

УДК 669.213.1/.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ
КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**

С.А. Сагарунян, А.М. Саркисян, Э.М. Назарян, А.Г. Арустамян

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА

Разработана экономически выгодная и экологически чистая технология комплексной переработки золотосодержащих отходов, позволяющая путем спекания с каустической содой извлекать основную часть кремнезема, а затем растворами сильных минеральных кислот извлекать соединения полезных металлов. Из твердого остатка выщелачивают щелочью остаточный аморфный кремнезем, получая обогащенную золотом и серебром твердую фазу. Полученный щелочно-кремнеземистый раствор и обогащенный золотом и серебром остаток перерабатывают по существующим технологиям, в результате чего из них получают товарные продукты.

Ключевые слова: оксид, кремнезем, щелочь, магний, алюминий.

Введение. Известно, что в процессе переработки золотосодержащих руд образуется несколько сот миллионов тонн отходов и некондиционных руд, в которых содержатся до $1 \text{ г} \cdot \text{т}^{-1}$ золота и $3 \text{ г} \cdot \text{т}^{-1}$ серебра, соединения алюминия, магния, большое количество кремнезема и др. Из-за отсутствия совершенных технологических процессов эти отходы в настоящее время не перерабатываются, а выбрасываются, что приводит к загрязнению окружающей среды. При этом безвозвратно теряются такие ценные компоненты, как золото, серебро, магний, алюминий и кремнезем. Исходя из вышеизложенного, возникает необходимость разработки новой экологически чистой и экономически выгодной технологии по комплексной переработке указанных отходов.

В настоящее время бедные золотосодержащие руды и отходы перерабатывают кучным выщелачиванием [1], при котором измельченную руду обрабатывают химическими растворами (раствор натриевой или калиевой соли циановой кислоты, тиомочевины или тиосульфатов и др.), способными растворить золото и серебро.

Несмотря на то, что в этих процессах добыча золота и серебра достигает 90%, однако при этом теряются соединения полезных элементов, таких как

алюминий, магний и кремнезем. Кроме того, остатки указанных химических реагентов при выбросе загрязняют природу.

В работе [2] предложен способ обогащения золотосодержащих отходов (ЗСО), содержащих до $0,8 \text{ г}\cdot\text{м}^{-1}$ золота и $3,2 \text{ г}\cdot\text{м}^{-1}$ серебра. Процесс обогащения отхода, измельченного до размеров частиц $-1,0 \text{ мм}$, проводится в автоклаве при температуре $180\text{...}200^\circ\text{C}$ растворами каустической соды в течение $90\text{...}120 \text{ мин}$. В результате получают щелочно-кремнеземистый раствор (ЩКР) и примерно в 2,4 раза обогащенную золотом, серебром и различными металлами твердую фазу.

Несмотря на то, что этот способ позволяет довести содержание золота и серебра до промышленного уровня, однако он имеет некоторые недостатки, ограничивающие его внедрение: высокие энергетические затраты; низкая степень обогащения; процесс ведется некомплексно; теряются такие ценные продукты, как алюминий, магний, железо и кремнезем; при выбросе остатка загрязняется окружающая среда. Кроме того, процесс переработки длительный; образуется большое количество промывных вод, переработка которых затруднительна.

С целью комплексной переработки указанных ЗСО и низкосортных золотосодержащих руд по экономически выгодной и экологически чистой технологии, а также расширения ассортимента полученных химических соединений нами предложено их обработку проводить разработанным нами щелочно-кислотным комбинированным способом [3].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. С целью комплексной переработки золотосодержащих некондиционных руд и отходов, позволяющих извлекать из них основные ценные компоненты, такие как золото, серебро, магний, алюминий, кремнезем и железо, по экономически выгодной и экологически чистой безотходной технологии, нами были исследованы процессы переработки отходов, образованных при получении драгоценных металлов из золотосодержащих руд Зодского месторождения (РА), среднее содержание компонентов которых приведено в табл. 1.

Таблица 1

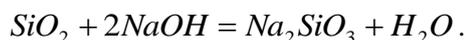
Среднее содержание компонентов в ЗСО, мас.%

SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	FeO	CaO	TiO_2	P_2O_5	MnO	Na_2O	<i>n.n.n.</i>
69,1	6,95	5,57	3,57	0,34	2,50	0,37	0,20	0,16	1,60	8,80

Содержание золота и серебра в отходах соответственно составляло $0,8$ и $3,2 \text{ г}\cdot\text{м}^{-1}$.

Для переработки ЗСО в качестве щелочи была использована каустическая сода, а в качестве растворов кислот - растворы сильных минеральных кислот (азотной, серной, соляной).

С целью определения оптимального количества каустической соды, необходимого для связывания кремнезема, содержащегося в ЗСО в виде растворимого в воде соединения, были проведены следующие опыты. Из каустической соды и измельченного до крупности частиц меньше 1,0 мм ЗСО были приготовлены образцы шихты при различных весовых соотношениях $Na_2O_{kc} : SiO_2$, где SiO_2 - количество кремнезема, содержащегося в отходе. Образцы спекались в электрической печи при ранее определенных нами оптимальной температуре 320...330⁰C (в среде расплавленной каустической соды) и времени выдержки 40 мин. В этом процессе протекала следующая реакция:



Полученный метасиликат натрия хорошо растворим в воде. При выщелачивании спека он переходит в раствор, образуя ЩКР. После выщелачивания спека в жидкой фазе было определено содержание кремнезема. Результаты опытов приведены на рис.1.

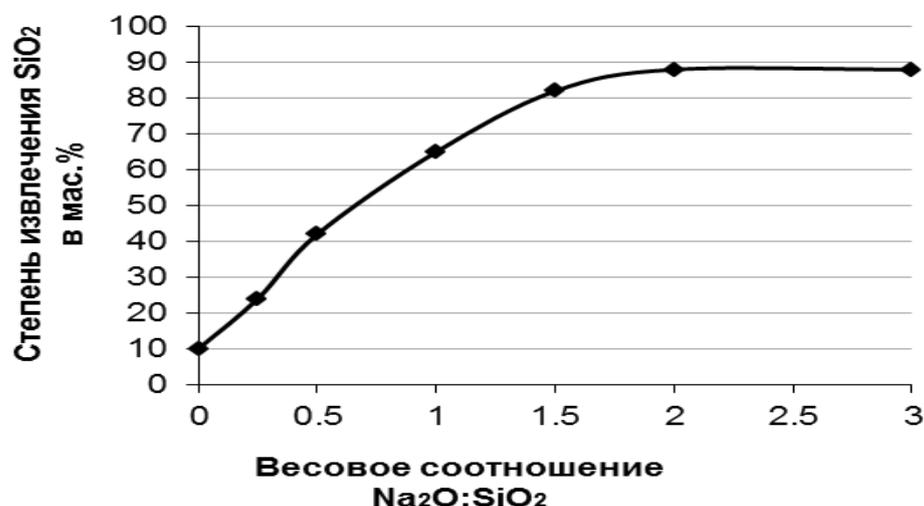


Рис. 1. Зависимость степени извлечения кремнезема, содержащегося в ЗСО, от соотношения $Na_2O_{kc} : SiO_2$ при времени спекания 40 мин

Из рисунка видно, что с увеличением в шихте доли каустической соды степень извлечения SiO_2 из отхода увеличивается и при соотношении

$Na_2O_{kc} : SiO_2 = 1,8:1$ доходит до 88%. Затем переработка ЗСО проводилась при указанных оптимальных условиях: $Na_2O_{kc} : SiO_2 = 1,8:1$; $t=320...330^{\circ}C$, $\tau = 40$ мин.

После получения спека, его выщелачивания и промывки твердой фазы были проведены анализы жидкой и твердой фаз. Анализы показали, что в этом процессе ~ 87% SiO_2 переходит в раствор в виде ЩКР. Результаты анализов твердой фазы приведены в табл. 2.

Таблица 2

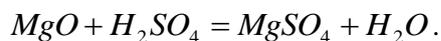
Среднее содержание компонентов в концентрате, мас.%

Na_2O	Al_2O_3	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	MnO	п.п.п. + примеси
8,13	13,37	10,70	16,80	16,90	13,80	0,71	0,31	19,28

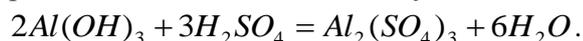
В полученном концентрате одному молю Al_2O_3 соответствует следующее эквивалентное количество полезных компонентов: 1,1 Na_2O ; 2 MgO ; 2,5 SiO_2 .

Содержание золота и серебра в концентрате соответственно составляло 2,56 и 10,24 г·м⁻¹. В дальнейшем полученный концентрат сначала обрабатывают растворами сильных минеральных кислот, после чего твердый остаток обрабатывают каустической содой. Полученные твердые и жидкие фазы перерабатывают на товарные продукты.

Кислотная переработка концентрата. Полученный концентрат обрабатывают при комнатной температуре поэтапно раствором серной кислоты концентрации 20 г·дм⁻³. На первом этапе кислоту подают исходя из расчета ее взаимодействия только с щелочной составляющей. После проведения реакции полученную пульпу фильтруют. Из жидкой фазы выпариванием отделяют соль сульфата натрия. Полученную промытую твердую фазу при комнатной температуре обрабатывают новой порцией раствора кислоты исходя из расчета ее взаимодействия только с оксидом магния при pH = 7,5...8,5 по реакции



После отделения раствора сернокислого магния от осадка, состоящего из гидроксидов алюминия, железа, диоксида кремния и других примесей, осадок обрабатывают новой порцией раствора кислоты исходя из расчета растворения гидроксида алюминия до pH=5. Процесс ведут при температуре 50⁰C в течение 35... 40 мин при постоянном перемешивании пульпы, при котором вновь образованный гидроксид алюминия взаимодействует с кислотой по реакции



Полученную пульпу фильтруют, а из раствора сернокислого алюминия выпариванием осаждают товарный продукт – $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. В этом процессе ~96% алюминия переходит в раствор.

Твердую фазу, в которой в основном содержится кремнезем, обрабатывают при 40...45 °С ЩКР, полученным при выщелачивании спека. С целью получения девятиводного метасиликата натрия раствор, при необходимости, корректируют исходя из расчета ранее определенной оптимальной концентрации ($Na_2O_{КС}$ - 230 г·дм⁻³; SiO_2 - 130 г·дм⁻³).

Количество остатка составляет ~12% от исходного количества ЗСО. Содержание компонентов в остатке составляет: Fe_2O_3 ~65%; SiO_2 ~10% и примеси ~25%. Содержание золота и серебра соответственно составляет 9,6 и 38 г·т⁻¹.

После извлечения золота, серебра по существующим технологиям полученный остаток, в котором содержится ~65% Fe_2O_3 , прокаливают при 550...600°С, в результате чего получают соединение коричневого цвета, которое можно использовать в качестве компонента краски (охры) или в качестве сырья для производства стали.

Переработка ЩКР, полученного при извлечении кремнезема из ЗСО щелочью. В процессе переработки ЗСО каустической содой почти весь кремнезем, находящийся в них (~97%), извлекается в жидкую фазу в виде ЩКР.

Для получения из этого раствора товарных продуктов, таких как девятиводный метасиликат натрия, волластонит, кремнезем, каустическая сода, был проведен ряд исследований.

Для определения оптимальной температуры получения девятиводного метасиликата натрия был приготовлен ЩКР при ранее определенной и опробованной на заводе оптимальной концентрации.

Термостат наполняют раствором указанной концентрации и при постоянном перемешивании охлаждают, доводя до определенной температуры, и выдерживают в течение 3 часов. В жидкой фазе определяют содержание компонентов при данной температуре. Результаты анализов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость изменения концентрации ЩКР от температуры

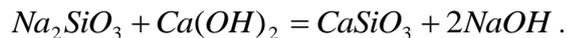
Температура $^{\circ}C$	60	50	40	30	20	15	10
Содержание $Na_2O_{КС}$ в растворе, $г \cdot дм^{-3}$	230	230	224,8	143,6	123,5	123,5	123,0
Содержание SiO_2 в растворе, $г \cdot дм^{-3}$	130	130	125,0	46,5	31,3	26,5	26,5

Из таблицы видно, что оптимальной температурой кристаллизации девятиводного метасиликата натрия является $15^{\circ}C$, а начало кристаллизации происходит при $40^{\circ}C$. Анализ литературных данных и проведенных нами исследований показал, что во всех случаях при указанных температурах происходит кристаллизация девятиводного метасиликата натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$).

С целью получения кремнезема из раствора метасиликата натрия при концентрации $Na_2SiO_3=100 г \cdot дм^{-3}$ раствор подвергают карбонизации углекислым газом при температуре $70...80^{\circ}C$. В этом процессе получают соду и кремнезем.

С целью регенерации каустической соды и получения метасиликата кальция из ЩКР или раствора метасиликата натрия концентрации $90...100 г \cdot дм^{-3}$ в них вводят известковое молоко, сохраняя соотношение $CaO : SiO_2=1,0:1,0$. Процесс ведут при температуре $80...85^{\circ}C$ при постоянном перемешивании в течение 40 мин.

В этом процессе протекает следующая реакция:



Полученную пульпу фильтруют, жидкую фазу направляют в начальную стадию процесса, а твердую фазу промывают, сушат и прокаливают. Проведены химический, термографический и рентгенофазовый анализы твердой фазы.

Химический анализ показал, что получен силикат кальция с молярным соотношением $CaO : SiO_2=1,0:1,0$, термограмма которого приведена на рис. 2.

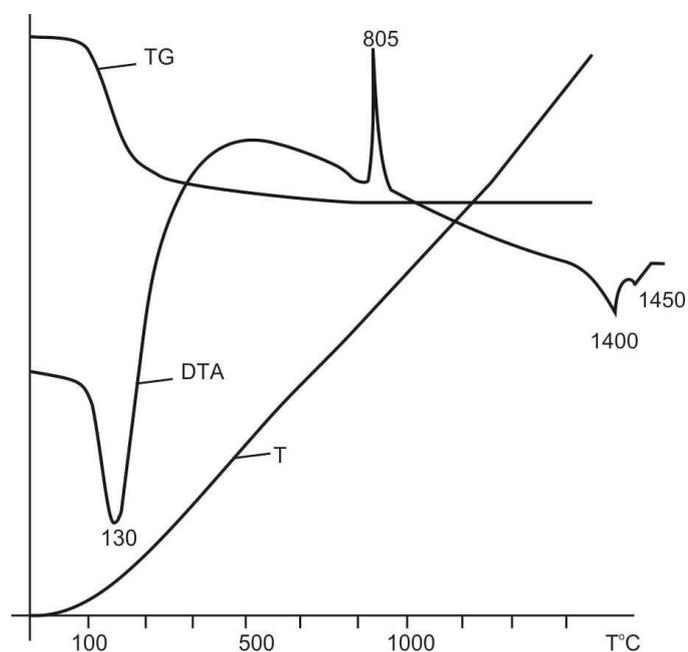


Рис. 2. Термограмма образца метасиликата кальция

На термограмме осадка имеются три эндотермических эффекта и один экзотермический. Эндотермический эффект при $100...200^{\circ}\text{C}$ показывает количество удаленной абсорбционной и кристаллизационной воды, которое составляет $\sim 19,5\%$ осадка. Экзотермический эффект при температуре 805°C соответствует переходу метасиликата кальция в β -волластонит. Эндотермический эффект после 1360°C , по-видимому, соответствует разновидности α - волластонита, а после 1450°C - температуре плавления волластонита.

Рентгенофазовый анализ порошкообразных образцов проводился методом порошков на дифрактометре URD-63 с использованием $\text{CuK}\alpha$ - излучения и никелевого фильтра. Идентификация линий дифрактограмм проводилась по данным JCPDS-ICDD 2004. Результаты анализа пробы волластонита, обработанные на компьютере, приведены на рис. 3. Как видно, волластонит в основном состоит из CaSiO_3 , карточка № 84-0655, $d/n=2.978_{100}$; $2\theta=29.978$.

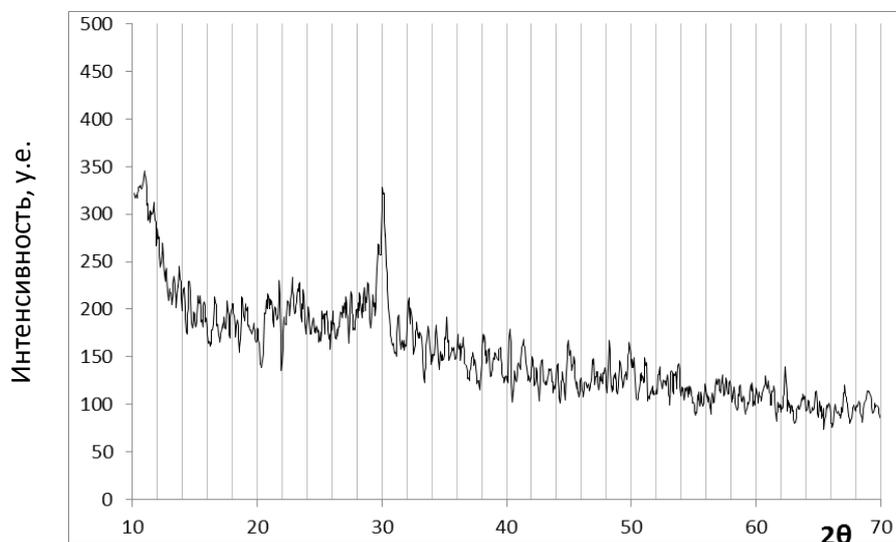


Рис. 3. Рентгенограмма пробы волластонита

Полученный волластонит можно применять в лакокрасочной, резинотехнической, электротехнической и других областях промышленности, в производстве фарфоровых и фаянсовых изделий и т.д. [4].

Выводы. Предложена экономически выгодная, экологически чистая технология комплексной переработки золотосодержащих отходов, позволяющая извлекать из них все ценные соединения и получать из них товарные продукты.

Разработанная технология, по сравнению с существующими, имеет следующие преимущества:

- для предварительного обогащения сырья не используется сложная автоклавная система, работающая при температуре $220...230^{\circ}\text{C}$;
- технология позволяет проводить процесс переработки сырья комплексно, получать ЩКР, из него получать метасиликат натрия, силикаты различных металлов, кремнезем, соду и др.;
- с помощью данной технологии можно получать также соединения алюминия, магния, оксид трехвалентного железа, пригодный для использования в качестве компонента краски (охры) или в качестве сырья для производства стали;
- разработанная технология позволяет получать концентрат, содержащий золото и серебро, которые легко извлекаются.

Լիտերատուրա

1. **Ващенко Г.А** Переработка золотосодержащей руды по технологии кучного выщелачивания. Спец. выпуск «Южуралзолото», 2007.
2. Արտոնագիր № 755 А2, С22В 1/00, С22В 1/08. Ոսկի և արծաթ պարունակող թափոններից և աղքատ հանքաքարից ոսկու և արծաթի անջատման եղանակ / **Ս.Ս. Կարախանյան, Ա.Մ. Սարգսյան**. – 2000:
3. Արտոնագիր № 2727 А, С22В 1/00, С22В 11 /00. Ոսկի և արծաթ պարունակող թափոնների վերամշակման եղանակ / **Ս.Ա. Սահարունյան, Ա.Մ. Սարգսյան, Է.Մ. Նազարյան, Ա.Ս. Սահարունյան**. – 2013:
4. Химия и технология глинозема. /**М.Г. Манвелян, Г.О. Григорян, С.А. Газарян, Г.С. Папян и др.** //Труды Всесоюзного совещания, 21-30 сентября, 1960 г. – Ереван: НТИОИХ АрмССР, 1964. –531 с.

*Поступила в редакцию 01.02.2016.
Принята к опубликованию 20.09.2016.*

ՈՍԿԻ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԹԱՓՈՆՆԵՐԻ ՀԱՄԱԼԻՐ ՎԵՐԱՄՇԱԿՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԵՎ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱՅԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

Ս.Ա. Սահարունյան, Ա.Մ. Սարգսյան, Է.Մ. Նազարյան, Ա.Գ. Առուստամյան

Ոսկի պարունակող թափոնների կոմպլեքսային վերամշակման նպատակով մշակվել է էկոլոգիապես մաքուր ու տնտեսապես ձեռնտու տեխնոլոգիա, ըստ որի դրանցից և կաուստիկ սոդայից պատրաստված բովախառնուրդը եռակալում են, ապա եռակալվածից լուծահանում սիլիկահողի մեծ մասը, իսկ մետաղներով հարստացած պինդ ֆազից՝ պիտանի մետաղները՝ հանքային ուժեղ թթուների լուծույթներով: Պինդ մնացորդից ամորֆ սիլիկահողը լուծահանում են կաուստիկ հիմքով, ստանում ոսկով և արծաթով հարստացած պինդ ֆազ: Ստացվող լուծույթները և պինդ ֆազերը վերամշակում են հայտնի եղանակներով և ստանում ապրանքային արտադրանք:

Առանցքային բաներ. օքսիդ, սիլիկագել, հիմք, մագնեզիում, այլումին:

INVESTIGATING THE PROCESSES AND DEVELOPING A TECHNOLOGY FOR COMPLEX PROCESSING OF GOLD-CONTAINING WASTES

S.A. Saharunyan, A.M. Sargsyan, E.M. Nazaryan, A.G. Arustamyan

An efficient and environmentally clean technology for complex processing of gold-containing wastes, allowing to obtain the main amount of silica sintering with sodium hydroxide, and then to obtain useful metal compounds, using strong mineral solutions has been developed. Amorphous silica is leached out from the solid residue with alkali, obtaining a gold-and- silver-rich solid phase. The obtained alkali-silica solution and gold-and-silver-rich residue are processed by existing technologies as a result of which commercial products are obtained.

Keywords: oxide, silica, alkali, magnesium, aluminum.