

УДК 622. 342.1.012.364(571.6)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА И ПОПУТНЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОСТОКА РОССИИ

В. П. Молчанов¹, М. А. Медков², А. А. Юдаков², В. А. Авраменко², Ю. В. Прусс³

¹Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток
E-mail: Vpmol@mail.ru

²Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

³Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт ДВО РАН, г. Магадан

Рассмотрены проблемы, связанные с развитием минерально-сырьевой базы благородных металлов (БМ) Дальнего Востока России. Показано, что одним из альтернативных источников БМ являются техногенные россыпи (отходы старой золотодобычи). Продемонстрированы возможности комплексного освоения техногенных россыпей с извлечением полезных компонентов на основе методов пирогидрометаллургии и фторидного вскрытия сырья.

Ключевые слова: благородные металлы, техногенные месторождения, гидрометаллургия, пирометаллургия, выщелачивание, экстракция, углеродсодержащее сырье, бифторид аммония, экология.

Основопологающие принципы стратегии переработки техногенных отложений должны быть общими для всех осваиваемых объектов и отвечать требованиям рационального комплексного освоения недр. Параметры освоения определяются не только степенью использования научно-технических достижений в области технологий обогащения, но и геологическим изучением месторождений, в первую очередь выявлением специфики вещественного состава техногенного материала.

Техногенные отложения (отходы старой золотодобычи) расположены в достаточно населенных районах с развитой инфраструктурой. Известно, что разработка россыпных месторождений благородных металлов (БМ) обычно направлена на извлечение золота, минералов платиновой группы. При этом практически никогда не обращают внимания на наличие других полезных компонентов. Более того, от этих «лишних» минералов извлекаются в процессе обогащения, причем нередко достаточно затратными методами и с потерей до 10–20% основного компонента. Дело в том, что пески – продуктивный пласт россыпных месторождений, особенно в северных районах, обогащаются единственным методом: гравитационным, независимо от типов применяемого оборудования. При этом способе полезный компонент извлекается за счет его более высокой плотности по отношению к другим минералам россыпи. Но в рос-

сыпях золота присутствуют, и нередко в значительных концентрациях, иные полезные компоненты. Это минералы олова, вольфрама, циркония, тантала и ниобия. При практически всех способах гравитационного обогащения их тяжелые минералы попадают в концентрат обогатительного устройства (промывочного прибора, винтового сепаратора, дражных ковров, центробежного концентратора, отсадочной машины, концентрационного стола) вместе с золотом. Затем на шлихообогадительной фабрике начинается обогащение концентрата, как правило, теми же гравитационными методами для получения более или менее чистого золотого концентрата, пригодного для сдачи на аффинажный завод или прямой плавки в полевых условиях на сплав Доре. От минералов вольфрама нередко избавляются кислотным выщелачиванием, от остальных – частично гравитацией, частично отдувкой. В результате такого обогащения теряется не только 100% присутствующих в концентрате полезных попутных компонентов (а их содержание составляет от десятков до сотен г/м³), но и до 10–20% уже извлеченного из недр основного полезного ископаемого. На многих мелких предприятиях схема обогащения концентратов первичного обогащения еще более упрощена, что приводит к потерям золота до 30% и более.

Проиллюстрируем это на примере бывшего «золотого цеха СССР» – Магаданской области. Последние 10–15 лет добыча золота и других металлов, кроме платиноидов, из россыпей здесь неуклонно снижается. Что же касается извлечения комплекса попутных минералов, то ему серь-

езного внимания не уделялось практически никогда. Исключение составляли случаи, когда в россыпях золота содержания попутных полезных компонентов имели промышленные значения. В 1960 г. на оловянных россыпях прииска «Красноармейский» (Западная Чукотка) ВНИИ-1 Министерства цветной металлургии СССР попытался создать ЗИФ для извлечения золота из касситеритового концентрата. Несмотря на то что исследователи применили схему обогащения с амальгамацией, извлечение золота оказалось довольно низким. Исследования были прекращены из-за низкой эффективности и «грязного производства» (ртуть). Независимо от того, какие попутные полезные компоненты сопровождают золото в россыпи, их выделение из коллективного концентрата является сложной технологической задачей. Следует иметь в виду, что, кроме заведомо полезных минералов тяжелой фракции, в концентрате присутствуют и другие примеси, дополнительно осложняющие процесс. Сюда относятся в первую очередь сульфиды, сульфоарсениды и арсениды железа – пирит, арсенопирит и леллингит (далее эти минералы объединены под названием «сульфиды»). При высоких концентрациях и они могут считаться полезными компонентами, так как содержание золота в них достигает 100 г/т. Но при применении ныне практически повсеместно в разработке россыпей шлюзовых приборов значительная часть (не менее 30–40%) иных полезных компонентов теряется в отвальном комплексе (Прусс, 2009).

Все предложенные ранее технологические подходы для отделения золота от касситерита, циркона, минералов тантала, ниобия, вольфрама включают процессы, либо вредные для здоровья людей и окружающей среды (амальгамация, цианирование), либо сложно реализуемые в полевых условиях добывающего предприятия (флотация и пенная сепарация). Таким образом, при разработке теоретически безотходной технологии обогащения россыпей необходимо коренное изменение этой технологии в целом, а не только обогащения концентратов.

Комплексному освоению техногенных россыпей может помочь малоотходная технология извлечения полезных компонентов с использованием методов пирогидрометаллургии и фторидного вскрытия (Молчанов и др., 2009). В качестве базовых объектов исследований избраны техногенные и прибрежно-морские россыпи южной части Приморского края. Предметом исследования явился шлиховой материал магнитной и неэлектромагнитной фракции гравитационных концентратов, концентрирующих основную массу соответственно золота, титаномагнетита, циркона и металлической ртути, ранее применяемой при извлечении БМ. В процессе переработки титаномагнетитового концентрата использовались приемы

порошковой металлургии (Молчанов и др., 2007), а БМ и циркониевый концентрат извлекали, используя гидрометаллургические схемы (Молчанов и др., 2004) и фторидный передел (Медков, Молчанов, 2007).

Особое внимание при этом уделялось методам гидрометаллургии, основанным 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 предлагается использовать тиокарбамидные растворы (Молчанов и др., 2004).

Для получения металлической фазы титаномагнетитовый концентрат подвергается восстановительному обжигу в водороде. Восстановление титанового компонента водородом можно представить элементарными превращениями: $\text{Fe}_2\text{TiO}_4 \rightarrow \text{FeTiO}_3 + \text{Fe}_M \rightarrow \text{Fe}_M + \text{TiO}_2$. 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°C порошок не спекается, и после 3 ч реакции удается получить полностью металлизированное железо. Из полученного порошка путем холодного прессования при удельном давлении 7 т/см² и спекании в вакууме при температуре 1150°C изготавливали 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.

В качестве экстрагентов были использованы трибутилфосфат (ТБФ), дифенилтиомочевина (ДФТМ) и их смесь. Установлено, что образующиеся в процессе выщелачивания тиокарбамидные комплексы золота практически не экстрагируются индивидуальными экстрагентами и слабо экстрагируются смесью ДФТМ с ТБФ. 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.

Отметим, что при наличии в растворах выщелачивания ртути она почти полностью переходит в органическую фазу. Поэтому предпринята попытка выделить все металлы 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 подвергали окислительной плавке.

В целом технологическая схема извлечения БМ представлена на рис. 1.

При использовании растворов в обороте извлечение БМ из концентратов должно составить не менее 89–90%. Следов ртути в кеке после выщелачивания не обнаружено.

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 (Способ..., 1995), который 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 осуществляется возгонка тетрафторида циркония, из которого методом пиролизиса 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 и энергос затратами, и 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 (Медков и др., 1993) был 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 (Kobayashi, 1988; Robinson, 1986).

Другими перспективными техногенными источниками БМ являются вскрышные породы угольных пластов. Так, на юге Дальнего Востока расположено несколько крупных месторождений углей (Павловское, Лучегорское, Лузановское и др.), во вскрышных породах и фундаментах угленосных отложений которых отмечаются аномально высокие содержания не только благородных металлов (золота, платины, палладия), но и других рудогенных элементов (например, молибдена, никеля, кобальта). Учитывая тот факт, что

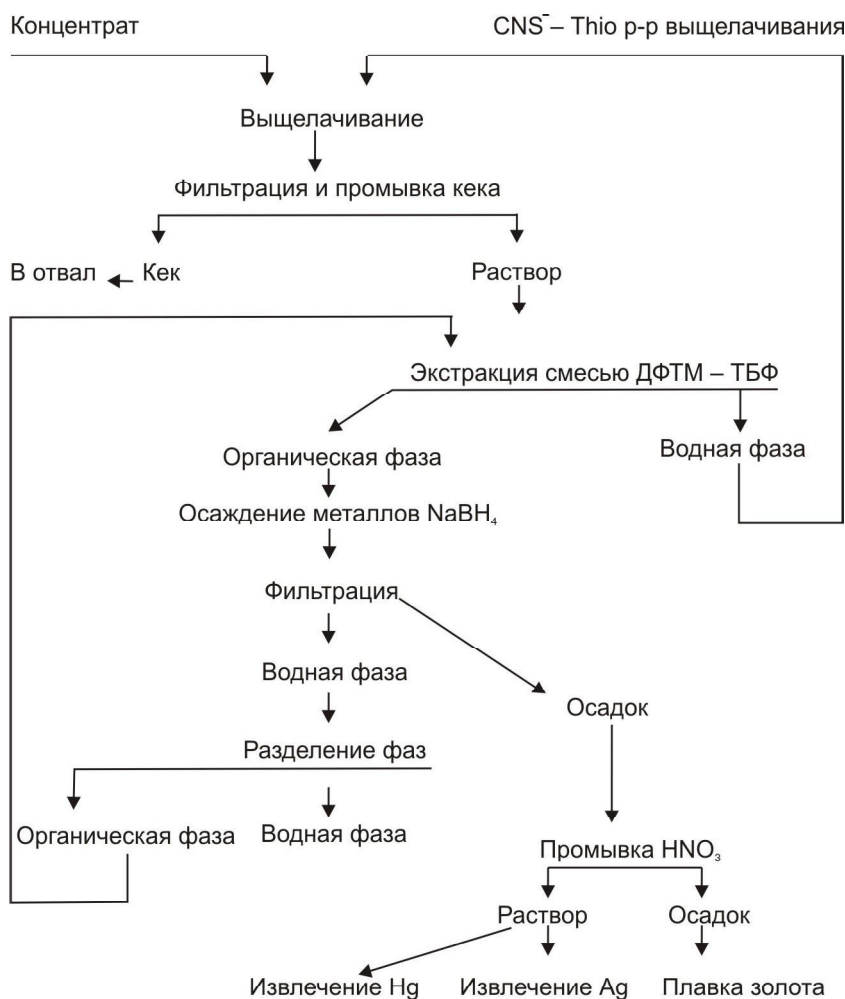


Рис. 1. Гидрометаллургическая схема извлечения БМ из техногенного материала

Fig. 1. The flow chart of hydrometallurgical extraction of noble metals from technogenic rock

только на одном из них, Павловском месторождении, годовой объем вскрышных работ составляет 18 млн м³, можно представить, сколько сотен миллионов кубических метров вскрышных пород скопилось в отвалах за многие годы эксплуатации этих объектов. Кроме того, аномально высокие концентрации БМ, а также Mo, Ni, Co, Zn, Cu, Pb и S фиксируются в углях этих месторождений. При их сжигании БМ переходят в золотвалы, которые наряду с вскрышными породами могут быть объектами вторичной переработки.

Как отмечалось, для извлечения БМ из минерального сырья после обогатительного передела в настоящее время используют высокотоксичные цианидные растворы. При наличии в сырье углерода возникают дополнительные проблемы использования цианидных растворов для выщелачивания золота, что обусловлено сорбционными свойствами углеродистого вещества (Меретуков, Орлов, 1991).

В связи с возросшими требованиями к охране окружающей среды и повсеместным использованием цианидного метода для извлечения БМ перспективно применение нецианистых растворителей. В качестве заменителей цианистых растворителей рассмотрены возможности использования для выщелачивания золотосодержащего сырья тиокарбамидные и ферроцианидных растворов. Проведенные исследования показали, что кислые тиокарбамидные растворы эффективно извлекают золото даже из сырья с высоким содержанием углерода (Белобелецкая и др., 2008; Ханчук и др., 2008а, б).

Проводятся исследования по выщелачиванию золота из техногенного сырья с использованием щелочных ферроцианидных растворов. Преимущество использования ферроцианидов, по сравне-

нию с повсеместно используемыми растворами цианида натрия, заключается, прежде всего, в нетоксичности предлагаемого реагента и, следовательно, в уменьшении экологической нагрузки на окружающую среду. Как установлено, из растворов выщелачивания золота наиболее целесообразно извлекать электроосаждением на волокнистые углеродные катоды. При этом удастся регенерировать часть ферроцианида калия, что снижает его удельный расход и удешевляет процесс. Исследования в этом направлении продолжаются.

Не менее интересным и перспективным объектом золотодобычи являются низкокалорийные угли и торфы. Многочисленные сообщения об аномальных содержаниях золота в низкокалорийных углях и торфах, в том числе бурых углей юга Дальнего Востока России, позволяют рассматривать углеродсодержащие породы в качестве перспективного сырья для промышленного извлечения золота. Вместе с тем традиционные методы извлечения золота малоприменимы для углеродсодержащего сырья, а использование предварительного окисления органического вещества сопряжено с большими затратами и приводит к потере ценного продукта – гуминовых веществ, содержание которых в бурых углях может достигать 70–80%, а стоимость составляет около 1000 долл. США за 1 т. Очевидно, что рентабельные методы переработки углеродсодержащего золотосодержащего сырья позволяют наряду с извлечением золота сохранять и использовать органическую часть.

В основе предлагаемого альтернативного метода извлечения золота из бурых углей лежит возможность перевода золота, связанного с органическим веществом, в щелочные экстракты с последующим селективным выделением обогащенных золотом фракций для получения концентрата и использованием основной части (до 90%) экстрагированных гуминовых веществ в качестве продукта сельскохозяйственного назначения. На примере бурых углей Ушумунского, Бикинского, Чернышевского, Павловского и Шкотовского месторождений мы показали, что от 30 до 95% золота может быть переведено в щелочные экстракты гуминовых веществ, при этом наиболее вероятно нахождение золота в элементном состоянии в нанодисперсной форме (рис. 2). Исследования коллоидной стабильности щелочных экстрактов в диапазоне pH 3–6 подтвердили возможность селективного извлечения обогащенных золотом фракций с эффективностью 50–8% при pH 4–5,5 (см. рис. 2). Учитывая, что количество соосаждаемого при этом органического вещества не превышает 10%, можно говорить о перспективности применения такого подхода для дальнейшего развития технологий переработки золотосодержащего органического сырья.

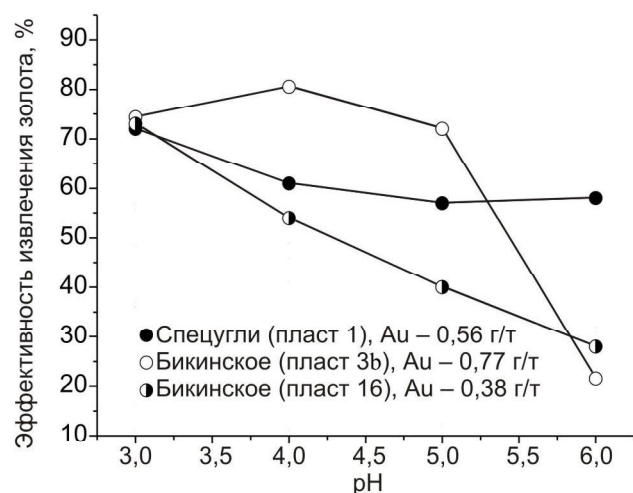


Рис. 2. Эффективность извлечения золота центрифугированием щелочных экстрактов бурых углей (g = 100)

Fig. 2. The efficiency of gold extraction by centrifuging brown coal alkali extracts (g = 100)

Предложенные авторами физико-химические возможности извлечения золота из техногенных отложений территории Дальневосточного федерального округа позволяют расширить перспективы региона по укреплению минерально-сырьевой базы благородных металлов для дальнейшего повышения объемов их добычи с использованием новых ресурсосберегающих принципов без нанесения существенного урона экологической обстановке.

ЛИТЕРАТУРА

- Белобелецкая М. В., Медков М. А., Молчанов В. П. и др. Электрохимическое извлечение золота из тиокарбамидных и тиокарбамидно-тиоцианатных растворов выщелачивания на углеродные волокнистые катоды // Хим. технология. – 2008. – Т. 9, № 7. – С. 311–314.
- Медков М. А., Молчанов В. П. Комплексная переработка техногенных и шельфовых россыпей юга Дальнего Востока // Проблемы геологической и минерагенической корреляции в сопредельных территориях России, Китая и Монголии. – Чита : Изд-во ЗабГГПУ, 2007. – С. 193–194.
- Медков М. А., Стеблевская Н. И., Железнов В. В. и др. Экстракция фторокомплексов циркония, графита и железа из сульфатных фторидных растворов // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 9. – С. 71–79.
- Меретуков М. А., Орлов А. М. Металлургия благородных металлов. Зарубежный опыт. – М. : Металлургия, 1991. – 415 с.
- Молчанов В. П., Медведев Е. И., Медков М. А. и др. Малоотходная технология извлечения полезных компонентов из техногенных россыпей // Горный информ.-аналит. бюл. – 2009. – № 4. – С. 189–196.
- Молчанов В. П., Медков М. А., Хомич В. Г. и др. Исследования техногенных россыпей Приморья как источника доизвлечения благородных металлов // Геохимия. – 2004. – № 6. – С. 684–688.
- Молчанов В. П., Медков М. А., Юдаков А. А. и др. Возможности методов пирогидрометаллургии 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.
- Прусс Ю. В. Новые технологии россыпедобычи в условиях Крайнего Севера // Глобус : геология и бизнес. – Красноярск, 2009. – № 1.
- Способ переработки циркониевого концентрата / Е. И. Мельниченко, Д. Г. Эпов, П. С. Гордиенко, Э. Л. Школьник, Л. В. Нагорский, И. А. Козленко, В. М. Бузник : патент РФ № 2048559. Опубл. 20.11.1995.
- Ханчук А. И., Медков М. А., Плюснина Л. П., Молчанов В. П. Новый способ концентрирования и извлечения золота из графитовых руд Тургеньевского месторождения, Приморье // ДАН. – 2008а. – Т. 423, № 1. – С. 110–113.
- Ханчук А. И., Молчанов В. П., Стеблевская Н. И. и др. Возможности методов пирогидрометаллургии для извлечения наночастиц золота из графитоносных пород // Тр. Первой междунар. науч. конф. «Наноструктурные материалы-2008», Белоруссия. – Минск : Белорус. наука, 2008б. – С. 164–165.
- Kobayashi M. Purification of raw materials for fluoride glass fibers by solvent extraction : Material Sciens Forum. – 1988. – Vol. 32–33. – P. 75–80.
- Robinson M. Processing and purification techniques of heavy metal fluoride glass (HMFG) // J. cryst. Growth. – 1986. – Vol. 75, No. 1. – P. 184–194.

Поступила в редакцию 11.11.2010 г.

PHYSICOCHEMICAL ASPECTS OF EXTRACTING GOLD AND ASSOCIATED COMPONENTS FROM RE-MINED DEPOSITS OVER EASTERN RUSSIA

V. P. Molchanov, M. A. Medkov, A. A. Yudakov, V. A. Avramenko, Yu. V. Pruss

Problems of further development of noble metals resources in the Russian Far East are discussed. One of the alternatives can be re-mining technogenic gold placers (post-mined dumps). An integrated development of technogenic placers underlain by pyrohydro metallurgy and fluoride-based methods is shown to be advantageous.

Key words: noble metals, technogenic placers, hydrometallurgy, pyrometallurgy, leaching, extraction, carbonaceous rocks, ammonium bifluoride, ecology.