

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ СЛАНЦЕВЫХ И БУРЫХ УГЛЕЙ АРМЕНИИ

С.Г. Айрапетян, В.А. Мартиросян

Государственный инженерный университет Армении (Политехник)

Одним из важных направлений экономического развития Армении является использование новых, нетрадиционных материальных ресурсов, в частности различных сланцевых и бурых углей Армении, в качестве исходного сырья для получения благородных металлов. Большой объем таких сланцев определяет актуальность проблемы их рационального использования с комплексным извлечением ценных металлов. В результате экспериментального исследования предложена технологическая схема извлечения драгоценных металлов, согласно которой платиновые металлы извлекаются способом предварительного обжига, соляно-кислотного выщелачивания и солевого хлорирования углесланцевого гравиконцентрата, а золото и серебро – тигельной плавкой кремнеземистых остатков хлорирования.

Ключевые слова: сланцевые угли, благородные металлы, огарок, солевое хлорирование, выщелачивание, тигельная плавка, купелирование.

Введение. Золото, серебро и другие благородные металлы платиновой группы (МПГ) благодаря своим уникальным свойствам получили широкое применение в разных отраслях промышленности, в частности в химической, в приборостроении и др. Спрос на эти металлы из года в год постоянно увеличивается, в связи с чем наблюдается тенденция постоянного роста цен. Указанный факт становится основной причиной увеличения производства благородных металлов, технология которого требует дальнейшего усовершенствования и поиска новых источников драгоценных металлов. Для получения благородных металлов в основном применяются сульфидные, оксидные и другие руды и металлосодержащие россыпи. Этот ряд дополняют сланцевые и бурые угли, поскольку, согласно полученным данным, в рудах этого типа также содержатся как редкие (U, V, Mo, Ge, Re) и благородные (золото, серебро) металлы, так и металлы платиновой группы [1-3].

Результаты последних исследований Ереванского ЗАО “Лернаметалургияи институт” показали, что сланцевые и бурые угли Армении (Нор-Аревик, Джаджур, Антарамут, Джерманис и др.) также относятся к классу

металлоносных руд, так как наряду с разнородными недорогими металлами они содержат драгоценные металлы. В ЦНИГРИ в сланцевых рудах Армении спектральными анализами в 50 пробах обнаружены содержания Be, Cr, Cu, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sc, Ti, Fe, V, Zr, Y. Согласно имеющимся данным, содержания золота, серебра и металлов платиновой группы в армянских углях имеют большие пределы колебания: например, в углесланцевых рудах Нор-Аревик, Антарамут и Джаджур усредненные содержания золота составляют 0,4...2,0 г/т, а суммарные содержания платины и палладия по данным ЗАО “Лернаметалургияи институт” и ЦНИГРИ - 0,05...0,1 г/т [4 - 6]. Исходя из вышесказанного, возникает необходимость первоочередного извлечения драгоценных металлов, а разработанные для этих целей технологии должны указать пути реализации энергетического потенциала углей.

Экспериментальная часть. Целью работы является выяснение возможности извлечения благородных металлов из сланцевой руды. Химический состав сланцевых руд и полученных обогащением этих руд гравиконцентратов, применяемых в опытах в качестве сырья, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Результаты полного силикатного анализа сланцевой руды и ее гравиконцентрата
(в массовых единицах, %)

Сырье	C	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Всего
Руда	43,34	31,63	8,46	7,81	5,74	0,75	0,19	0,08	0,05	98,05
Гр.конц.	16,72	40,84	18,59	8,00	12,69	0,86	0,20	0,09	0,50	98,49

К приведенным выше данным следует добавить также содержания Au (0,4...1,6 г/т) и Ag (1,8...120 г/т) в углесланцевых рудах, а также Au (8...10 г/т), Ag (17...21 г/т) и суммарные содержания Pt и Pd (0,8...1,0 г/т) в гравиконцентрате [4].

В начале исследования методом обжига сырья была удалена углеродистая масса, а оставшиеся в огарке другие компоненты (Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO, MgO) переведены в раствор соляно-кислотным выщелачиванием, при этом SiO₂ и TiO₂ не растворялись.

Обжиг сырья производился в муфельной печи в прямоугольных глиняных тарах размерами 125x80x20 мм с постепенным нагревом. В начале процесса в камере печи наблюдались бурные выбросы газов, а через 1...1,5 часа при 500 °С горение продолжалось голубоватым пламенем почти без выделения газов.

Результаты опытов (табл. 2) показали, что наиболее эффективным является режим двухэтапного обжига. Вначале обломки углистых образований (5...10 мм) и концентрат (до 1 мм) были подвергнуты постепенному высушиванию (продолжительность – 0,5...1,4 ч, температура - 300 °С), после чего они сжигались при 300...600 °С в течение 2...2,5 ч. Недообожженные обломки после измельчения до 0,3 мм на втором этапе обжигались в том же режиме с постоянным перемешиванием и при слабом доступе воздуха в камеру. Разработанный режим позволяет в основном избавиться от угольных составляющих, удаляя их в виде углекислых газов. В этих условиях количество углей, уходящих в виде углекислых и углеводородных газов из руд и концентратов, составляет соответственно 43...63 и 15...28%.

Таблица 2

Показатели процессов обжига и соляно-кислотного выщелачивания углеспанцевой руды и гравиконцентрата

Наименование сырья	Масса сырья, г	Режим обжига		Масса огарка, г	
		температура, °С	время, ч	после обжига	после выщелачивания
Руда	300	600	3	160	110
	200	575	3	92	58
	2000	600	4	730	510
	120	700	2	62	46
Гравиконцентрат	100	600	2	70	50
	50	700	3	40	26
	61	800	4	52	32
	260	900	6	185	116
	80	550	2	65	42

Последующие опыты по соляно-кислотному выщелачиванию показали, что количество металлов, переходящих из огарков в раствор, зависит от температуры процесса, его продолжительности, количественного соотношения раствора и огарка и т.д. Выщелачивание при 70...80°С в течение 3...4 часов в условиях Т:Ж=1:4 является наиболее эффективным. В этих условиях массы элементов, переходящих из огарка концентрата и углеспанцевой руды в соляно-кислотный раствор, равны соответственно 28...35 и 14...20%, что мало отличается от приведенных данных вещественного состава. Анализ соляно-

кислотных растворов показывает также, что одновременно в раствор переходит 10...15% содержащихся в сырье драгметаллов.

Фактически, в процессе обжига и выщелачивания вес сланцевой руды сокращается в 3...4 раза, а вес концентрата – в 2 раза, в результате чего остатки адекватно обогащаются драгметаллами. Дальнейшие опыты проводились на выщелоченном огарке гравиконцентрата. Для выбора оптимальной технологии извлечения золота, серебра и металлов платиновой группы использован классический метод выщелачивания царской водкой, тигельной плавкой с окисью свинца и флюсами и хлорирования пищевой и другими солями [7-9].

Результаты опытов, выполненных указанными способами, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Содержание золота, серебра и продуктов металлов платиновой группы при разных способах лабораторной переработки выщелоченного огарка гравиконцентрата

№ опыта	Выщелоченный огарок концентрата, г	Полученные благородные металлы и их продукты				продукт платиноидов,
		Au		Ag		
		мг	г/т	мг	г/т	
1	40	0,5	6,25	1,4	17,5	0,03
2	60	0,9	7,5	1,6	13,3	0,05
3	50	0,6	6,0	1,7	17,0	0,05
4	60	1,0	8,3	2,0	16,7	0,02
5	40	0,8	10,0	1,6	20,0	-
6	50	0,9	9,0	1,8	18,0	следы
7	50	-	-	-	-	0,09
8	60	-	-	-	-	0,11
9	40	-	-	-	-	0,07

К приведенным выше данным в табл. 3 необходимо добавить, что в опытах 1...3 указанные количества сырья разлагались царской водкой (температура 70...80 °С, продолжительность 3...4 ч).

В опытах 4...6 пробы подвергались тигельной плавке с окисью свинца и флюсами в температурном интервале 1000...1100 °С в течение 2 ч, после чего образующиеся свинцовые коллекторы драгметаллов (веркблей) купелировались (окислительная плавка в цементных тиглях). Далее, с целью изучения содержания золота, серебра и платиноидов в полученных сплавах на основе благородных металлов использовались известные способы химического

выщелачивания и восстановления драгметаллов соляно-кислотных растворов цементацией.

В опытах 7...9 солевого хлорирования (температура 500 °С, продолжительность 2...3 ч) образовавшиеся расплавы разлагались слабым раствором соляной кислоты, после чего раствор подвергался фильтрации. Из разделенной соляной кислоты платиноиды восстанавливались цементацией металлическим цинком или железом. Согласно полученным данным, золото и серебро после разделения соляно-кислотного раствора фильтрацией переходят в состав кремнеземистых твердых остатков [9].

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что при плавке с окисью свинца становится возможным полностью извлекать золото и серебро в отличие от платиноидов, а при выщелачивании с царской водкой платиноидов - лишь частично.

При опытах с солевым хлорированием, по сравнению с технологическими результатами тигельной плавки, получается обратная картина: эффективно извлекаются платиноиды, а золото и серебро полностью переходят в состав нерастворимых кремнеземистых остатков. Следует также отметить, что способ выщелачивания или разложения царской водкой является продолжительным и достаточно трудоемким, кроме того, платиноиды возможно перевести в раствор частично. По данным опытов тигельной плавки, практическое извлечение платиноидов невозможно. Согласно имеющимся теоретическим данным, последнюю задачу можно решить путем усовершенствования технологических режимов плавки, но при этом нарушается подход к комплексной переработке сырья, так как возникает необходимость применения высоких температур (1250 °С и выше).

На основании результатов исследований предлагается объединить процессы солевого хлорирования и тигельной плавки в составе одной целостной технологии, принципиальная схема которой представлена на рисунке.

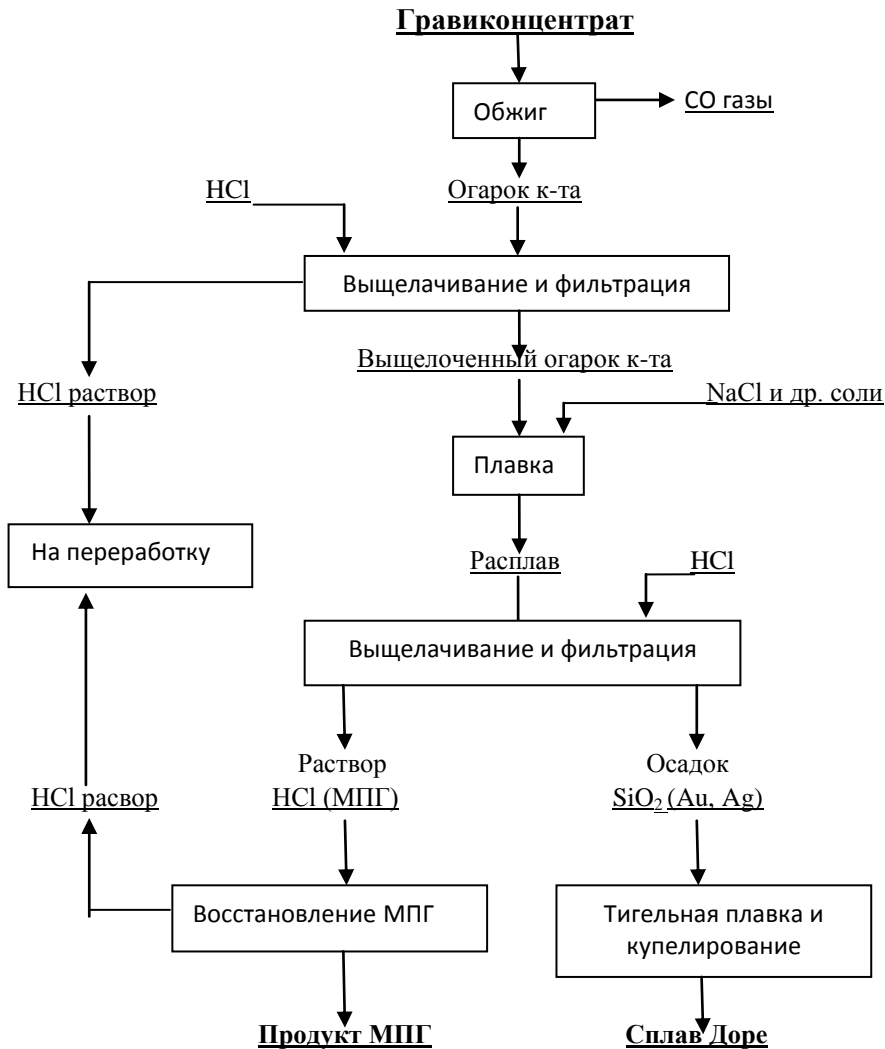


Рис. Принципиальная схема извлечения драгоценных металлосодержащих продуктов из углесланцевых концентратов

Заключение. Результаты лабораторных исследований драгоценных металлосодержащих концентратов сланцевых углей Армении показывают:

- технология тигельной плавки обеспечивает извлечение золота и серебра из углесланцевого концентрата на 97...98%;
- технология солевого хлорирования является наиболее эффективным способом выделения платиновых металлов углесланцевого концентрата;

- предложенная технологическая схема переработки драгоценных металлсодержащих материалов требует проведения дальнейших экспериментов.

Литература

1. Патент РФ 2398033. МПК С 22В 11/00. Способ извлечения золота из бурых и каменных углей / **В.М. Кузьминых, А.П. Сорокин, Л.А. Чурсина.** - Оpubл. 27.08.2010.
2. Патент РФ 2167212. МПК С 22В 11/00. Способ переработки материала на основе углерода, содержащего благородный металл /**А.Г. Касиков, П.Б. Громов, Л.М. Романова, К.А. Демидов.**- Оpubл. 20.05.2001.
3. Комплексная переработка сланцев при добыче сланцевого газа./www. ekolog-alfanafta. angr.ru/page 36. html
4. **Алоян Г.П., Алоян П.Г.** Металлоносность Нор-Аревикской свиты Южного Зангезура // Ученые записки Ереванского государственного университета. Геология и География. - 2010.- Т. 2. - С. 3-12.
5. **Алоян Г.П.** Металлоносность терригенно-углесланцевых отложений Антарамутского месторождения // Вестник Инженерной академии Армении (ВИАА).- 2010.- Т. 7, №3.- С. 476-479.
6. **Алоян Г.П., Алоян П.Г.** Металлоносность терригенно-угленосных отложений Джайджурского месторождения и перспективы их использования в качестве сырья многоцелевого назначения // Вестник Инженерной академии Армении (ВИАА). - 2012.-Т.9, №4.-С.1-6.
7. **Сидоренко Ю.А.** Развитие технологии аффинажа платины и палладия ОАО «Красцветмет» // Цветные металлы.- 2003.- №6.- С. 15-20.
8. Патент RU 2156820. МПК С 22В 11/02. Способ переработки концентратов гравитационного обогащения, содержащих благородные металлы / **С.Г. Рыбкин, А.Ф. Панченко, Г.М. Панченко, Н.Н. Кулинин.**- Оpubл. 27.09. 2000.
9. Применение метода хлорирования в металлургии редких и платиновых металлов / **В.В. Крылов и др.** - М.: ЦНИИЭИЦМ, 1981.-36 с.

*Поступила в редакцию 10.12.2014.
Принята к опубликованию 18.12.2014.*

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԱԶՆԻՎ ՄԵՏԱՂՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ԳՈՐԾ ԵՎ ԹԵՐԹԱՔԱՐԱՅԻՆ
ԱԾՈՒՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱՄՇՆԱԿՄԱՆ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱ**

Ս.Գ. Հայրապետյան, Վ.Հ. Մարտիրոսյան

Հայաստանի տնտեսության զարգացման գերակա ուղղություններից է թանկարժեք մետաղների ստացման նոր և ոչ ավանդական հումքատեսակների հայտնաբերումը: Դա հատկապես վերաբերում է Հայաստանի ազնիվ մետաղներ պարունակող գորշ և թերթաքարային ածուխներին, որոնք կարող են ելանյութ հանդիսանալ թանկարժեք մետաղների ստացման համար: Այդ հումքատեսակների մեծաքանակությունը կանխորոշում է դրանց համալիր վերամշակման տեխնոլոգիաների ստեղծման անհրաժեշտությունը: Ուսումնասիրությունների արդյունքում առաջարկվել է թանկարժեք մետաղների կորզման տեխնոլոգիական սխեմա, համաձայն որի պլատինի խմբի մետաղական արգասիքներն առաջարկվում է կորզել թերթաքարային ածուխների հարստացման արդյունքում ստացված գրավիխտանյութերի այրումներից և աղաթթվային տարրալվացումներից հետո՝ աղային քլորացման, իսկ ոսկին և արծաթը՝ քլորացման սիլիկահողային մնացուկների հալքանոթային հալման միջոցներով:

Առանցքային բաներ. թերթաքարային ածուխներ, ազնիվ մետաղներ, այրուք, աղային քլորացում, տարրալուծում, հալքանոթային հալում, կապարային կուտակիչ:

**A TECHNOLOGY FOR PROCESSING SHALE AND BROWN COALS OF ARMENIA
CONTAINING NOBLE METALS**

S.G. Hayrapetyan, V.H. Martirosyan

One of the important trends of economic development of Armenia is the usage of new, nontraditional material resources, in particular various shale and brown coals in Armenia, as a source of precious metals. The large volume of shale determines the urgency of the problem of rational -functional use with complex extraction of valuable metals. As a result of experimental investigation, a technological scheme for extracting precious metals and platinum is proposed according to which, the platinum metals are extracted by preliminary firing, hydrochloric acid leaching and salt chlorination of the coal-shale graviconcentrate, while gold and silver – by means of crucible smelting of siliceous residues of chlorination.

Keywords: shale coals, precious metals, candle, ash, salt chlorination, leaching, crucible smelting, cupellation.