

УДК 661.8.036 + 553.21

РАЗРАБОТКА ГИДРОДИФТОРИДНОГО МЕТОДА ИЗВЛЕЧЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО СЫРЬЯ

© 2011 г. М. А. Медков, академик А. И. Ханчук, В. П. Молчанов,
Д. Г. Эпов, Г. Ф. Крысенко, Л. П. Плюснина

Поступило 20.07.2010 г.

В последние годы были открыты комплексные благороднометалльные (БМ) месторождения в углеродсодержащих толщах, которые рассматривают как новый перспективный источник золота, платины и других полезных элементов [1]. Основные трудности при разработке методов анализа и извлечения благородных металлов (БМ) из сырья указанного вида создает присутствие углеродистых пород связаны с формами существования в них БМ – от металлоорганических до графитизированных соединений, где металлы находятся в межплоскостных промежутках графита и связаны непосредственно с атомами углерода [2–4]. Присутствие БМ в виде кластерных металлоуглеродных соединений затрудняет анализ и выделение металлов. Проблема анализа БМ в углеродсодержащих породах активно обсуждается в литературе (см., например, [3, 5]). Наибольшие трудности возникают при анализе золотосодержащих графитовых руд, в которых металлы образуют наиболее прочные химические связи с УВ. Графит в силу специфики своей слоистой гексагональной структуры обладает уникальной способностью образовывать соединения внедрения золота в графит. Для разрушения этих связей необходимо длительное термоокисление. Следствием этого являются потери металла в ходе операций кислотного выщелачивания.

Для скорейшего освоения открытых на Дальнем Востоке, в Приморье и Хабаровском крае, месторождений графита [6, 7] необходимо осуществить комплекс исследований по созданию экологически чистой малоотходной технологии переработки графитоносных пород с максимально полным извлечением полезных компонентов, в первую очередь графита, золота и металлов платиновой группы.

В связи с этим целью данного исследования является разработка энергетически выгодных и экологически безопасных методов комплексной переработки графитсодержащих руд на примере конкретного месторождения. Базовым объектом исследования было выбрано одно из крупнейших в России месторождений графита Тамгино-Тургеневской группы (Приморский край), аккумулирующее значительные запасы золота и металлов платиновой группы (МПГ) [7]. В представленной работе впервые выполнено исследование возможности извлечения золота из графитовой руды, а также особенностей его распределения в процессе предварительного обогатительного передела и на различных стадиях химической обработки графитоносных пород.

МЕТОД АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Трудности достоверного определения золота и МПГ в графитоносных породах связаны с тем, что УВ в них представлено графитом; это существенно затрудняет их разложение. Поэтому для определения содержания золота нами предложен метод инструментального нейтронно-активационного анализа (НАА) с использованием калифорниевое источника нейтронов, чувствительность которого обусловлена только ядерно-физическими свойствами элементов.

В ходе эксперимента была выявлена зависимость степени достоверности анализа от массы пробы и концентрации золота в ней. Определение оптимальной массы исследуемой навески (300 г) снимает вопрос о представительности пробы. При этом оказалось, что только высокие концентрации тонкого золота (более 200 г/т) заметно сказываются на погрешности анализа. Это влияние связано с возникновением эффекта “самоэкранирования”, когда часть нейтронного потока поглощается поверхностными слоями, в результате чего уменьшается активация внутренних слоев. При анализе проб с концентрацией дисперсного золота менее 200 г/т этот эффект не существует.

*Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток
Институт химии
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток*

Однако имеются другие факторы, которые могут оказать влияние на погрешность определения золота. В изученных рудах содержится большое количество углерода, который является эффективным замедлителем нейтронов из-за высокого сечения рассеяния. Поэтому присутствие углерода в породе теоретически может оказывать влияние на результаты НАА. Для проверки этого предположения проводили нейтронно-активационное определение золота из навесок до 300 г с изменяющейся концентрацией углерода. Влияние концентрации углерода на результаты НАА в ходе эксперимента выявлено не было. Эти наблюдения подтверждены экспериментальными данными по измерению нейтронных потоков для силикатных и графитоносных образцов при общей массе загружаемой породы ~3 кг. Влияние углерода на нейтронные потоки и в этом случае не фиксируется. Таким образом, НАА является надежным методом для исследования распределения золота в высокоуглеродистых породах.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ КОМПОНЕНТОВ

В качестве объекта исследования была использована крупнообъемная проба графитизированных гранито-гнейсов Тургеневского месторождения. С применением НАА в ней обнаружено невысокое содержание Au (на пределе чувствительности прибора), что потребовало предварительного флотационного обогащения проб.

В качестве вспенивателя использовали сосновое масло (его главный компонент — терпеновые спирты), а в качестве собирателя — длинноцепочечный амин. Основную массу графита (~90%) и часть кварца в условиях флотации концентрировали в пенном продукте. По данным НАА, пенный продукт не содержал золота, а в камерном продукте его концентрация составила 2 г/т. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа графита, полученного в результате флотации, приведены в табл. 1. Таким образом, в результате флотации может быть получен графит, соответствующий ГОСТу 8295-73 (графит для изготовления смазок, покрытий из электропроводящей резины марки П и др.).

Исследование показало, что в камерном продукте флотации преобладают микроскопические (70–100 мкм) золотины пластинчатых и сфероидных очертаний, которые во многих случаях ассоциированы с силикатами. Присутствие в графитоносных породах Тургеневского месторождения помимо золота других самородных металлов (алюминия, железа, меди и др.) свидетельствует о низкой активности серы на первой стадии минералообразования и связанном с ней слабом развитии процессов сульфидизации в пределах Тургеневского месторождения [7].

С целью извлечения и дополнительного концентрирования золота камерный продукт подвер-

Таблица 1. Состав высушенного пенного продукта

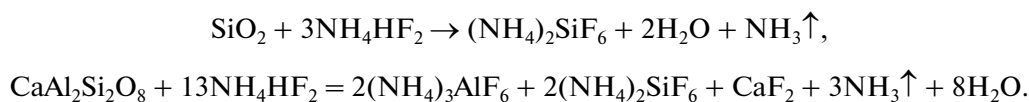
Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
C	97.17	Cr	$37.05 \cdot 10^{-6}$
Na	0.026	Mn	0.002
Mg	$1 \cdot 10^{-6}$	Fe	0.101
Al	0.116	Rb	$20.6 \cdot 10^{-6}$
S	0.081	Sr	0.007
K	0.224	Ti	0.009
Ca	0.362	Si	1.894

гали фторированию гидрофторидом аммония и изучали распределение золота между фазами на различных стадиях такой переработки. Использование гидрофторидной обработки является нетрадиционным подходом к решению проблемы извлечения золота, поскольку элементный фтор и другие фторирующие агенты, например VF_3 , KBrF_4 , являются настолько активными реагентами, что разрушают золото, образуя анионные фторокомплексы. Однако, применяя гидрофторид аммония NH_4HF_2 , можно найти подходящий вариант обработки сырья, когда требуются разрушение минералов, удерживающих золото, и концентрирование золота из золотосодержащей руды [8].

Схема обработки руды гидрофторидом аммония основана на физико-химических свойствах фторометаллатов аммония [9, 10], которые образуются при вскрытии руды; после обработки их разделяют за счет различной летучести или растворимости. Золото и другие благородные металлы с гидрофторидом аммония не взаимодействуют. Кроме того, для гидрофторида аммония существуют простые схемы регенерации, теоретический оборот реагента составляет 100%.

Согласно данным рентгенофазового анализа, флотационный камерный продукт состоял в основном из двух минералов — кварца SiO_2 и анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Алюмосиликаты природного происхождения, не содержащие кристаллизационную воду, как правило, тугоплавки, термически устойчивы и нерастворимы в воде. Их всегда можно разложить фтористоводородной кислотой, а результат реакции с гидрофторидом аммония зависит от их структуры. Однако слоистые, ленточные, цепочечные, островные силикаты и гидрослоды, имеющие сложный химический состав, реагируют с NH_4HF_2 уже при шихтовании.

Таким образом, процесс фторирования гидрофторидом аммония основных компонентов флотационного камерного продукта графитоносной породы Тургеневского месторождения можно представить следующими уравнениями:



Гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ — легколетучее соединение и в процессе нагревания переходит в газовую фазу при 300–350°C, а при охлаждении сублимируется при 200°C. Гексафтороалюминат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, образующийся при фторировании силикатного компонента руды, растворяется в воде. При нагревании он претерпевает термическое разложение с выделением в газовую фазу аммиака и фтористого водорода, при попадании в конденсатор (комнатная температура) дающих NH_4F . Высокие температуры испарения фторидов алюминия, железа и кальция создают условия для глубокого разделения летучих (кремний) и нелетучих (алюминий, кальций, примесь железа и др.) фторидов, которые образуют шлам, концентрирующий золото и другие БМ.

Гексафтороалюминат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ является полуфабрикатом в производстве фторида алюминия, а гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ широко используют в производстве аморфного диоксида кремния высокой чистоты. Это будет способствовать максимально полному извлечению полезных компонентов из графитоносной руды Тургеневского месторождения и созданию малоотходной технологии переработки графитоносной золотосодержащей руды при действии гидрофторида аммония.

Флотационный камерный продукт смешивали с NH_4HF_2 в массовом соотношении 1 : 2.3 и нагревали до 450°C. При этом происходили: фторирование основных компонентов руды с образованием фтораммониевых солей различных элементов, термическое разложение фтораммониевых солей алюминия и железа, а также переход в газовую фазу фторида и гексафторосиликата аммония. В результате такой обработки золото концентрировалось в нелетучем остатке, масса которого составляла ~50% от массы исходной пробы.

Таким образом, “сухое” вскрытие графитоносной золотосодержащей руды гидрофторидом аммония обеспечивает повышение концентрации извлекаемого металла в 2 раза. Большее концентрирование золота может быть достигнуто комбинацией сухого вскрытия и гидрометаллургической переработки продукта. Такой прием позволяет перевести фториды алюминия и железа в растворимые фторометаллаты аммония и удалить их отмытием. В этом случае все золото после растворения пробы концентрируется в нерастворимом осадке.

Нелетучий осадок, полученный при 450°C, содержал, по данным рентгенофазового анализа, плохо растворимые фториды алюминия и железа — NH_4AlF_4 , AlF_3 и FeF_3 . Для их перевода в растворимую форму проводили повторное фторирование гидрофторидом аммония при 200°C, после чего образовавшиеся фтораммониевые соли Al и Fe выщелачивали водой. В результате проведенной обработки золото концентрировалось в нерастворимом осадке, который представлял собой вязкий продукт желтого цвета. Его масса составляла ~12% от массы исходного образца. Содержание Au в нерастворимом осадке достигало 21 г/т. Обработка полученного нерастворимого осадка плавиковой кислотой позволяет получить сыпучий продукт серого цвета, в котором видны отдельные фрагменты самородного золота размером 200–450 мкм.

Итак, впервые показана возможность извлечения полезных компонентов из графитовой руды и установлены особенности распределения золота в процессе предварительного обогатительного передела, а также на различных стадиях химической обработки графитоносных пород. Использование приемов гидрофторидной обработки при вскрытии золотосодержащих графитоносных пород позволяет не только концентрировать золото, но и выделять сопутствующие полезные компоненты. Это будет способствовать максимально полному извлечению полезных компонентов и созданию ресурсосберегающей технологии переработки твердого минерального сырья такого типа. Разработанные способы извлечения золота открывают пути для создания ресурсосберегающей технологической схемы утилизации высокоуглеродистого техногенного сырья.

Исследования выполнены при поддержке Президиума ДВО РАН и РФФИ (гранты 09-III-A-08-446, 15-ИН-09 и 09-05-12060, 09-05-98545).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Додин Д.А., Золоев К.К., Коротеев В.А., Чернышов Н.М. Углеродсодержащие формации — новый крупный источник платиновых металлов XXI века. М.: Геоинформмарк, 2007. 125 с.
2. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я. и др. // Геохимия. 1994. № 6. С. 814–820.
3. Бельский Н.К., Небольсина Л.А., Оксеноид К.Г. и др. // ЖАХ. 1997. Т. 52. № 2. С. 150–153.
4. Плюснина Л.П., Кузьмина Т.В., Авченко О.В. // Геохимия. 2004. № 8. С. 864–873.

5. Ханчук А.И., Лихойдов Г.Г., Митькин В.Н. и др. // ДАН. 2008. Т. 422. № 2. С. 239–243.
6. Ханчук А.И., Бердников Н.В., Черепанов А.А. и др. // ДАН. 2009. Т. 424. № 5. С. 762–775.
7. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П., Медведев Е.И. // Геохимия. 2010. № 2. С. 125–136.
8. Мельниченко Е.И., Моисеенко В.И., Сергиенко В.И. и др. Способ переработки золотосодержащего сырья. Пат. РФ 2120487. МКИ⁶ С22 В 11/00 // Бюл. Изобр. 1998. № 29. С. 364.
9. Меретуков М.А., Орлов А.М. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. М.: Металлургия, 1991. 415 с.
10. Раков Э.Г. Фториды аммония. Сер.: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т. 15. М.: ВИНТИ, 1988. 154 с.