



А.Л. Котельникова
канд. геол.-мин. наук
Институт геологии и геохимии УрО РАН,
старший научный сотрудник
kotelnikova@prn.uran.ru



И.Ф. Рябинин
канд. геол.-мин. наук
Институт геологии и геохимии УрО
РАН,
старший научный сотрудник
ryabininvf@mail.ru



Г.Г. Кориневская
Институт минералогии
УрО РАН,
младший научный сотрудник
galkor@yandex.ru



Б.Д. Халезов
д-р техн. наук
Институт металлургии
УрО РАН
ведущий научный сотрудник
bd-chalezov@yandex.ru



Д.С. Реутов
Институт металлургии
УрО РАН
аспирант
iiperorr@mail.ru



В.А. Муфтахов
канд. геол.-мин. наук
Институт минералогии
УрО РАН
старший научный сотрудник
mv@mineralogy.ru

К вопросу рационального использования отходов переработки медеплавильных шлаков*

Хвосты переработки отвальных шлаков медеплавильных заводов Урала представляют потенциальную угрозу окружающей среде как источник тяжелых металлов. Предлагается разработка способа гидрометаллургического извлечения цветных металлов из данного вида отхода и утилизация вторичных продуктов путем введения их в биогеоценозы в качестве микроэлементной добавки

Tailings recycling dump slag smelter Ural pose a potential threat to the environment as a source of heavy metals. Propose to develop a method for the hydrometallurgical recovery of base metals of this type of waste and recycling of secondary products by introducing them to the ecosystems as a microelement additives

Ключевые слова: хвосты переработки медных шлаков, загрязнение окружающей среды, извлечение цинка и меди, кинетика растворимости минералов

Keywords: tails of copper slag processing, zinc and copper extraction, solubility kinetics of minerals

* Работа выполнена в рамках проекта № 12-П-35-2020 Программы № 27 фундаментальных исследований Президиума РАН

П Проблема дефицита минерального сырья для медеплавильных заводов Урала актуализирует поиск его дополнительных источников. Большие перспективы в ее решении открываются в возможности вовлечения в разработку отходов медеплавильного производства, в частности отвальных медных шлаков, где сконцентрирован значительный объем полезных компонентов. Фактически – это удобное техногенное сырье, готовое к процессам вторичной переработки и обогащения. Техногенный ресурс исчисляется сотнями тысяч тонн, содержит десятки тысяч тонн цветных металлов, что позволяет относить скопления этих отходов к техногенным месторождениям. Металлургические заводы медной промышленности Урала накопили около 110 млн т шлаков, в которых содержится 410 тыс. т меди, 2,56 млн т цинка, 1,09 млн т серы, 30,8 млн т железа [1].

Вместе с тем, представляя собой крупный резерв сырья для извлечения металлов и неметаллов, отходы медеплавильных произ-

водственные коллоиды, нарушается почвенный поглощающий комплекс, увеличивается подвижность органического вещества. Горизонты почв обогащаются рудными компонентами, глубина проникновения которых для различных химических элементов неодинакова. Все это свидетельствует о подвижности химических элементов в отвалах, которые часто не изолированы от водных систем и могут оказывать отрицательное воздействие на подземные воды [2]. В связи с этим, хранение медеплавильных шлаков и продуктов их вторичной переработки требует специальных инженерных сооружений.

Экологическая ситуация, обусловленная размещением отходов медеплавильного производства более чем на 25% территории Уральского экономического района, оценивается как кризисная [3].

Создание глубоких безотходных технологий переработки медеплавильных шлаков с комплексным извлечением полезных компонентов и утилизацией вторичных продуктов позволит не только извлечь цветные металлы, но и решить экологические проблемы (рекультивация и возвращение земель в хозяйственный оборот, утилизация отвалов медеплавильных шлаков).

Общая характеристика медеплавильных шлаков и отходов их переработки

Каждое техногенное месторождение обладает особенностями, обусловленными составом исходного сырья, технологией добычи, обогащения или переработки и целым рядом других факторов. Необходимы детальные исследования физико-химических, механических, минералогических свойств медеплавильных шлаков потенциальных техногенных месторождений.

Рассматривая отвалы медеплавильных шлаков как техногенные месторождения, следует отметить, что они расположены в промышленно развитых районах, находятся на поверхности земли и горная масса в них преимущественно дезинтегрирована, что резко снижает затраты на их разработку, поэтому себестоимость товарной продукции из медеплавильных шлаков будет достаточно низкой.

В отвалы шлаки поступают в гранулированном виде (ЗАО «Карабашмедь», Красноуральский медеплавильный комбинат «Святогор») или в горячем состоянии (Среднеуральский медеплавильный завод – СУМЗ).

Медеплавильные шлаки СУМЗ и «Карабашмедь» – сложные минеральные комплексы, представляющие собой силикатную матрицу

Техногенный ресурс исчисляется сотнями тысяч тонн, содержит десятки тысяч тонн цветных металлов, что позволяет относить скопления этих отходов к техногенным месторождениям

водств оказывают негативное влияние на окружающую среду – формируются гигантские отвалы, выводятся из хозяйственного оборота земли, ухудшается их качество, происходит загрязнение атмосферы пылевыми частицами. В соответствии с государственной классификацией, медеплавильные шлаки относятся к техногенным материалам – отходам производства IV и V классов опасности. Отвалы медеплавильных шлаков и отходов их вторичной переработки являются долговременным источником загрязнения природных вод, почв и растительности за счет самопроизвольного выщелачивания из них меди, цинка, свинца, мышьяка и других металлов водными растворами.

В погребенных под отвалами почвах происходит ощутимая геохимическая трансформация. Так, в почвах, погребенных более 20 лет назад, происходит сильное окисление всей толщи профиля (рН – до 3,5–4), разрушаются

с включенными в нее полезными компонентами. В шлаках отмечается повышенное содержание цинка (Zn/Cu около 7).

В настоящее время СУМЗ и «Карабашмедь» ведут переработку медеплавильных шлаков в качестве вторичного источника меди. Технология заключается в дроблении шлака с последующим флотационным извлечением медного концентрата. В качестве отхода накапливается тонкодисперсный материал размерности $\leq 0,08$ мм, так называемый «технический песок». Его геохимические и экологические свойства изучены недостаточно, что не позволяет однозначно отнести его к разряду безопасного отхода. В накопленных СУМЗ объемах «песка» (более 10 млн т) сконцентрировано около 340 тыс. т цинка, 43 тыс. т меди и 43 тыс. т свинца, 3,5 млн т железа.

Экспериментальные исследования и обсуждение результатов

Ранее были проведены лабораторные [4] и натурные [5] эксперименты по исследованию миграционных особенностей поведения компонентов «песка» СУМЗ в модельных и естественных гипергенных условиях. Лабораторные эксперименты проводили в открытых поливиниловых стаканах в течение 20 суток при соотношении шлак/вода = 1/5 (50 г шлака, 250 мл воды) и 5/1 (50 г шлака и 10 мл воды). Для учета влияния элементного состава воды проводился холостой опыт. В экспериментах использовалась дистиллированная вода. Имитация проточно-застойных условий достигалась периодической заменой растворов на свежеприготовленные. Элементный состав фильтратов устанавливали в аккредитованной в СААЛ (аттестат

аккредитации № РОСС RU.0001.516761) лаборатории ФХМА ИГГ УрО РАН атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (ELAN 9000, PerkinElmer, Канада) с помощью аттестованных методик (аналитик Д.В. Киселева). На основании полученных данных построены ряды миграционной активности компонентов хвостов флотации первичных шлаков (*табл. 1*).

Установлено, что вода и окислительные агенты атмосферы повышают миграционную активность тяжелых металлов (ТМ), входящих в состав «песка», особенно Cu и Zn. Более 25% (Cu и Zn) от валового содержания в железосодержащем «песке» представлены *потенциально-подвижными* формами этих элементов.

Почвенные растворы способствуют миграционной подвижности Cu, Zn и Pb. Более 6% (Cu), 3% (Zn) и 2% (Pb) от валового их содержания в «песке» находится в *подвижной* форме в виде водорастворимых, ионообменных и сорбированных соединений. При длительном нахождении шлака в почве значительно повышается содержание *водорастворимых* форм ТМ – более 0,5% (Cu), 4% (Zn), 0,5% (As) и 1% (Pb).

Полученные результаты свидетельствуют о потенциальной опасности «песка» для окружающей среды.

В то же время учеными Уральского горного университета совместно с СУМЗ [6] были проведены аналогичные исследования. Изучен минеральный и химический состав «песков», повторены эксперименты по выщелачиванию ТМ дистиллированной и талой снеговой водой. В итоге сделан противоположный вывод об экологической безопасно-

Таблица 1.
Ряды миграционной активности элементов по данным лабораторного эксперимента

Условия	Миграционная активность				
	Очень сильная $Lg K_x > 1$	Сильная $0 < Lg K_x < 1$	Средняя $-1 < Lg K_x < 0$	Слабая $-2 < Lg K_x < -1$	Очень слабая $Lg K_x < -2$
Вода	S	Mn>Zn	Cu	Pb>Fe>As	
Кислотность (pH 2)	S	Zn>Fe	Mn>Pb>Cu>As		
Перепад температур от +20 °С до -18 °С	S	Mn	Zn>Cu	Pb	Fe, As
Аммонийно-ацетатный раствор (1 М)	Cu>Zn	Pb>Mn>As>S	Fe		
Окислительные условия (горячая HNO ₃ , 5 М)		Cu>Zn>Fe>Mn>As	Pb>S		

сти отхода, предложено использование их для рекультивации земель, нарушенных в результате горных работ.

По нашему мнению оценка опасности «песков» для окружающей среды занижена, а захоронение «песков» без предварительной обработки и дополнительного научного обоснования последствий размещения или складирования недопустимо. Необходимы пересмотр «Технических условий» (ТУ) и корректировка методики оценки токсичности при решении вопросов размещения, использования и утилизации отходов вторичной переработки медеплавильных шлаков.

Предложения по рациональному использованию хвостов переработки медеплавильных шлаков

Представляется, что наиболее рациональным способом утилизации «песка» является интенсификация естественного процесса выщелачивания путем организации кучного выщелачивания. Только после этого

можно использовать твердый остаток для целей рекультивации, а также, вероятно, в качестве строительного материала или меллиоранта. Принудительное выщелачивание позволит решить две задачи: расширить сырьевую базу производства металлов и строительных материалов, а также улучшить экологическую ситуацию в местах складирования медеплавильных шлаков.

Разработка научных основ безотходного гидрометаллургического способа извлечения меди и цинка из хвостов переработки медеплавильных шлаков и решение проблемы утилизации отходов – цель наших дальнейших исследований. В комплексную задачу включены уточнение минерального состава «песка», исследование кинетики растворения минералов меди и цинка, входящих в состав медеплавильных шлаков, минералогии отходов их вторичной переработки и трансформации в природных и модельных гипергенных условиях, а также исследование структурных и физико-химических свойств

Таблица 2.
Данные химического анализа «песка» СУМЗ (масс. %)

Элемент	«Пески»				Стекловатая фаза «песка»
	[6]	3	2	1	2
SiO ₂	35,8	31,9	32,67	31	41
Al ₂ O ₃	7,78	4,94	5,15	7,05	8,2
Fe ₂ O ₃	10,09	7,7	11,14	17	
FeO	35,77	40,5	36,76	35,15	28,2
TiO ₂	0,26		0,2	0,26	
MnO		0,09	0,09		0,02
CaO	0,97	4,16	3,63	4,53	9,2
MgO	1,09	1,22	1,57	1,64	0,4
K ₂ O	0,82		0,72	0,74	1,4
Na ₂ O	0,83		0,62	0,64	2,5
P ₂ O ₅	0,62	0,09	0,16	0,18	0,2
SO ₃	2,75		1,54		2,8
S			0,81	0,39	
Cu	0,34	0,51		0,44	0,24
Zn	2,93	3,94	3,94	3,28	5,14
Pb	0,08	0,18			
As	0,01			0,53	0,53
Fe _{мет}		0,14			
Fe _{общ}		37			
H ₂ O			0,18		
Сумма	100,11	95,37	99,82	102,83	99,88

минеральных и стеклообразных фаз медеплавильных шлаков.

Нами был уточнен минеральный и химический состав хвостов флотационной переработки литых медеплавильных шлаков. Следует отметить, что при стандартной технологии получения «песка» химический и минеральный состав его будет несколько отличаться в каждой новой партии, что связано с составом исходного сырья и условиями проведения анализа, а также приборной составляющей.

Минеральный состав «песков» определялся рентгеноструктурным методом и методом дифференциально-термического анализа, химический состав – атомно-эмиссионным методом с индукционной плазмой (ELAN 9000, PerkinElmer, Канада – Институт геологии и геохимии УрО РАН). Химический состав стекловатой фазы «песков» определялся с помощью микрозондового анализа (Рентгеноспектральный микроанализатор Superprobe JEOL-733, Япония – Институт минералогии УрО РАН).

Данные химического и рентгеноструктурного анализа «песка» представлены в **табл. 2** и **3**, соответственно (цифры 1, 2, 3 – индексы институтов, в которых были выполнены ана-

лизы проб: 1 – Институт геологии и геохимии УрО РАН; 2 – Институт минералогии УрО РАН; 3 – Институт металлургии УрО РАН).

Преобладающими порообразующими минералами по данным рентгенофазового анализа выступают оливин и магнетит, что подтверждается методом мессбауэровской спектроскопии. Состав стекловатой фазы (**табл. 2**) отличается повышенным содержанием кремнезема (до 45%), глинозема (до 9,5%), щелочей (до 5,5%), цинка (до 9,5%), меди (до 0,7%), а также оксидов железа (до 35%).

Вскрытие стекловатой фазы в процессе подготовки шлаков к флотационному обогащению приводит к высвобождению сульфидов, магнетита и ферритов цветных металлов. Наличие ферритов цветных металлов в концентратах медеплавильных шлаках подтверждается литературными данными [6, 7]. Операция получения медного концентрата методом флотационного обогащения в значительной степени снижает содержание в «песке» сульфидов.

Поскольку в состав хвостов флотации медеплавильных шлаков СУМЗ наряду с индивидуальными минералами цинка (цинкит, сфалерит, виллемит) входят минералы, обогащенные цинком, общая концен-

Таблица 3.
Фазовый (минеральный) состав «песка» СУМЗ (масс. %)

	ЦЗЛ СУМЗ	1	3	2
Фаялит Fe_2SiO_4	45	45	45,8	64–70
Форстерит $(Mg_{0,6}Mn_{1,4})SiO_4$			7,7	
Виллемит Zn_2SiO_4		8		
Магнетит Fe_3O_4	5	3,5	7,3	23–18
Феррит цинка и меди $(Zn-Cu)Fe_2O_4$	8		14,8	
Вюртцит				2
Пироксен				12–9
Пирротин Fe_nS_{n+1}	1	1		
Пирит FeS_2		1		
Ковеллин CuS	0,5	0,5		
Борнит Cu_5FeS_4	0,5	0,5		
Сфалерит ZnS			3,2	1
Куприт CuO	0,3	0,5		
Цинкит ZnO			4,4	
Кварц SiO_2		1		1
Диопсид $CaZn(Si_2O_6)$		8	15,2	
Стекло	34	30		
Итого:	94,3	99	98,4	100

трация цинка в растворах выщелачивания будет определяться вкладом каждого цинк-содержащего минерального компонента шлака, положением цинка в структуре минералов, его миграционной активностью. В научной литературе недостаточно сведений по свойствам Zn-замещенных железосодержащих минералов, а также физико-химическим свойствам цинк-содержащего железистого стекла и их связи с гипергенными процессами. По этим вопросам требуются дальнейшие исследования.


Ранее исследована кинетика растворения синтетических минералов меди и цинка (куприта, цинкита, сфалерита) в растворах серной кислоты в присутствии трехвалентного железа и *Th Ferrooxidans* методом вращения диска [8]. Показана высокая растворимость этих минералов в данных условиях. Невыясненным остается характер растворения феррита цинка и меди, а также других составляющих хвостов флотации медеплавильных шлаков.

В связи с этим были синтезированы ферриты меди и цинка, а также железосодержащее стекло состава $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Для синтеза использовались известные методы [9, 10], в процессе поиска оптимальных условий синтеза методики были модифицированы. Получены предварительные резуль-

таты по кинетике растворения синтезированных ферритов меди и цинка.

Дальнейшие исследования кинетики их растворения методом вращающегося диска и растворимости стеклообразной фазы позволят разработать научные основы гидрометаллургического способа извлечения цветных металлов из «песка». Наиболее рациональным способом утилизации отходов в этом случае будет введение их в биогеоценозы в качестве микроэлементной добавки.

Выводы

Отходы вторичной переработки отвальных медеплавильных шлаков – «технические пески», представляя собой крупный резерв сырья для извлечения металлов и неметаллов, одновременно оказывают негативное влияние на окружающую среду за счет эмиссии тяжелых металлов. Отнесение «песков» к IV классу опасности в соответствии с ТУ преждевременно. Использование их для рекультивации нарушенных земель возможно только после извлечения тяжелых металлов. Разработка способов гидрометаллургического извлечения цветных металлов из данного вида отхода и утилизации вторичных продуктов путем введения их в биогеоценозы в качестве микроэлементной добавки позволит не только извлечь полезные компоненты, но и решить экологические проблемы. 

Литература

1. Макаров А.Б., Талалай А.Г. Техногенно-минеральные месторождения и их экологическая роль // Литосфера. 2012. № 1. С. 172–176.
2. Денисов М.Н., Шуленина З.М. Использование забалансовых руд цветных металлов и их техногенных отходов с учетом охраны окружающей среды // Разведка и охрана недр. № 2. 1989. С. 44–47.
3. Комаров М.А., Алискеров В.А., Кусевич В.И., Заверткин В.Л. Горно-промышленные отходы – дополнительный источник минерального сырья // Минеральные ресурсы России. 2007. № 4.
4. Котельникова А.Л. Экспериментальное изучение подвижности некоторых минералообразующих и примесных элементов при кислотном выщелачивании хвостов переработки медеплавильных шлаков // Инженерная экология. 2006. № 1. С. 54–62.
5. Рябинин В.Ф., Гуляева Т.Л. Медеплавильные шлаки в процессах почвообразования // Техногенез и экология. 1999. С. 81–87.
6. Гуман О.М., Долина И.А., Макаров А.Б., Рудой А.Г. Использование отходов переработки отвальных шлаков для рекультивации нарушенных земель горнодобывающего комплекса // Изв. вузов. Горный журнал. 2010. № 4. С. 43–49.
7. Ванюков А.В., Зайцев В.Я. Шлаки и штейны цветной металлургии. М. 1969. 406 с.
8. Халезов Б.Д., Исследования и разработка технологии кучного выщелачивания медных и медно-цинковых руд. Екатеринбург. 2013. 320 с.
9. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Л. 1983. 255 с.
10. Багрова Т.А., Васкевич А.Д., Зайцев В.Я. Исследование термодинамики насыщенных SiO_2 железосиликатных шлаков // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1984. № 6. С. 40–45.