

УДК 624.153.7 + 531.7

**ПРИМЕНЕНИЕ ГВИНЕЙСКИХ БОКСИТОВЫХ ХВОСТОВ В КАЧЕСТВЕ
рН-КОРРЕКТОРА ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД**

М. Даумбой^{1,2}, К. Ел. Касем¹, С. Китейн², А. Белхадж¹

¹Университет им. Мухаммеда, г. Рабат, Марокко

²Национальная школа горнодобывающей промышленности, г. Рабат, Марокко

Предложен способ обогащения золотосодержащих руд с применением бокситовых шламов в качестве рН-корректора в цикле цианирования золота. Показано, что красный шлам может быть использован в качестве рН-корректора золотосодержащей пульпы. Также выявлено, что красный шлам содержит золото, которое может быть извлечено попутно с золотом, содержащимся в руде. В экспериментах по определению содержания угля в цианистых выщелачивающих растворах установлен уровень деактивации угля органическими компонентами бокситовых шламов.

Золото, бокситовые шламы, цианирование, выщелачивание, гравитационное разделение, уголь

Глиноземные шламы отличаются высоким содержанием щелочных соединений со следами золота. Тем не менее для повышения рН до 10 в цикле цианирования золотосодержащих руд практикуют добавки рН-корректора. В данных исследованиях особое внимание уделено обогащению золота, содержащегося в бокситовых шламах. Изучены бокситовые шламы, а также золотосодержащие отходы в качестве потенциальных заменителей извести и цемента в процессе цианирования золотосодержащих руд. При трансформации бокситов в оксид алюминия получают отходы, известные как красный шлам [1]. Бокситы обрабатывают горячим концентрированным раствором каустической соды для растворения гидроксида алюминия. Получаемые красные шламы содержат такие соединения, как гематит, оксид железа, кварц, оксид титана, нерастворимые в концентрированном гидроксиде натрия. Часть гидроксида натрия извлекают в процессе противоточной промывки перед складированием шламов в хвостовых прудах или сухих отвалах.

При складировании шламов в прудах твердые компоненты выпадают в осадок и часть гидроксида натрия извлекают в процессе рециркуляции всплывающей жидкости. В процессе Байера извлечение фракции гидроксида алюминия позволяет повысить концентрацию других минеральных компонентов. Следовательно, красные шламы представляют собой источник обогащенных минералов [2] в тонкой рудной фракции, а также гидроксида натрия. Проведены исследования с целью поиска эффективного применения красных шламов [3, 4], однако они не исключили необходимость хранения их в хвостовых прудах или сухих отвалах при частичном

использовании потенциальных ресурсов гидроксида натрия и минерального сырья. Современная технология размещения и хранения красных шламов не позволяет отнести их к экологически безопасным отходам [5].

ЭКСПЕРИМЕНТ*

В земной коре алюминий встречается в виде оксида Al_2O_3 (8 % Al), в алюмосиликатах, глинах, горючих сланцах содержится 18–38 % Al_2O_3 , но более рентабельно извлекать его из чистых бокситов, небольшие запасы которых разведаны в Европе, или из латеритовых бокситов, значительные запасы которых находятся в районах с тропическим климатом. Бокситовые латериты в обобщенном виде известны как бокситы.

Основными компонентами боксита являются гидроксиды алюминия, оксиды железа (10–20 %) и кремнезем (5 %). Как правило, 48–58 % Al_2O_3 представлены гидраргиллитом ($Al(OH)_3$) в латеритах и диаспором ($AlO(OH)$) в бокситах. Ниже приведены данные [6] мирового производства бокситов в 2007 г., млн т:

Австралия	62428	Россия	6400
Китай	30000	Венесуэла	5900
Бразилия	22100	Суринам	4900
Индия	19221	Казахстан	4800
Гвинея	18000	Греция	2220
Ямайка	14568	Гайана	1600

Бокситы, произведенные в Гвинее, идут в основном на экспорт. Бокситовая компания Гвинеи *Bauxite Company of Guinea (BCG)* работает с 1973 г. на месторождении Боке (Boke) на плато Сангареди (Sangaredi). Среднее содержание руды: 53 % глинозема и 2 % кремнезема. Ежегодно 12 млн т добываемой руды транспортируют по железной дороге в порт Камсар. Месторождения Фриа и Киндиа принадлежат российской группе “Русал” (85 %) и правительству Гвинеи (15 %). Бокситы Фриа в объеме 2.2 млн т/год перерабатывают на месте, получая глинозем. Бокситовые красные шламы, являющиеся предметом исследований в данной работе, являются отходами обогащения руды месторождения Фриа на севере Гвинеи.

Эффективность цианирования золотосодержащих руд зависит от устойчивости сложного иона $Au(CN)_2^-$ при растворении золота, содержащегося в руде, согласно уравнению



Рассмотрим химический состав бокситов месторождения Фриа [7], вес %: ППП — 24.81; Al_2O_3 — 47.69; SiO_2 — 2.84; Fe_2O_3 — 21.35; TiO_2 — 1.97; CaO — 0.004; V_2O_5 — 1.10.

На рис. 1 показано, что даже при поддержании высокого pH неизбежны потери CN^- в виде $H_2CN(g)$, а щелочные соединения: кальцинированная сода, гидроксид натрия, цемент или известь применяют для предупреждения потерь цианидов в виде водород-цианидного газа при pH раствора выше 10. После растворения золота комплекс $Au(CN)_2^-$ адсорбируется активированным углем.

*Экспериментальная часть исследований проведена в металлургической лаборатории Национальной школы горнодобывающей промышленности Вокé (Гвинея) при сотрудничестве с Национальной школой горной промышленности в г. Рабат (Марокко), лабораторией гидрометаллургической переработки и обогащения Департамента горной промышленности.

Факторами, влияющими на адсорбцию активированным углем, являются рН, ионная сила, концентрация свободного цианида, концентрация органических и неорганических конкурентных соединений и температура [9]. Влияние катионов и анионов на золотоцианистую адсорбцию активированным углем обсуждено в [10]. Сорбция цианида золота усиливается за счет повышенной концентрации катионов в порядке: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Анионы препятствуют адсорбции цианида золота в последовательности: $\text{CN}^- > \text{S}^{2-} > \text{SCN}^- > \text{SO}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$.

Остаточное содержание гидроксида натрия в красном шламе является потенциальным источником щелочи в золотой промышленности. Золото с небольшой концентрацией, недостаточно высокой для прямого извлечения из шламов, попутно можно извлечь при применении шлама в качестве рН-корректора в процессе гидрометаллургической переработки золотосодержащих руд. Высокая щелочная концентрация красных шламов уравнивается до уровня щелочной концентрации золотосодержащих хвостов (рН = 10) с целью решения проблем, связанных с размещением отходов красных шламов.

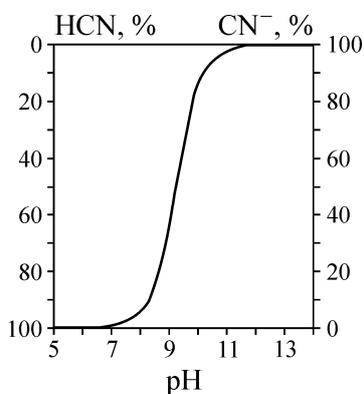


Рис. 1. Влияние рН на поведение цианистого водорода по данным [8]

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В этом разделе дано описание эксперимента, методика проведения которого идентична методике металлургического процесса в горной промышленности. Лабораторные эксперименты цианирования обычно дают результаты извлечения, сравнимые с результатами обогатительной установки. Крупную фракцию красных шламов выделяли для определения концентрации золота, а удаление тонкого глинистого материала и шламов выполняли с целью предотвращения потери сорбционных свойств активированного угля.

В 50-литровый барабан помещали 25 л красных шламов и механически перемешивали в течение 10 мин с последующим осаждением пульпы в течение 30 мин. Жидкость, содержащую тонкую фракцию, пропускали через сифон для отделения крупной фракции. Тонкую и крупную фракции отфильтровывали под давлением. Проведено сравнение способности полученных шламов и крупной фракции с известью и цементом к применению в качестве рН-корректоров. Влияние извести и крупной фракции красных шламов на скорость адсорбции золота активированным углем экспериментально определено в процессе цианирования руды.

На ряде золотообогатительных фабрик используют свежую воду, на других — сильносоленую воду из скважины с высоким содержанием водородных ионов. В связи с этим кривые рН построены двумя способами. Сначала рН-корректоры добавляли в дистиллированную воду каждые 10 мин с последующим измерением рН. Затем использовали буферный раствор

$\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ для имитации буферного эффекта, характерного для воды из скважины. Каждые 10 мин к буферному раствору, содержащему 0.70 г/л HCO_3^- и 0.10 г/л H_2CO_3 , добавляли рН-корректор и проводили измерения.

Проведены исследования по извлечению цианида золота, содержащегося в крупной фракции красных шламов, и изучено влияние крупной фракции красных шламов на извлечение золота из руды способом цианистого выщелачивания. Составлена пульпа с 25 % содержанием руды и водопроводной воды при рН, корректируемым известью или крупной фракцией красных шламов на уровне выше 10. Выщелачивание начинали с добавления цианида натрия 0.10 вес % раствора. Спустя 12 ч брали пробы раствора для атомно-абсорбционного спектрофотометрического анализа содержания золота. Пульпу отфильтровывали, остаток промывали свежей водой для удаления золотосодержащего раствора. Твердый остаток анализировали сухим путем при высокой температуре для определения содержания золота, а насыщенный раствор использовали в экспериментах с активированным углем.

Скорость адсорбции цианида золота активированным углем определяет время осаждения, а следовательно, и величину адсорбции на угле, вымывания и реактивации на СІР-установках. Эксперименты по изучению активности угля выполнены с целью оценки влияния содержащихся в растворе примесей на скорость адсорбции цианида золота углем. Эксперименты проводили на 10 ppm растворе золота. Раствор представлял собой жидкость, полученную в ходе экспериментов по выщелачиванию цианидов при 250 ppm NaCN и рН = 10. Добавку угля осуществляли при $t = 0$, а анализ проб, отобранных с интервалом 0.5, 1, 2 и 4 ч, выполняли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии для определения содержания золота по методике, предложенной в работе [11].

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА В ЦИКЛЕ ГРАВИТАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Согласно результатам сухого анализа с нагреванием красных шламов и двух фракций, золото, содержащееся в красных шламах, извлечено в крупную фракцию (табл. 1). В гравитационном цикле наряду с обогащением золота происходит удаление тонких глинистых материалов или шламов. На адсорбционную способность угля может оказывать влияние тонкая фракция, блокирующая его поры, или органические компоненты, препятствующие адсорбции золота $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ активированным углем.

ТАБЛИЦА 1. Распределение золота в бокситовых шламах

Фракция	Все шламы	Тонкие фракции	Крупные фракции
Вес, г	7455	4126	2127
Содержание, %	100	58.6	41.4
Золото, г/т	0.08	< 0.01	0.39

Зависимость рН дистиллированной воды от концентрации крупной фракции красных шламов $d_{80} 45 \mu\text{m}$, состоящей из мусковита, гематита, гетита, кварца и извести, приведена на рис. 2. Очевидно, что для достижения рН воды, идентичной применению извести, потребуется десятикратное увеличение расхода крупной фракции красных шламов. На рис. 3 показано повышение рН буферной воды в зависимости от концентрации красных шламов, крупной фракции красных шламов и добавок извести и цемента. Буфер добавляют для имитации буферного эффекта скважинной воды. Объем добавок красных шламов существенно больше объема добавок извести, однако, учитывая тот факт, что красные шламы содержат извлекаемое золото, они являются реальной альтернативой извести или цементу.

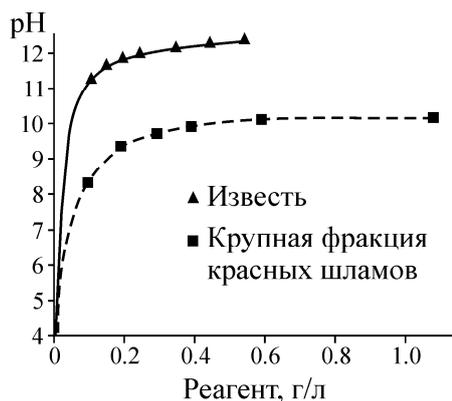


Рис. 2. Повышение pH дистиллированной воды как функция концентрации извести и крупной фракции красных шламов

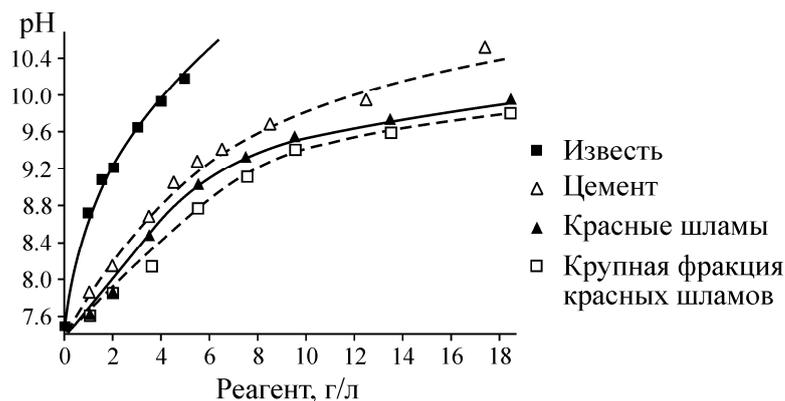


Рис. 3. Кривые pH для извести, цемента, красных шламов и крупной фракции красных шламов. В качестве буферных реагентов раствора использованы 0.74 г/л NaHCO_3 и 0.10 г/л H_2CO_3

ЦИАНИРОВАНИЕ ЗОЛОТА

В табл. 2 обобщены результаты 12-часового цианирования только крупной фракции красных шламов и руды с добавками извести или крупной фракции красных шламов в качестве pH-корректора. Высокое извлечение золота (90.6%) из крупной фракции красных шламов указывает на то, что золото в освобожденной форме легко поддается цианированию без дополнительного измельчения или добавок каустического компонента. Составление шихты крупной фракции красных шламов с золотосодержащей рудой обеспечивает эффект каустического реагента, а также повышает содержание легкоизвлекаемого золота. На рис. 4 показано извлечение золота из руды при использовании крупной фракции красных шламов и извести для pH-коррекции.

ТАБЛИЦА 2. Извлечение золота из крупной фракции красных шламов и из руды при использовании крупной фракции красных шламов (15 кг/т) и извести в качестве pH-корректора

Показатель	Крупная фракция шламов	Руда с добавками	
		извести	крупной фракции шламов
Извлечение золота, г/т:			
в цианид	0.25	1.07	0.83
в осадок	0.03	0.15	0.10
Извлечение, %	90.6	87	89.2
Расчетный уровень, г/т	0.30	1.21	0.92
Экспериментальные условия:			
плотность пульпы, % по твердому	28.8	27	26.7
природный pH	12.29	8.13	8.12
начальный NaCN, кг/т	0.189	0.10	0.10
конечный NaCN, г/л	1.85	0.8	0.7
конечный pH	12.71	10.28	10.18
Расход реагентов:			
известь (61.6% CaO), кг/т	—	0.60	—
NaCN, кг/т	0.10	0.47	0.62

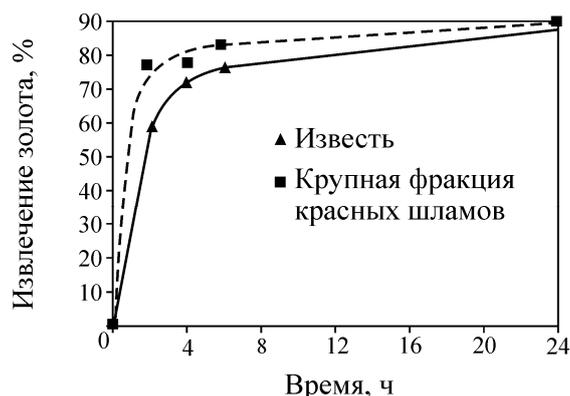


Рис. 4. Извлечение золота из золотосодержащих руд как функция времени для крупной фракции красных шламов и извести в качестве рН-корректоров

Цианирование руды золоторудных месторождений Северной Гвинеи (Камсар) дало прекрасные результаты извлечения золота при использовании крупной фракции красных шламов вместо извести в качестве рН-корректора. Потребовалось 15 кг/т крупной фракции красных шламов для повышения рН пульпы до уровня 10.18 по сравнению с нормой расхода извести 0.60 кг/т. Реальный уровень расхода крупной фракции красных шламов оказался выше данных буферных кривых.

ЭКСПЕРИМЕНТЫ С АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЕМ

Первые эксперименты с углем проведены при поддержании рН дистиллированной воды на уровне 9.5 с помощью NaOH, извести или крупной фракции красных шламов. Получены значения активности угля $k = 560.25$ и 495 для извести и крупной фракции красных шламов соответственно. По данным [11], скорость адсорбции золота активированным углем можно выразить уравнением

$$[\text{Au}]_c^t = k[\text{Au}]_s^t t^n, \quad (2)$$

где $[\text{Au}]_c^t$ — скорость адсорбции золота углем за период t ; $[\text{Au}]_s^t$ — концентрация золота в растворе в момент t (t — время, ч); k — эмпирическая постоянная активности; n — эмпирический параметр. При выполнении условий уравнения (2) график $\log([\text{Au}]_c^t / [\text{Au}]_s^t)$ относительно $\log t$ представляет прямую с наклоном n согласно уравнению

$$\log([\text{Au}]_c^t / [\text{Au}]_s^t) = n \log t + \log k. \quad (3)$$

Отрезок, отсекаемый по оси y при $\log t = 0$ ($t = 1$ ч), дает логарифм постоянной кинетической скорости k .

Разность между активностью извести и крупной фракции красных шламов составила менее 5%. На рис. 5а показана сорбция золота активированным углем в зависимости от времени. Измерения активности проведены на растворах цианирования в лабораторных экспериментах. Для адсорбции цианида золота активированным углем предстояло определить, идет ли выщелачивание золота из шламов или руды.

Для угля идентичного качества получены следующие значения k : 493 и 399 для извести и крупной фракции красных шламов соответственно. На рис. 5б показана сорбция золота углем Ріса как функция времени. Добавка крупной фракции красных шламов в качестве рН-корректора в 4-часовом эксперименте снижает адсорбцию золота углем из выщелачивающего раствора

приблизительно на 1000 г/т по сравнению с известью. Именно начальная адсорбция золота углем является определяющим фактором для установления размера ванны и продолжительности процесса извлечения золота. Для постоянного объема при всех одинаковых факторах расчетное уравнение [12] для реактора с непрерывным перемешиванием идентично таковому для реактора с адсорбцией на угле и дает время удерживания как величину, обратно пропорциональную постоянной скорости процесса.

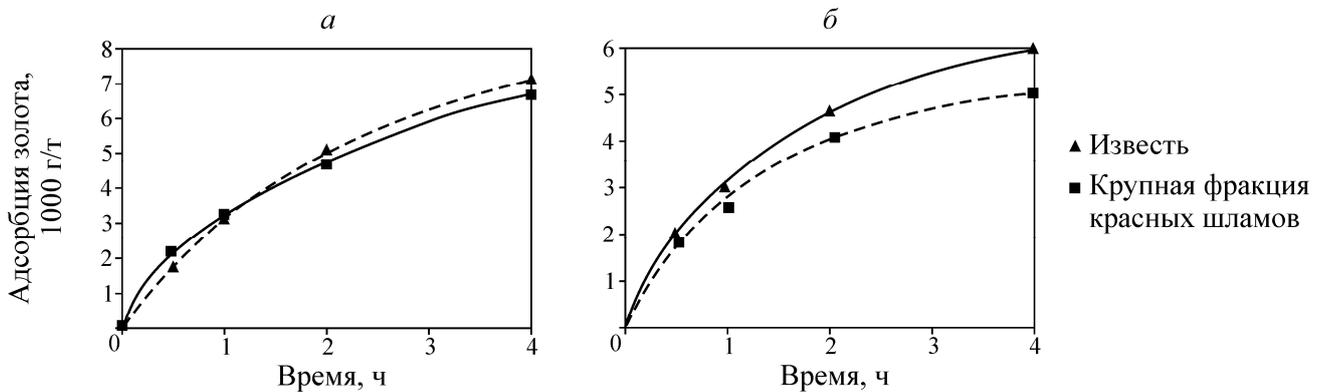


Рис. 5. Скорость адсорбции золота активированным углем (Pica G210 AS, $-2.80 + 1.40$ мм): а — исходное содержание 10 ppm $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, pH поддерживается на уровне 9.5 добавками крупной фракции красных шламов или извести; б — цианирование руды с известью (pH = 10.28) или с крупной фракцией красных шламов (pH = 10.18) для pH-коррекции

Снижение скорости адсорбции при использовании крупной фракции красных шламов приводит к 20 % увеличению объема реактора для той же продолжительности процесса или к 20 % увеличению его продолжительности для того же размера реактора. Увеличение концентрации угля в адсорбционном реакторе можно использовать для преодоления эффекта обрастания, характерного при использовании красных шламов.

Деактивация активированного угля крупной фракцией красных шламов может происходить за счет неорганических ионов или органических молекул [11]. Анализ растворов цианирования в табл. 1 показывает, что неорганические ионы не отвечают за деактивацию активированного угля. Следовательно, деактивация угля вызвана органическими компонентами. Степень деактивации дополнительно к нормально протекающему процессу зависит от содержания органического компонента в золотосодержащей руде. Дополнительная деактивация может быть незначительной в случае, когда бокситовая и золотосодержащая руды по происхождению из одного и того же района.

Новая технология переработки алюминиевого сырья, например “жидкий обжиг”, недавно введенная на заводе Kwinana компании Alcoa в Австралии, позволяет удалить органический компонент из красных шламов [13]. “Жидкий обжиг” — отгонка бокового потока каустической жидкости с последующим обжигом в печи. Процесс позволяет удалить органический компонент, который постепенно накапливается в процессе Байера, и получить “более чистые” хвостовые шламы, снизить деактивацию угля в цикле обогащения золотосодержащих руд.

ВЫВОДЫ

Состав красных шламов зависит от происхождения, качества и типа бокситового месторождения. В цикле обогащения 1 т бокситов дает приблизительно 500 кг красных шламов в виде хвостового продукта, вредного для людей и окружающей среды.

Рассмотрена возможность применения красных шламов в качестве рН-корректора в процессе производства золота. Золото, содержащееся в шламах, можно обогащать в цикле гравитационного разделения. Применение шламов приводит к снижению активности угля в отличие от извести. Бокситовые шламы рассматриваются как альтернативный рН-корректор.

При выборе красных шламов следует учитывать их происхождение, содержание в них золота, тип золотосодержащей руды, фракцию шламов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Parekh B. K. and Goldberger W. M.** Utilization of Bayer process muds: Problems and possibilities. In: E. Aleshin (Editor), Proc. 6th Mineral Waste Utilization Symp., IIT Res. Inst., Chicago, Ill., 1978.
2. **Varnavas S. P. and Papatheodorou G.** Marine mineral resources in the Eastern Mediterranean Sea 1. An iron, titanium, chromium and nickel deposit in the Gulf of Corinth, Greece. *Mar. Min.*, 6(1), 1987.
3. **Weaver D. M. and Richie G. S. P.** The effectiveness of lime-based amendments and bauxite residues at removing phosphorus from piggery effluent. *Environ. Pollut.*, 46(3), 1987.
4. **Uysal B. Z., Arksahiri I., and Yucel H.** Sorption of sulphur dioxides on metal oxides in a fluidized bed. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27(3), 1988.
5. **Wagh A. S. and Thompson B.** A study of interparticle bonds in dry bauxite waste resulting in atmospheric aerosols. *Phys. Ser.*, 37(2), 1988.
6. **Vignes J.-L., Costanzo T. di, Bouquet S., Ferton D.** *Annuaire Statistique Mondial des Minerais et Métaux*, édition 2007, SIM, 17 rue Saint-Séverin, 75005 Paris, "Une vie d'aluminium", Bulletin de l'Union des Physiciens, No. 790-91, janvier-février 1997.
7. **Fofana M.** Treatment of red mud from Alumina production by High-Intensity Magnetic separation. Department of Mineral Processing and Environmental Protection, BERG Faculty, Technical University, Koice, Slovakia, Université de Conakry, Faculté de Mécanique, Conakry, Guinée, 1986.
8. **Staunton W. P., Formby S., and Schulz R. S.** A preliminary investigation into the effect of spillage during transportation of sodium cyanide solution and possible response strategies. Chemistry Centre of Western Australia 88M2956, 1989.
9. **Van Deventer J. S. J.** The interaction between carbon and pulp in CIP/CIL plants. Short course on resin-in-pulp and carbon-in-pulp. Western Australian School of Mines, Curtin Univ, 1988.
10. **Nicol M. J., Fleming C. A., and Paul R. L.** The chemistry of the extraction of gold. In: G.G. Stanley (Editor), *the Extractive Metallurgy of Gold in South Africa*. S. Afr. Inst. Min. Metall., Johannesburg, Vol. 2, 1987.
11. **La Brooy S. R., Bax A. R., Muir D. M., Hosking J. W., Hughes H. C., and Parentich A.** Fouling of activated carbon by circuit organics. In: *Gold 100. Proc. Int. Conf. on Gold. Vol. 2. Extractive Metallurgy of Gold*. S. Afr. Inst. Min. Metall., Johannesburg, 1986.
12. **Levenspiel O.** *Chemical Reaction Engineering*. Wiley, New York, 2nd ed., 1972.
13. **Announcement**, Alcoa of Australia Ltd., Parkville, Vic., *Chemistry in Australia*, 1989.

Поступила в редакцию 15/X 2013