина 3-0 mm и смилва в топкова мелница до 85% съдържание на клас -0,08 mm. За изследване на обогатимостта на шлаката се използва комбинирана гравитационно-флотационна технологична

Таблица 1.

Технологични показатели от гравитационното обогатяване на пробата.

Продукт	Добив, %	Съдържание				Извличане, %			
		Cu, %	Pb, %	Au, g/t	Ag, g/t	Cu	Pb	Au	Ag
Тежка фракция	2,76	8,07	9,44	413,00	1600,00	31,00	10,60	58,85	31,88
Лека фракция	97,24	0,51	2,26	8,20	97,00	69,00	89,40	41,15	68,12
Всичко	100,00	0,72	2,46	19,37	138,50	100,00	100,00	100,00	100,00

Данните от табл.1 показват, че гравитационният концентрат е с добив 2,76%. Съдържанието на Au е 413 g/t, на Ag 1600 g/t при съответно извличане 58,85 и 31,88 %.

Както се вижда, полученият отпадък (лека фракция) съдържа 8,20 g/t Au и 97,00 g/t Ag и представлява интерес за допълнително флотационно обогатяване за доизвличане на благородните метали.

Флотационно обогатяване

При тези изследвания се използва натрупаният опит за флотационното обогатяване на медни шлаки (конверторни и пещни) от пирометалургичното преработване на медни концентрати. Особеност на изследваните шлаки представлява присъствието на благородни метали. Флотиремостта на златото и среброто силно зависи от pH на средата и вида на основата. В неутрална среда златото и среброто флотира по-добре [5], тъй като силно депресиращо действие оказва варовата среда при pH до 9,5, содовата при pH до 10,8 и NaOH при pH до 11,8. Натриевият сулфид депресира флотацията на златото и

схема. Гравитационното обогатяване се извършва в сепаратор тип Knelson, а флотационното в механични лабораторни машини.

Химическите анализи са извършени по ICP OES метод, след киселинно извличане и AAS метод и след киселинно извличане и екстракция с i-ВМК.

Флотационните изследвания са извършени при следните условия: 30% съдържание на твърда фаза в пулпа; pH-9÷9,5; общ разход на събирател- 350 g/t изобутилов ксантогенат и допълнителен събирател-100 g/t трансформаторно масло; пенообразувател- 10 g/t Ore Pre X-133. За установяване на технологичния режим на флотация са използвани и сярна киселина, натриев сулфид и водно стъкло, с модул 2,9.

Експериментални резултати

Гравитационно обогатяване

От микроскопските анализи на смляната шлаката се установи наличие на носители на благородни метали (Pb, Cu, Au, Ag) с едрина над 0,635 mm. Това изисква тези тежки компоненти да се извличат, чрез прилагането на гравитационни методи, преди флотационното им обогатяване.

Резултатите от гравитационното обогатяване са дадени в табл.1.

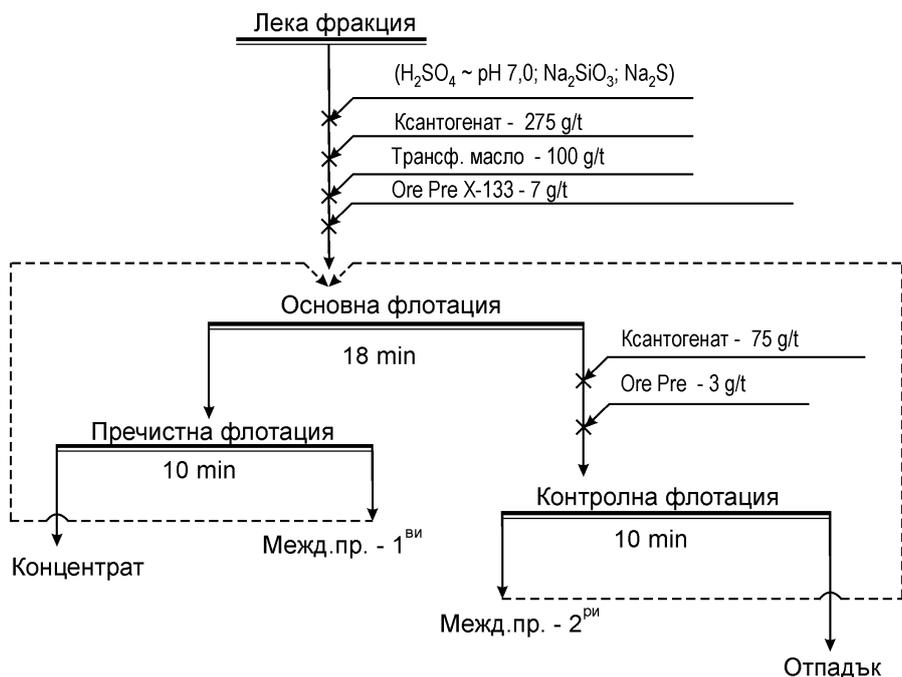
среброто, тъй като се понижава адсорбцията на ксантогената и се образува хидрофилна повърхностна ципа от Au₂S и Ag₂S. В редица изследвания се установява [6], че при pH 9-9,5 и добавяне на малки количества Na₂S, почти цялото злато се отделя в пенния продукт.

Обект на флотационните изследвания е леката фракция получена от гравитационната сепарация на шлаката. На фиг.1 е дадена технологичната схема (отворен и затворен цикъл) за флотация на лека фракция. Използваната схема е класическа, включваща основна флотация, като отпадъкът от нея постъпва на контролна флотация, а пенният продукт постъпва на пречистна флотация.

Първоначално са извършени опити в отворен цикъл за установяване на влиянието на различни фактори върху флотационния процес, като: pH на средата; вид и разходи на реагенти; време на флотация; различни варианти на схемата, включващи повече от една пречистна и контролни операции. От предварителните изследвания се прие продължителност на флотационните операции,

представени на фиг.1. Сравнението на получените технологичните показатели при различните реагентни режими показва, че те са най-добри при използване на сярна киселина, водно стъкло и натриев сулфид,

въвеждани в основната флотация. Резултатите от изследванията са дадени в табл.2.



Фиг.1. Флотационна схема за обогатяване на леката фракция

Таблица 2.

Технологични показатели от флотационното обогатяване в отворен цикъл на леката фракция.

Реагент	Продукт	Добив, %	Съдържание				Извличане, %			
			Cu, %	Pb, %	Au, g/t	Ag, g/t	Cu	Pb	Au	Ag
H ₂ SO ₄ (pH~7)	концентрат	15,54	1,68	2,35	27,25	244,00	51,23	16,47	51,90	38,85
	1-ви м.пр.	6,34	0,75	3,06	7,98	102,30	9,33	8,74	6,20	6,64
	2-ри м. пр.	2,49	0,78	2,56	10,06	128,90	3,82	2,87	3,07	3,29
	отпадък	75,63	0,24	2,11	4,19	66,10	35,62	71,92	38,83	51,22
	Всичко	100,00	0,51	2,21	8,16	97,60	100,00	100,0	100,00	100,00
Na ₂ SiO ₃ (300 g/t)	концентрат	12,72	1,86	2,49	30,67	298,30	46,37	14,26	47,69	39,08
	1-ви м.пр.	6,32	0,72	3,22	7,20	89,40	8,92	9,15	5,56	5,82
	2-ри м. пр.	1,95	0,76	2,52	13,35	121,70	2,90	2,21	3,18	2,44
	отпадък	79,01	0,27	2,09	4,51	64,72	41,81	74,38	43,57	52,66
	Всичко	100,00	0,51	2,22	8,18	97,10	100,00	100,00	100,00	100,00
Na ₂ S (200 g/t)	концентрат	16,49	1,48	2,48	31,38	268,90	48,82	18,59	63,11	45,34
	1-ви м.пр.	5,78	0,67	3,18	7,36	99,20	7,75	8,36	5,19	5,86
	2-ри м. пр.	2,42	0,88	2,83	9,40	97,50	4,26	3,12	2,77	2,41
	отпадък	75,31	0,26	2,04	3,15	60,24	39,17	69,83	28,93	46,39
	Всичко	100,00	0,50	2,20	8,20	97,80	100,00	100,00	100,00	100,00

Резултатите от извършените експерименти показват, че добавянето на Na₂S в реагентния режим оказва положително влияние върху флотационния процес. Извличането на Au и Ag се увеличава, съответно с 11,21% и 6,49% в сравнение с добавянето на H₂SO₄ до pH~7 и съответно с 15,42% и 6,25% в сравнение с добавянето на Na₂SiO₃. Данните показват, че съдържанието на Au и Ag в концентрата при използване на Na₂S са по-високи съответно с 4,13 и 24,9 g/t от тези получени с H₂SO₄. Умереното извличане на Ag вероятно се дължи на асоциирането му с оловото, което практически не флотира и не се концентрира достатъчно при гравитационното обогатяване на суровината.

Макроскопският анализ на отпадъка от флотацията с Na₂S показва, че в него се насочват носители на благородните метали с надфлотационна едрина (Pb, Cu, Au). Следователно, тези тежки компоненти трябва да се извлекат предварително, чрез гравитационното обогатяване, като се оптимизират някои от технологичните му параметри.

Експерименталните изследвания в затворен цикъл са извършени с Na₂S при разход 200 g/t. Получените технологични показатели са дадени в табл.3.

Резултатите от изследванията показват, че от леката фракция по приетата схема може да се получи концентрат

със следните съдържания : Cu- 1,97%; Pb- 2,55%; Au- 28,60 g/t и Ag- 335 g/t.

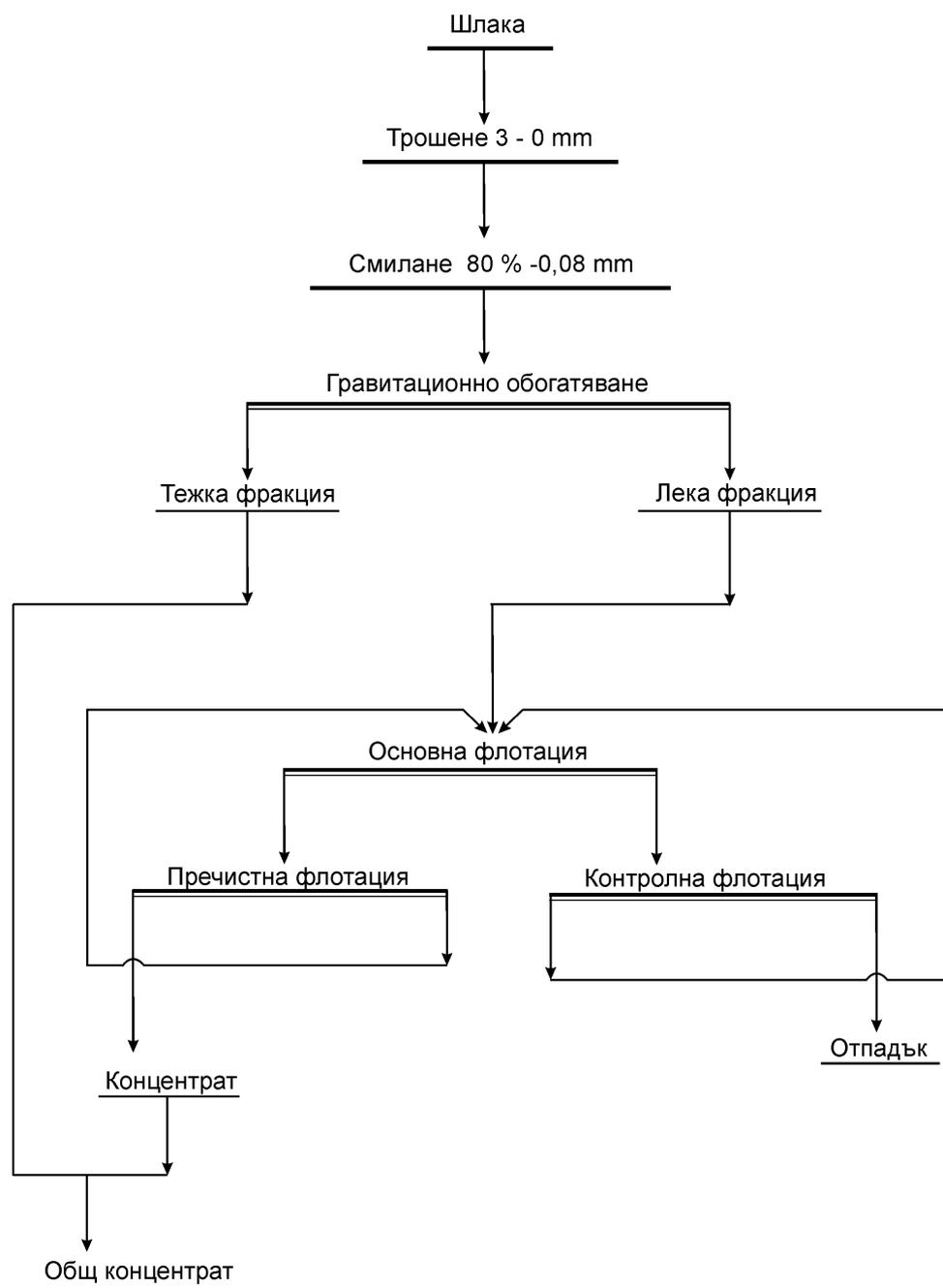
комбинирана гравитационно-флотационна схема за обогатяване на шлаката, получена от вторично купелационно топене на полиметални руди. Възприета е схема, показана на фиг.2.

Обобщаването на резултатите от извършените изследвания дават възможност да се предложи

Таблица 3.

Технологични показатели от флотационното обогатяване в затворен цикъл на леката фракция

Реагент	Продукт	Добив, %	Съдържание				Извличане, %			
			Cu, %	Pb, %	Au, g/t	Ag, g/t	Cu	Pb	Au	Ag
Na ₂ S	концентрат	17,51	1,97	2,55	28,60	334,91	67,65	19,75	61,07	60,46
	отпадък	82,49	0,20	2,20	3,87	46,50	32,35	80,25	38,93	39,54
	Лека фракция	100,00	0,51	2,26	8,20	97,00	100,00	100,0	100,00	100,00



Фиг.2. Комбинирана схема за гравитационно-флотационно обогатяване на купелационна шлака.

Технологичните показатели получени от прилагането на схемата (фиг.2) са дадени в табл.4.

Таблица 4.

Технологични показатели от гравитационно-флотационното обогатяване на шлаката.

Продукт	Добив, %	Съдържание				Извличане, %			
		Cu, %	Pb, %	Au, g/t	Ag, g/t	Cu	Pb	Au	Ag
Гравитационен концентрат	2,76	8,07	9,44	413,00	1600,00	31,00	10,59	58,84	31,89
Флотационен концентрат	17,03	1,97	2,55	28,60	334,91	46,768	17,66	25,14	41,18
Общ концентрат	19,79	2,83	3,51	82,19	511,38	77,68	28,25	83,98	73,07
Отпадък	80,21	0,20	2,20	3,87	46,50	22,32	71,75	16,02	26,93
Шлака	100,00	0,72	2,46	19,37	138,50	100,00	100,00	100,00	100,00

Както се вижда от табл.4, получените концентрати се различават не само по зърнометричен състав, но и по съдържание на основните компоненти. Флотационният концентрат е по-финозърнест и с значително по-ниско съдържание на злато и сребро. При обединяването му с тежката фракция от гравитационното обогатяване на шлаката се получава продукт със съдържание на Cu- 2,83%, Pb- 3,51%, Au- 82,19 g/t и Ag- 511,38 g/t. Добивът на обединения концентрат е 19,79% (добивите на флотационния концентрат и отпадъка са преизчислени спрямо добива на леката фракция), а извличането на Cu, Au и Ag са 77,68, 83,98 и 73,07 %.

Резултатите от извършените изследвания поставят някои въпроси по отношение възможността за повишаване на качеството на флотационния концентрат, чрез въвеждане на втора пречистна флотация. Установи се, че гравитационното обогатяване е подходящо след смилане на суровината и допринася за повишаване на крайните технологични показатели.

Изводи

1. Купелационните шлаки са ценна суровина за добив на цветни и благородни метали. Оползотворяването им е ограничено и затруднено, тъй като могат да се използват преди всичко само алкалните хидрометалургични методи (цианидни или тиосульфатни). В този случай не може да се използва и тиокарбамидно преработване, поради силно алкалния характер на суровината.

Препоръчана за публикуване от
Катедра "Минерални технологии", МТФ

2. Предлаганата технологична схема за комплексно гравитационно-флотационно обогатяване на суровината е алтернатива на хидрометалургичните методи. Предимствата ѝ са: висока производителност, сравнително ниски производствени разходи и отговаря на екологичните изисквания за опазване на природната среда.
3. Възможностите за по следващо преработване на обединения концентрат трябва да се търсят в прилагането на медна пирометалургия.

Литература

- [1] Gul A., G. Bulut, O. Kangal, G. Onal. Benefication of ancient copper slag, Proceeding of X BMPC, Varna, Bulgaria, 2003, pp. 831-836.
- [2] Grozeva-Marhova K., V. Kovacheva-Ninova. Opportunities for increased total recovery of copper from slag by flotation Proceeding of XII BMPC, Delphy, Greece, 2007, pp. 553-558.
- [3] Tarasov A.V, Besser A.D. Waste-less technology for processing of subgrade lead concentrates and flotation middlings containing precious metals, Proceedings of the TMS Fall Extraction and Processing Conference, 4th, 200, pp. 117-122.
- [4] Godbehere P. United States Patent, №4,404,022, Dore slag treatment, Sept. 1983.
- [5] Глембоцкий В.А., В.И. Классен. Флотаця, Недра, М., 1973.
- [6] Митрофанов С.И. Селективна флотаця, Недра, М., 1976.