

*В.П. Молчанов, Е.И. Медведев, М.А Медков,
А.А. Юдаков, А.В. Перфильев*

***МАЛООТХОДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ
РОССЫПЕЙ****

Многолетняя эксплуатация россыпных месторождений золота пришельфовой зоны Японского моря, основанная на применении ртути для извлечения благородного металла (БМ) из гравитационных концентратов, привела к образованию многочисленных техногенных россыпей (отвальных хвостов обогащения), содержащих золото и другие полезные компоненты, а также ртуть в количествах многократно превышающих предельно допустимые концентрации (ПДК). Возникла проблема – могут ли эти отходы быть вполне доступным сырьем для промышленной деятельности либо только одним из существенных источников загрязнения окружающей среды. Для решения этой задачи потребовалось выполнить комплекс минералого-геохимических и технологических исследований.

В качестве базового объекта исследований нами избраны техногенные россыпи Криничного узла, расположенного на юге Приморского края (рис. 1).

На каждой из изученных россыпей было отобрано по несколько крупнообъемных проб, прошедших обогащение на гравитационной установке. Полученные гравитационные концентраты посредством магнитной и электромагнитной сепарации были разделены на магнитную, электромагнитную и неэлектромагнитную фракции. Вещественный состав концентратов характеризуется высоким выходом магнитной фракции (до 74%) и низкими – электромагнитной (24-25%) и неэлектромагнитной (1-2%).

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО РАН: проекты №№ 15-ИН-09, 09-Ш-А-08-446, 09-05-98545-р восток а

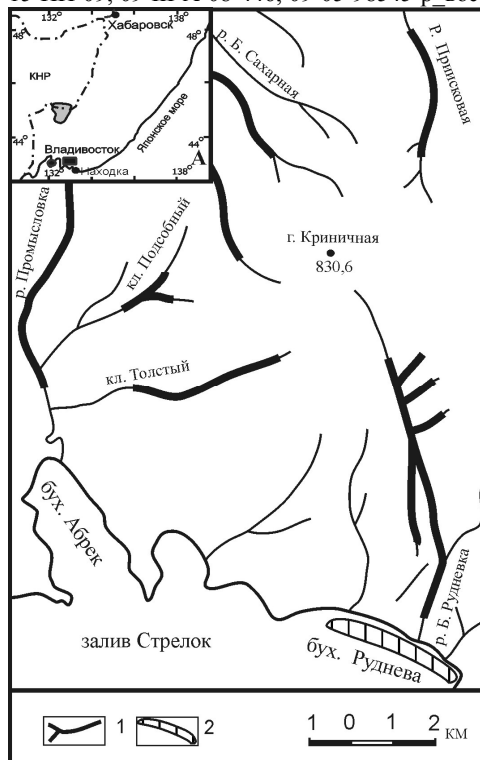


Рис. 1. Местоположение Кричнинского рудно-россыпного узла России:

1 - техногенные; 2 - пляжная

Магнитная фракция по химическому составу отвечает высокотитанистой разновидности магнетита с низким уровнем накопления хрома. Доля посторонних примесей мала – концентрации Au не превышают 4-6 г/т. В электромагнитной фракции, помимо ильменита, составляющего основу материала, присутствуют хромит и золото (1-2г/т). Минералы неэлектромагнитной фракции образуют четыре продуктивные ассоциации: 1 –

минералы металлов платиновой группы (изоферроплатина) - хромшпинелиды; 2 - золото - минералы ртути (киноварь, амальгамы свинца, меди) – самородные металлы (серебро, медь, железо, цинк, свинец, висмута, хром) – интерметаллиды (Fe-Cr, Cu-Zn, Fe-Cu, Zn-Pb-Fe, Sb-Hg-Pb); 3 – золото-сульфиды (пирит, арсенопирит, сфалерит, галенит) – минералы висмута (самородный висмут, висмутин, теллуrowисмутит); 4 золото - магнетит. Из-за присутствия значительных количеств, природной и техногенной (мелких серебристых шариков жидкого металла) ртути многие частицы золота в той или иной степени амальгамированы. Размах колебаний значений пробы неизменных зерен золота довольно значителен: 780-980 %. Концентрации золота во фракции достигают 600-700 г/т. Нельзя не от-

метить высокий уровень накопления Hg (более 1000 г/т), во много раз превышающий ПДК.

Комплексному освоению техногенных и пляжных россыпей может помочь малоотходная технология извлечения полезных компонентов с использованием методов пиро-гидрометаллургии и фторидного вскрытия. В качестве исходных продуктов при исследованиях использовался шлиховой материал магнитной и неэлектромагнитной фракций, концентрирующих основную массу соответственно титаномагнетита и циркона, золота, металлической ртути. В процессе переработки титаномагнетитового концентрата использовались приемы порошковой металлургии [3], а БМ и циркониевый концентрат в свою очередь извлекались с применением гидрометаллургических схем [4] и фторидного передела [5].

Особое внимание при этом уделялось методам гидрометаллургии, основанных на растворении полезных компонентов активными реагентами при контакте с выщелачивающими растворами. Обычно выщелачивание БМ осуществляется с помощью цианидов, что сопряжено со значительным ухудшением экологической обстановки. Для их замены в процессе утилизации техногенных россыпей нами предлагается использовать тиокарбамидные растворы [4].

Пирометаллургия. Для получения металлической фазы титаномагнетитовый концентрат подвергается восстановительному обжигу в водороде. Восстановление титанового компонента водородом можно представить элементарными превращениями: $Fe_2TiO_4 \rightarrow FeTiO_3 + Fe_m \rightarrow Fe_m + TiO_2$. В процессе восстановительного обжига масса титаномагнетитового концентрата спекается, образуя агломерат, прочность которого возрастает с температурой обжига. Поэтому обработанные пробы порошка необходимо подвергать дроблению на шаровой мельнице. Обработанный при температуре 750 °С порошок не спекается, и после трех часов реакции удастся получить полностью металлизированное железо. Из полученного порошка путем холодного прессования при удельном давлении 7 т/см² и спекании в вакууме при температуре 1150 °С изготавливались образцы. Исследование металлографических шлифов спекшегося материала под микроскопом показывает четко дифференцируемую структуру сплава из двух фаз: железа, содержащего титан, и фазы, образованной оксидами титана, ванадия, алюминия, магния и других элементов.

Гидрометаллургия. В качестве экстрагентов были использованы трибутилфосфат (ТБФ), дифенилтиомочевина (ДФТМ) и их смесь. Установлено, что образующаяся в процессе выщелачивания тиокарбамидные комплексы золота практически не экстрагируются индивидуальными экстрагентами и слабо экстрагируются смесью ДФТМ с ТБФ [2]. Вместе с тем золото экстрагируется ТБФ, а также смесью ДФТМ с ТБФ с высокими коэффициентами распределения при введении в тиокарбамидные растворы тиоцианат-ионов. При этом установлено, что введение тиоцианата натрия в тиокарбамидные растворы не ухудшает показатели извлечения золота на стадии выщелачивания и, что особенно важно, экстракция не сопровождается переходом в органическую фазу тиокарбамида, поскольку золото экстрагируется в форме тиоцианатных комплексов. Таким образом, использование жидкостной экстракции на стадии извлечения золота из растворов выщелачивания позволяет избежать потерь тиокарбамида.

Необходимо отметить, что при наличии в растворах выщелачивания ртути, последняя почти полностью переходит в органическую фазу. В этой связи нами предпринята попытка выделения всех металлов из органической фазы, минуя стадию промывки. Проведенные исследования показали, что наиболее эффективно металлы из органической фазы осаждаются боргидридом натрия. Так, при обработке экстракта раствором, содержащим 0,5 моль/л NaBH_4 , на границе раздела фаз появляется черный осадок. При этом экстрагент не разрушается и не теряет способности экстрагировать БМ. Отфильтрованный межфазный осадок после промывки концентрированной азотной кислотой подвергался окислительной плавке.

В целом технологическая схема извлечения БМ представлена на рис. 2. При использовании растворов в обороте извлечение БМ из концентратов должно составить не менее 89-90%. Следов ртути в кеке после выщелачивания не обнаружено.

Фторидное вскрытие. Нерастворенный в результате гидрометаллургической переработки кек, концентрирующий значительные количества циркона, используется для получения товарных циркониевых продуктов. Среди известных способов переработки циркониевых концентратов предпочтение следует отдать способу фторидного вскрытия циркона [6].

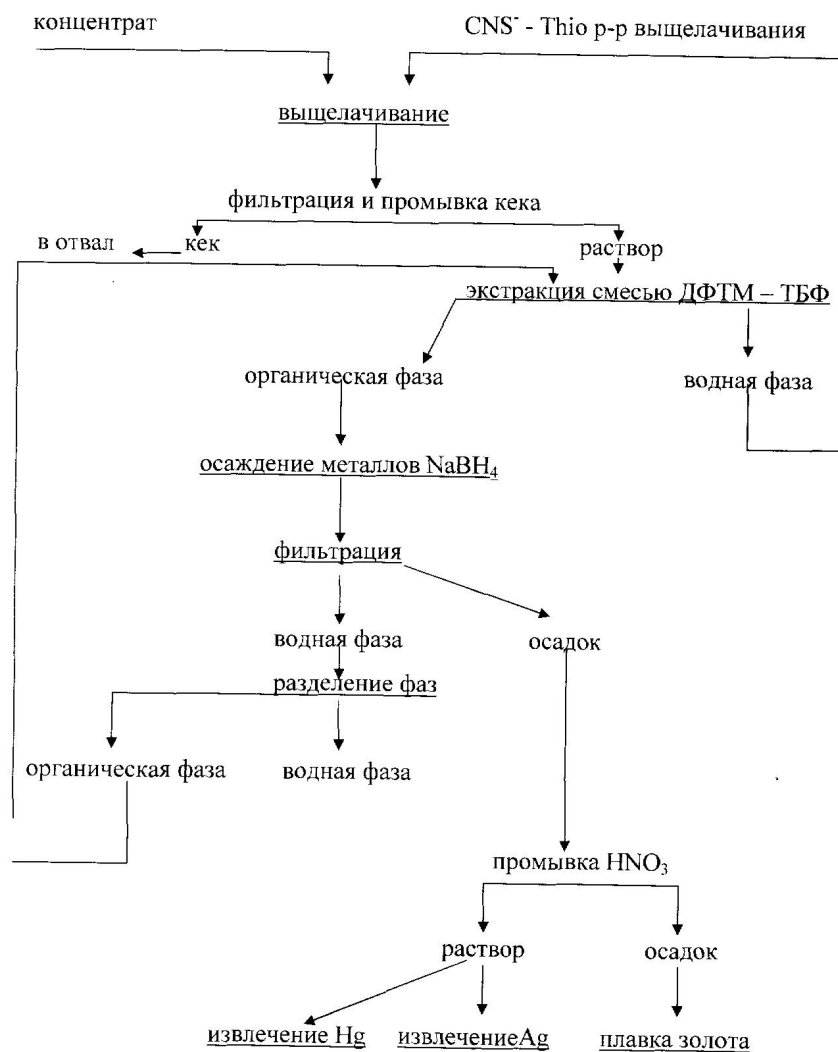


Рис. 2. Гидрометаллургическая схема извлечения БМ из техногенного материала

Этот способ предусматривает сухое фторирование концентрата бифторидом аммония с переводом в газовую фазу фторсиликата аммония. После удаления из продуктов фторирования кремния, образующегося аммиака и избытка фторирующего агента осуществ-

ляется возгонка тетрафторида циркония, из которого методом пирогидролита получается товарный диоксид циркония. Получаемый таким образом диоксид циркония моноклинной модификации имеет чистоту около 99,9%. Эта технологическая схема отличается от традиционной хлоридной схемы меньшими энергозатратами и меньшими экологическими издержками. Кроме того, образование промежуточного продукта тетрафторида циркония позволяет получать в качестве конечного продукта высокочистые фтористые соединения циркония, используемые в волоконной оптике. В частности, ранее [7] разработан способ отделения циркония от примесей, содержание которых во фторидах циркония используемых для изготовления на их основе волоконных светодиодов не должно превышать $10^{-6} - 10^{-7}$ мас.%. Такая степень очистки тетрафторида циркония не достигается использованием методов дистилляции и сублимации [8, 9].

Внедрение малоотходной технологии обогащения позволит с соблюдением ресурсосберегающих принципов и без нанесения существенного урона экологической обстановки: 1 – дополнительно извлечь БМ с одновременной частичной демеркуризацией техногенных россыпей методом жидкостной экстракции из тиокарбамидных растворов выщелачивания; 2 – получить высоколегированные порошки железа различной дисперсности, обладающие высокой сыпучестью и имеющие подходящую для дальнейших переделов структуру, что особенно актуально в связи с возрастающим дефицитом эффективных инструментальных материалов; 3 – получить циркониевый концентрат, который в России входит в число самых дефицитных видов твердых полезных ископаемых.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молчанов В.П. Перспективы комплексного использования отходов обработки золотоносных россыпей Приморья // Вестник ДВО РАН. 1999. № 3. С. 107-112.
2. Петровская Н.В. Самородное золото. М.: Наука, 1973. 347с.
3. Молчанов В.П. Медков М.А., Юдаков А.А., Стеблевская Н.И. Возможности методов пиро-гидрометаллургии для извлечения титаномагнетитов и наночастиц благородных металлов из техногенных и прибрежно-морских россыпей юга Дальнего Востока // Наноструктурные функциональные покрытия и материалы для промышленности. Харьков: ННЦ «ХФТИ», ИПП «Контракт», 2007. Т. 1 С. 98-100.

4. Молчанов В.П., Медков М.А., Хомич В.Г., Белобелецкая М.В. Исследования техногенных россыпей Приморья как источника доизвлечения благородных металлов // Геохимия. 2004. № 6. С. 684-688.

5. Медков М.А., Молчанов В.П. Комплексная переработка техногенных и шельфовых россыпей юга Дальнего Востока // Проблемы геологической и минералогической корреляции в сопредельных территориях России, Китая и Монголии. Чита: Изд-во ЗабГГПУ, 2007. С. 193-194.

6. Патент РФ. Способ переработки циркониевого концентрата. № 2048559. опубл. 20.11. 1995 / Мельниченко Е.И., Эпов Д.Г., Гордиенко П.С., Школьник Э.Л., Нагорский Л.В., Козленко И.А., Бузник В.М.

7. Медков М.А., Стеблевская Н.И., Железнов В.В., Земскова Л.А. Экстракция фторокомплексов циркония, графита и железа из сульфатных фторидных растворов // Журнал прикладной химии. 1993. Т. 66. № 9.

8. Kobayashi M. Purification of raw materials for fluoride glass fibers by solvent extraction. // Material Sciens Forum. 1988. V. 32-33. P. 75-80.

9. Robinson M. Processing and purification techniques of heavy metal fluoride glass (HMFG). // J. cryst. Growth. 1986. V. 75. № 1. P. 184-194. **IVAS**

Коротко об авторах

Молчанов В.П. – кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник,

Медведев Е.И. – младший научный сотрудник,
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток.

E-mail: Vpmol@mail.ru

Медков М.А. – доктор химических наук, зав. лабораторией,

Юдаков А.А. – доктор технических наук, зам. директора,

Перфильев А.В. – аспирант,

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток.

E-mail: etcih@mail.ru

E-mail: berkut84@list.ru

