

На правах рукописи

ИВАННИКОВ Сергей Игоревич

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ, КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И НЕЙТРОННО-
АКТИВАЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К
ТЕХНОГЕННЫМ ОБЪЕКТАМ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО РЕГИОНА**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель: член-корр. РАН, доктор химических наук
Авраменко Валентин АЛЕКСАНДРОВИЧ
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии ДВО РАН
зав. отдела сорбционных технологий

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Гордиенко Павел СЕРГЕЕВИЧ
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии ДВО РАН
зав. лабораторией защитных покрытий и морской
коррозии

член-корр. РАН, доктор технических наук, профессор
Николаев Анатолий ИВАНОВИЧ
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт химии и технологии редких элементов и
минерального сырья имени И.В. Тананаева (ИХТРЭМС
КНЦ РАН)
зав. лабораторией химии и технологии сырья тугоплавких
редких элементов ИХТРЭМС КНЦ РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки «Институт горного дела Дальневосточного
отделения Российской академии наук» (ИГД ДВО РАН)

Защита состоится ____ _____ 2013 г. в ____ часов на заседании диссертационного
совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: 690022, г. Владивосток,
проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН

Автореферат разослан ____ _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.

Бровкина О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В связи с сокращением количества богатых россыпных месторождений, содержащих крупное самородное золото, как в России, так и за рубежом неуклонно растёт интерес к тонкому золоту. Данные фракции золота являются весьма перспективными источниками металла, учитывая то, что на частицы крупностью порядка 0,9–0,001 мм приходится до 75 % всех запасов золота. Значительная часть такого сырья содержится в старых техногенных объектах золотодобычи (хвосты обогащения, илоотстойники, частично породы вскрыши, горнотехнические сооружения, барьерные и заградительные целики и др.).

При работе с сырьём такого рода сталкиваются с проблемами, связанными с малой эффективностью гравитационных технологий при извлечении тонкого золота и упорностью к цианированию значительной части минералов, встречающихся в техногенных объектах. Следует отметить, что использование традиционных токсичных реагентов для извлечения золота представляет собой серьёзную угрозу для окружающей среды, в то время как разработка экологически приемлемых методов помогает решить и экономические проблемы регионов, где расположены техногенные объекты золотодобычи.

Несомненные трудности имеются и при определении содержания тонкого золота, поскольку микрочастицы металла зачастую плотно ассоциированы с минералами в природном и техногенном сырье различного минерального состава, и классические методы анализа золота, предполагающие кислотное или пробирное разложение пробы, могут приводить к систематической погрешности за счёт неполного извлечения металла.

В связи с этим разработка новых комплексных подходов к анализу и извлечению тонкого золота в техногенных объектах золотодобычи является на сегодняшний день актуальной задачей.

Данная работа выполнялась в соответствии с программой № 23 «Научные основы инновационных энергоресурсосберегающих экологически безопасных технологий оценки и освоения природных и техногенных ресурсов» из перечня программ фундаментальных исследований Президиума РАН.

Цель работы – исследование эффективности и оптимизация схем извлечения тонкодисперсного золота методами аммиачно-тиосульфатного и тиокарбамидного выщелачивания, а также гидродифторидного вскрытия применительно к техногенным объектам Дальневосточного региона и усовершенствование методики нейтронно-активационного анализа для контроля содержания тонкодисперсного золота на всех этапах его извлечения, в том числе в присутствии сильно активируемых элементов.

Основные задачи исследований:

- анализ факторов, влияющих на эффективность аммиачно-тиосульфатного выщелачивания золота из техногенных месторождений Дальнего Востока;
- анализ факторов, влияющих на эффективность тиокарбамидного выщелачивания золота из техногенных месторождений Дальнего Востока;

- исследование эффективности применения процессов фторирования техногенного сырья гидрофторидом аммония для концентрирования золота;
- изучение влияния различного матричного состава пробы на результаты нейтронно-активационного анализа (НАА) золота;
- исследование влияния сильно активируемых элементов, содержащихся в пробах с техногенных объектов, на результаты НАА золота и разработка методики удаления мешающих примесей за счёт предварительного вскрытия матрицы без потерь определяемого металла.

На защиту выносятся

Результаты исследования эффективности применения методов аммиачно-тиосульфатного и тиокарбамидного выщелачивания и гидрофторидного вскрытия для извлечения золота из техногенных источников Дальневосточного региона.

Закономерности в распределении нейтронных потоков при НАА определении золота в различных геологических матрицах. Метод введения поправок на поглощение тепловых нейтронов матричными элементами пробы.

Результаты применения метода фторирования пробы гидрофторидом аммония для предварительного вскрытия матрицы пробы и исследования по снижению порога определения золота методом НАА.

Научная новизна работы

- Впервые показана возможность применения схемы аммиачно-тиосульфатного выщелачивания для извлечения золота из ряда техногенных объектов золотодобычи Дальневосточного региона. Подобранны оптимальные условия выщелачивания и дальнейшего концентрирования золота. Установлено снижение эффективности данного метода в два раза и более в пробах, содержащих макроколичества железа и титана.

- Впервые показана возможность применения схемы тиокарбамидного выщелачивания для извлечения золота из ряда техногенных объектов золотодобычи Дальневосточного региона различного минерального состава. Подобранны оптимальные условия выщелачивания и дальнейшего концентрирования золота.

- Показано, что присутствующие в техногенных отходах элементы, осложняющие процесс извлечения золота в конечный продукт при гравитационном и флотационном обогащении, после фторирования гидрофторидом аммония могут быть удалены, что позволяет сконцентрировать золото более чем в 200 раз.

- Установлено снижение образования ^{198}Au при облучении золотосодержащих техногенных проб нейтронами от ампульного источника ^{252}Cf за счёт поглощения тепловых нейтронов макроколичествами железа и титана, содержащимися в пробе, что приводит к систематической ошибке нейтронно-активационного определения золота величиной до 10 %. Разработан метод введения поправок на поглощение нейтронов, позволяющий исключить систематические погрешности определения золота в техногенных объектах различного типа.

- Впервые предложено применение предварительной обработки пробы гидрофторидом аммония до начала нейтронно-активационного определения золота,

что позволяет удалить из пробы мышьяк, мешающий анализу без потерь золота, и снизить порог определения золота до 4 раз.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и результатов, полученных в диссертационной работе, основываются на использовании большого объема экспериментальных данных, их статистической обработке, применении независимых методов анализа содержания золота и проверке лабораторных результатов извлечения золота с помощью испытаний в укрупненном масштабе.

Практическая ценность работы. Оптимизированные схемы тиокарбамидного и аммиачно-тиосульфатного выщелачивания могут быть применены для эффективного извлечения золота из широкого класса техногенных объектов золотодобычи Дальневосточного региона. Полученные результаты по фторированию проб гидродифторидом аммония могут применяться как при концентрировании золота из техногенных проб различного минерального состава, так и для увеличения точности нейтронно-активационного анализа содержания золота. Полученные закономерности в распределении нейтронных потоков при облучении проб различного минерального состава позволят избежать систематических ошибок анализа за счёт введения поправок на элементный состав пробы.

Личный вклад автора заключался в анализе литературных данных, отработке методик измерений и получении экспериментальных данных, их обработке и обсуждении, участии в подготовке публикаций и докладов на конференциях. Экспериментальные исследования по фторированию проб гидродифторидом аммония проводились совместно с *с.н.с. к.х.н.* Д.Г. Эповым и *н.с. к.х.н.* Г.Ф. Крысенко. Работы по тиокарбамидному и аммиачно-тиосульфатному выщелачиванию проводились совместно с: *заведующим лабораторией переработки минерального сырья д.х.н.* М.А. Медковым, *заведующей лабораторией сорбционных процессов д.х.н.* С.Ю. Братской, *заместителем директора д.т.н.* А.А. Юдаковым В анализе данных, обсуждении результатов и подготовке публикаций принимал участие *с.н.с. д.т.н.* В.В. Железнов.

Автор выражает признательность научному руководителю *д.х.н., чл.-корр. РАН* В.А. Авраменко, а также *д.т.н.* В.В. Железнову, *д.х.н.* М.А. Медкову, *д.х.н.* С.Ю. Братской, *д.т.н.* А.А. Юдакову, *к.х.н.* Д.Г. Эпову, *к.х.н.* Г.Ф. Крысенко и Е.И. Шамраю за помощь в выполнении работы.

Апробация работы.

Основные результаты работы и ее отдельные положения докладывались на 19-й Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Новосибирск, 2010); IV Всероссийской конференции «Проблемы комплексного освоения георесурсов» (Хабаровск, 2011); II Международном горно-геологическом форуме "Золото северного обрамления Пацифика" (Магадан, 2011); V научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2011); X Всероссийской научно-технической интернет-конференции «Приоритетные направления развития науки и технологий» (Тула, 2011).

Публикации: По материалам диссертации опубликовано 15 работ, из них 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК («Геохимия», «Химическая технология»), и 1 статья в журнале «Вестник Отделения наук о Земле РАН», 8 материалов в сборниках конференций.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 138 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, общих выводов и списка цитированной литературы из 156 наименований, содержит 31 рисунок и 19 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна.

В первой главе проведён анализ научно-технической литературы по эффективности применения различных методов для определения содержания тонкого золота в техногенных объектах золотодобычи. Обоснована эффективность методов, используемых для концентрирования и извлечения золота, применительно к тонкому золоту, отмечены преимущества и недостатки различных методов при решении данной задачи.

По результатам проведённого обзора литературных данных установлено, что большая часть используемых на сегодняшний день методов определения и извлечения золота малоэффективна при работе с тонким золотом в техногенных объектах. Так, гравитационные методы извлечения золота имеют ограничения при работе с тонкими фракциями золота, а широко используемый метод цианистого выщелачивания не обладает универсальностью и наносит вред окружающей среде.

Для объектов, в которых присутствует тонкодисперсное золото, следует искать альтернативные подходы к его извлечению. Для пород, упорных к цианированию, перспективно применение аммиачно-тиосульфатного и тиокарбамидного выщелачивания.

Для определения содержания тонкого золота в техногенных объектах наиболее подходящим методом является нейтронно-активационный анализ, который лишён систематических погрешностей, свойственных методам, предполагающим химическое разложение образца, и позволяет работать с большими навесками породы, обеспечивая высокую представительность анализа.

Во второй главе приведены характеристики техногенных золотосодержащих образцов, на которых проводились работы по определению и извлечению тонкого золота (рисунок 1, таблица 1).

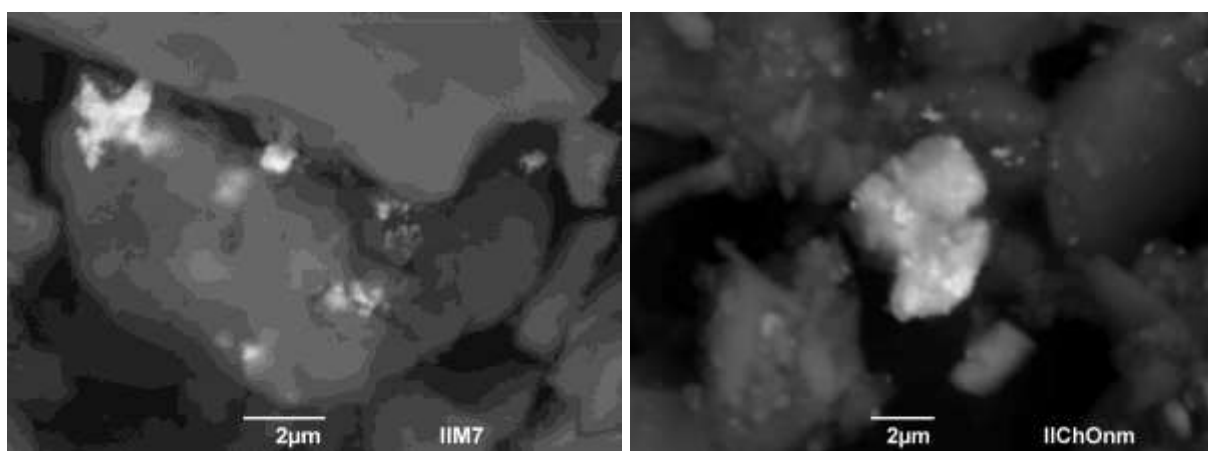


Рисунок 1 – Ультратонкие частицы самородного золота в ассоциации с алюмосиликатными минералами из илов водоёма отстойника экспериментальной лаборатории АмурКНИИ «Чалганы»

Таблица 1 – Техногенные золотосодержащие объекты Дальневосточного региона

Источник	Тип матрицы (основные компоненты)	Содержание золота, г/т
Илы водоёма отстойника экспериментальной лаборатории АмурКНИИ «Чалганы», Амурская область	Магнетит, ильменит, гематит, металлический скраб	15–120
Вскрышная порода Павловского разреза, Приморский край	Кварц, мусковит и другие алюмосиликаты, циркон	0.1–1.5
Илоотстойники с реки Правая Рудневка Криченского рудно-россыпного узла, Приморский край	Магнетит, гематит, ильменит, кварц	40
Техногенные отходы ШОУ на россыпи «Фадеевская», Приморский край	Ильменит, гематит, кварц, окись олова, мусковит	15–40
Отходы старой золотодобычи в бассейнах рек Оротукан и Колыма, Магаданская область	Алюмосиликаты, магнетит, ильменит, гематит, кварц,	1,5–25
Хвосты ШОУ старательной артерии «Нагима», Хабаровский край	Алюмосиликаты	1–13
Техногенные отходы ШОУ ОАО «Прииск Соловьёвский», Хабаровский край	Алюмосиликаты	5–130

В этой главе описаны методы и оборудование, применявшиеся для определения содержания золота, фазового и элементного состава проб: рентгено-флуоресцентный анализ; атомно-абсорбционный анализ; рентгенофазовый анализ; рентгеноспектральный микроанализ; инструментальный нейтронно-активационный анализ с калифорниевым источником нейтронов на установке, разработанной в Институте химии ДВО РАН (рисунк 2).

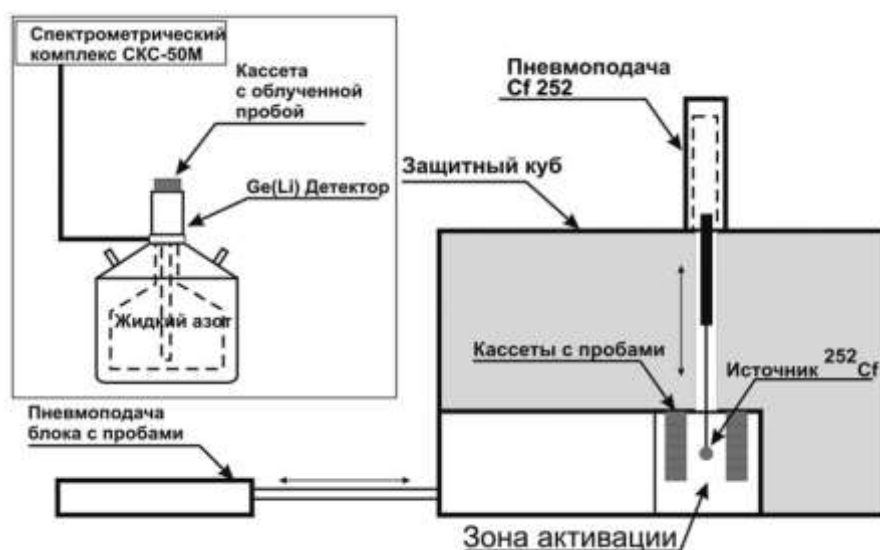


Рисунок 2 – Установка инструментального нейтронно-активационного анализа с ^{252}Cf

Также описаны эксперименты по выщелачиванию золота из техногенных объектов и гидродифторидному вскрытию проб.

Третья глава посвящена экспериментальным исследованиям влияния различных факторов, способных вызывать систематические погрешности и снижать точность нейтронно-активационного анализа тонкого золота в техногенных объектах золотодобычи.

Были рассмотрены следующие возможные источники систематических погрешностей нейтронно-активационного определения золота с использованием ампульного источника нейтронов на основе ^{252}Cf при внесении в зону формирования нейтронного поля большого количества (порядка 5 кг) сильно отличающихся по своему элементному составу проб:

1) искажение результатов нейтронно-активационного определения золота за счёт активного рассеяния потока нейтронов от ^{252}Cf на «лёгких» элементах, находящихся в пробе (на примере углерода);

2) занижение результатов нейтронно-активационного определения золота за счёт поглощения потока нейтронов от ^{252}Cf на «тяжёлых» элементах (на примере титана и железа).

Для исследования влияния минерального состава пробы на результаты нейтронно-активационного анализа (НАА) использовали матрицы четырех типов: силикатную, углеродсодержащую, железосодержащую и титаномагнетитовую. Элементный состав исследованных матриц приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Элементный состав матриц по данным РФА

Тип матрицы	Fe, %	Ti, %	Al, %	Mn, %	Si, %	Ca, %	C, %	O, %
Силикатная	0.43	0.13	6.76	0.02	33.5	2.20	2.11	47.2
Углеродсодержащая	1.00	0.01	11.0	0.02	18.4	2.22	28.1	34.3
Железосодержащая	31.2	3.43	–	1.52	0.71	5.12	–	53.7
Титаномагнетитовая	45.3	4.34	1.86	0.55	2.35	0.60	–	43.6

Исследования нейтронных потоков проводились с помощью активационных детекторов в виде золотой фольги, которые размещались внутри кассет, заполненных исследуемой породой. Для разделения потока тепловых и резонансных нейтронов использовали метод кадмиевой разности.

Полученные результаты измерений пространственного распределения потоков нейтронов от ^{252}Cf в различных матрицах приведены на рисунках 3 и 4.

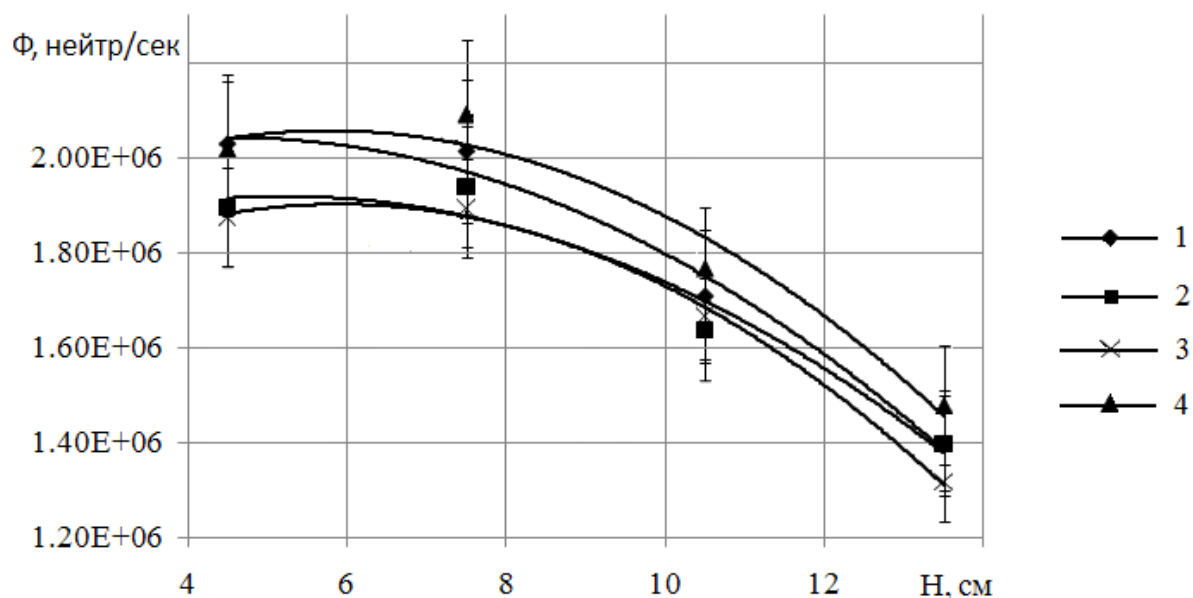


Рисунок 3 – Пространственное распределение потока резонансных нейтронов в различных матрицах: 1 – силикатной, 2 – углеродсодержащей, 3 – железосодержащей, 4 – титаномагнетитовой

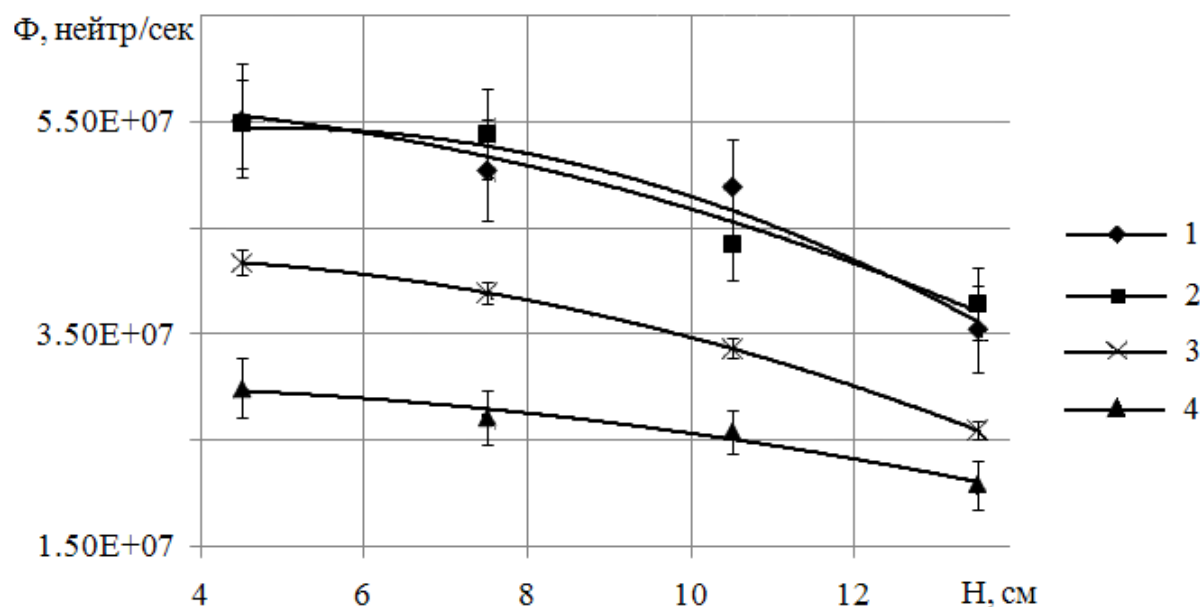


Рисунок 4 – Пространственное распределение потоков тепловых нейтронов в различных матрицах: 1 – силикатной, 2 – углеродсодержащей, 3 – титаномагнетитовой, 4 – железосодержащей

Из рисунка 3 видно, что, несмотря на значительное количество вносимого в зону активации вещества, значение потока резонансных нейтронов не зависит от типа матрицы, следовательно, при активации золота на резонансных нейтронах изменение типа облучаемой породы не сказывается на конечных результатах определения золота.

Из рисунка 4 с учетом статистической ошибки измерений видно, что поток тепловых нейтронов не изменяется при смене силикатной матрицы на

углеродсодержащую. При переходе от силикатной матрицы к железосодержащей и титаномагнетитовой наблюдается резкое снижение потока тепловых нейтронов.

Проведённые исследования показали:

1) отсутствие заметного влияния эффекта рассеяния тепловых и резонансных нейтронов на результаты определения золота как в «лёгких» (силикатной и углеродсодержащей), так и в «тяжёлых» (титаномагнетитовой и железосодержащей) матрицах;

2) снижение потока тепловых нейтронов в центре кювет с «тяжёлой» породой до 50 % (по сравнению с силикатной пробой) за счёт активного поглощения тепловых нейтронов железом и титаном, что может приводить к систематической ошибке нейтронно-активационного определения золота в объёмной пробе величиной до 10 %.

Была установлена зависимость между усреднённым сечением поглощения нейтронов матричными элементами пробы и величиной потока тепловых нейтронов:

$$\Phi_{\text{тепл}} = -1,11 \cdot 10^7 \cdot \sum_{\text{эл}=1}^n (\sigma_{\text{эл}} \cdot C_{\text{эл}}) + 4,71 \cdot 10^7, \quad (1)$$

где $\Phi_{\text{тепл}}$ – поток тепловых нейтронов в центре кюветы с породой; $\sigma_{\text{эл}}$ – сечение поглощения тепловых нейтронов элементом, барн; $C_{\text{эл}}$ – процентное содержание элемента в пробе, определённое по данным РФА. На основании этой зависимости предложено ввести поправочный коэффициент, учитывающий поглощение тепловых

нейтронов элементами пробы: $K_{\text{погл}} = \frac{0,10}{1,44} \cdot \sum_{\text{эл}=1}^n (\sigma_{\text{эл}} \cdot C_{\text{эл}}) = 0,069 \cdot \sum_{\text{эл}=1}^n (\sigma_{\text{эл}} \cdot C_{\text{эл}}).$ (2)

Содержание золота в пробе с учётом поправочного коэффициента на поглощение нейтронов элементами пробы будет определяться по формуле: $C_{\text{Au}} = \frac{C_{\text{опр}}}{(1 - K_{\text{погл}})},$ (3)

где C_{Au} – реальное содержание золота в пробе, $C_{\text{опр}}$ – содержание золота, определенное с помощью НАА, без учёта поглощения, $K_{\text{погл}}$ – поправочный коэффициент на поглощение нейтронов матричными элементами пробы.

Таким образом, систематическая погрешность при определении золота в титаномагнетитовой и железосодержащей матрицах устраняется введением поправки на поглощение нейтронов.

На порог определения золота методом НАА может влиять ряд сопутствующих золоту элементов. Для снижения порога определения золота была поставлена задача нахождения способа извлечения из пробы мешающих примесей без потерь золота.

Для удаления мышьяка и других затрудняющих анализ элементов был использован метод вскрытия пробы гидродифторидом аммония. При вскрытии минерального сырья гидродифторидом аммония образуются очень удобные для переработки растворимые фтораммониевые комплексы, проявляющие селективную склонность к сублимации и термической диссоциации до нелетучих фторидов, что гарантирует глубокое разделение компонентов.

Фторирование силикатной основы было проведено при массовом соотношении компонентов образца $\text{NH}_4\text{HF}_2 = 1: 2,3$ и температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Для более жестких условий проведения опыта образец нагревали ступенчато до $330, 400, 530$ и $750\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 9 ч. Поскольку температура возгонки $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ составляет $319\text{ }^\circ\text{C}$, то ступенчатое нагревание позволило перевести его в газовую фазу. Определение содержания золота показало, что в результате такой обработки золото в возгоне отсутствует. Проведенные измерения методом НАА показали 100 % сохранение золота в нерастворимом осадке.

В таблице 3 представлены результаты ступенчатой обработки арсенопиритовой пробы. Как можно заметить, фторирование позволило снизить содержание мышьяка в 16 раз, данные приведены по результатам параллельных измерений двумя методами: РФА и НАА до начала химической обработки пробы, после фторирования и после ступенчатого нагрева пробы.

Таблица 3 – Изменение содержание As при химическом разложении пробы

Проба	Условия обработки	C_{As} (РФА), %	C_{As} (НАА), %
МПП-98/1	Исходная проба	3.04	3.01
МПП-98/1-1	Проба после фторирования гидроdifторидом аммония	0.82	0.58
МПП-98/1-2	Проба после фторирования и нагрева до $750\text{ }^\circ\text{C}$	---	0.19

Уменьшение содержания мышьяка позволило снизить порог определения золота более чем в 4 раза. Снижение порога определения золота связано со снижением наведённой гамма-активности пробы за счёт удаления мышьяка и других сопутствующих элементов.

Аналогично золотосодержащий образец ($C_{\text{Au}} \approx 1\text{ г/т}$), в котором присутствовал мышьяк в форме арсенопирита, подвергли вскрытию гидроdifторидом аммония. Изменение спектра, полученного на сцинтилляционном детекторе, при снижении концентрации мышьяка в 20 раз представлено на рисунке 5. При высоком содержании мышьяка ($C_{\text{As}} = 0.1\text{ }%$) пик золота не поддаётся количественной обработке на фоне комптоновского распределения от пика мышьяка, однако после вскрытия пробы гидроdifторидом аммония и последующего ступенчатого нагрева до $750\text{ }^\circ\text{C}$ содержание мышьяка в пробе уменьшилось до $C_{\text{As}} = 0.02\text{ }%$, пик золота стал отчетливо виден, порог определения при этом составил 0.12 мг (для пробы объёмом 50 мл), что позволило количественно обработать пик.

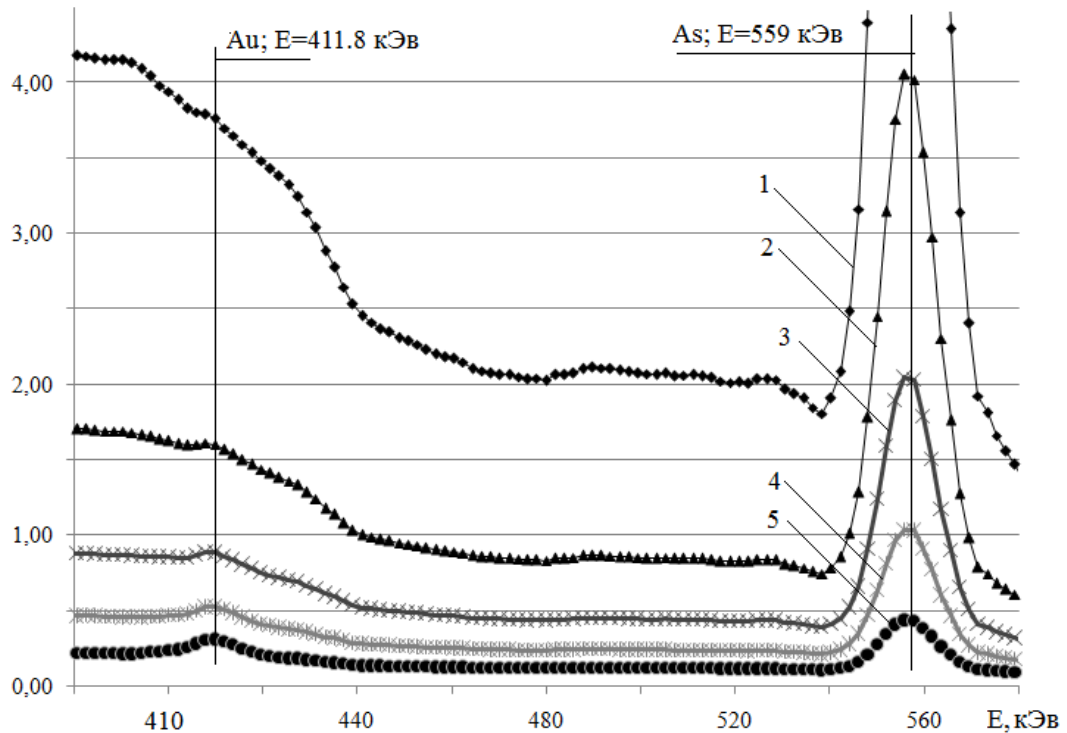


Рисунок 5 – Сравнительные спектры золотосодержащих проб ($C_{Au} = 1$ г/т; $m_{Au} \approx 0,1$ мг), полученные на сцинтилляционном детекторе Na(I), при разных содержаниях мышьяка: 1 – 0.1 %; 2 – 0.05 %; 3 – 0.02 %; 4 – 0.01 %; 5 – 0.005 %

Проведённые исследования показали:

- значительное снижение точности определения золота методом НАА при наличии в пробе макроколичеств таких элементов, как As и др.;
- возможность удаления из пробы элементов, мешающих нейтронно-активационному анализу при фторировании пробы гидродифторидом аммония;
- отсутствие потерь золота при вскрытии пробы гидродифторидом аммония;
- возможность существенного снижения порога определения золота методом НАА при предварительном сбросе элементной матрицы за счёт гидродифторидной обработки пробы.

Четвёртая глава посвящена проблемам извлечения тонкого золота из техногенных объектов золотодобычи Дальнего Востока России.

Поскольку для извлечения тонкого золота гравитационные и механические методы малоэффективны, а наиболее распространённый на сегодняшний день метод цианирования представляет большую опасность для окружающей среды и малоэффективен для извлечения золота из упорных руд, в качестве перспективных альтернативных методов рассмотрены аммиачно-тиосульфатное и тиокарбамидное выщелачивание. В работе представлены результаты применения данных методов с оптимизацией условий для извлечения тонкого золота из техногенных золотосодержащих объектов Дальнего Востока России.

Известно, что тиосульфаты щелочных металлов биоразлагаемы и практически безопасны, дешевле цианидов, более эффективны в случае упорных углеродистых и

медьсодержащих руд. Вместе с тем оптимизация условий аммиачно-тиосульфатного выщелачивания по сравнению с цианидным выщелачиванием является более сложной задачей.

На основании обзора литературных данных по практике применения аммиачно-тиосульфатных растворов для извлечения золота из различных объектов нами была предложена схема извлечения золота из техногенных объектов, представленная на рисунке 6.

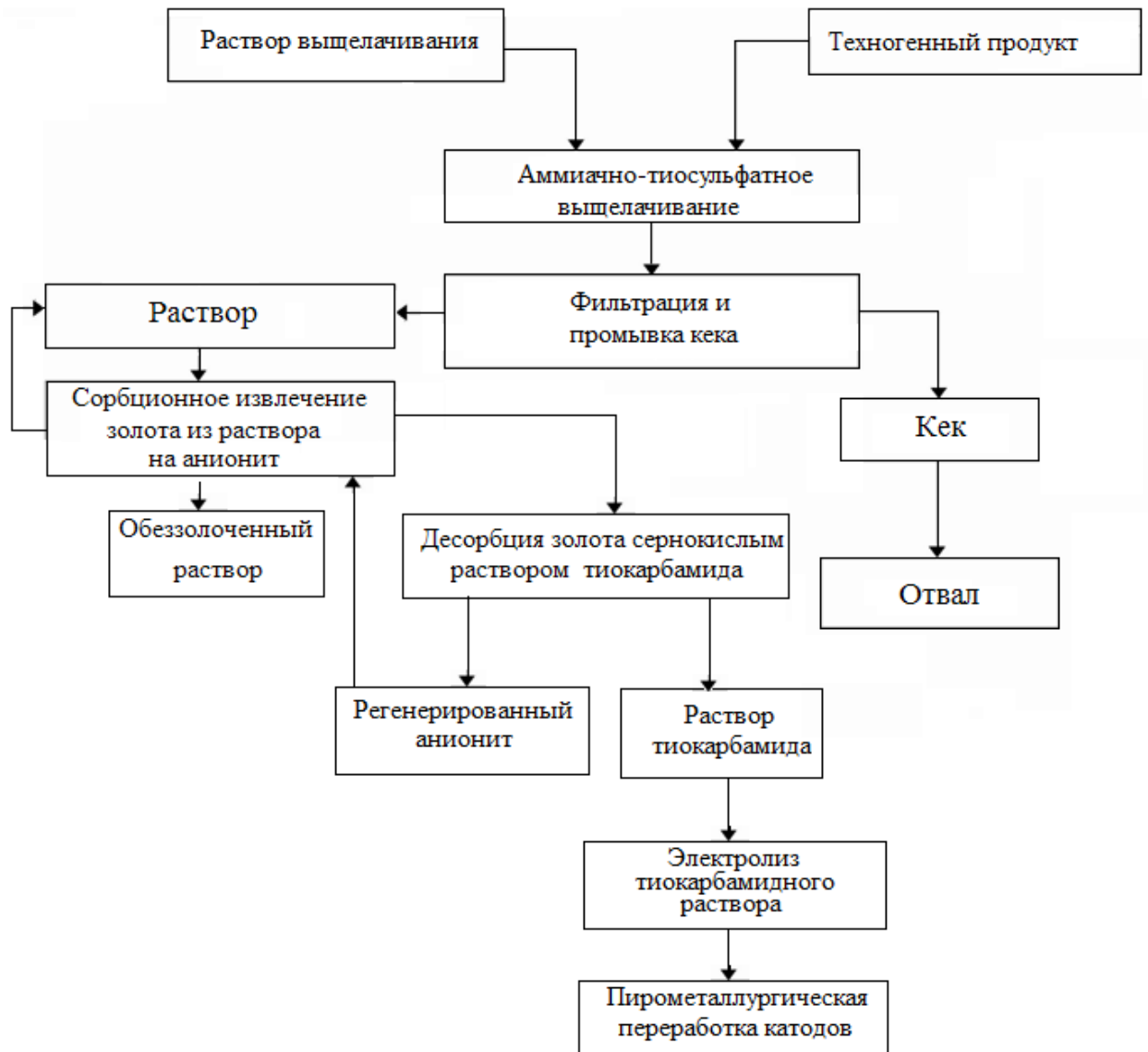


Рисунок 6 – Схема извлечения золота из техногенных отходов на основе аммиачно-тиосульфатного выщелачивания

Основными стадиями в использованной схеме являются аммиачно-тиосульфатное выщелачивание золота из руды в раствор, сорбционное извлечение золота из раствора выщелачивания на анионообменную смолу и элюирование золота с последующим электролизом.

Для оптимизации состава раствора выщелачивания было исследовано влияние pH, концентрации тиосульфата натрия и ионов меди(II) на скорость растворения золотой фольги (рисунок 7). Путем варьирования концентрации тиосульфата в диапазоне 0.01–0.2 М в системе с содержанием 0.2 М водного раствора аммиака и 0.015 М сульфата меди было установлено, что оптимальной является концентрация тиосульфата 0.1 М (рисунок 7, кривая 1). Как увеличение, так и уменьшение содержания тиосульфата в растворе приводят к резкому падению эффективности растворения золота. Снижение концентрации ионов меди(II) в растворе выщелачивания относительно оптимально установленного уровня (0.015 М) также приводит к снижению эффективности растворения золота (рисунок 7, кривая 5).

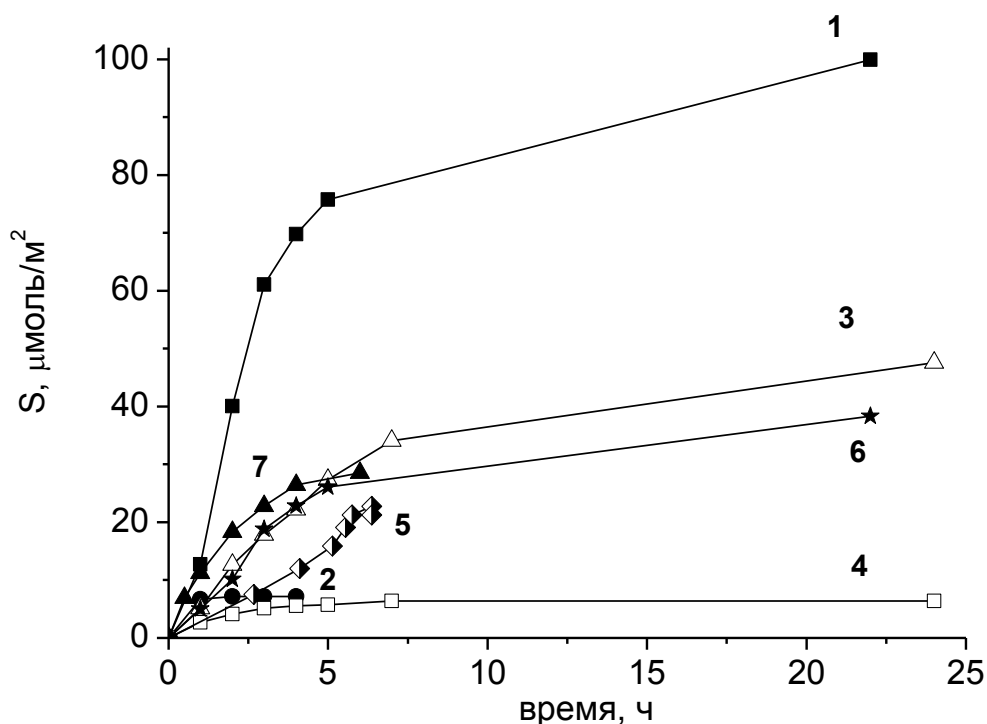


Рисунок 7 – Кинетика растворения (S) золота в растворах выщелачивания следующего состава:

- (1) – 0.2 М NH_3 , 0.015 М CuSO_4 , 0.1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pH = 10.4; (2) – 0.2 М NH_3 , 0.015 М CuSO_4 , 0.2 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pH = 10.4; (3) – 0.2 М NH_3 , 0.015 М CuSO_4 , 0.05 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pH = 10.4; (4) – 0.2 М NH_3 , 0.015 М CuSO_4 , 0.1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pH = 9.4; (5) – 0.2 М NH_3 , 0.01 М CuSO_4 , 0.1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pH = 10.4; (6) – 0.2 М NH_3 , 0.015 М CuSO_4 , 0.1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, pH = 10.4 в присутствии магнетита 0.5 мг/мл

После оптимизации условий аммиачно-тиосульфатного выщелачивания эффективность извлечения золота из модельных систем за 2 ч контакта с аммиачно-тиосульфатным раствором превысила 90 % при соотношении Т: Ж = 1: 1. Применение тех же условий выщелачивания к реальным образцам золотоносных проб обеспечило такую же степень извлечения золота, хотя и за большее время (рисунок 8).

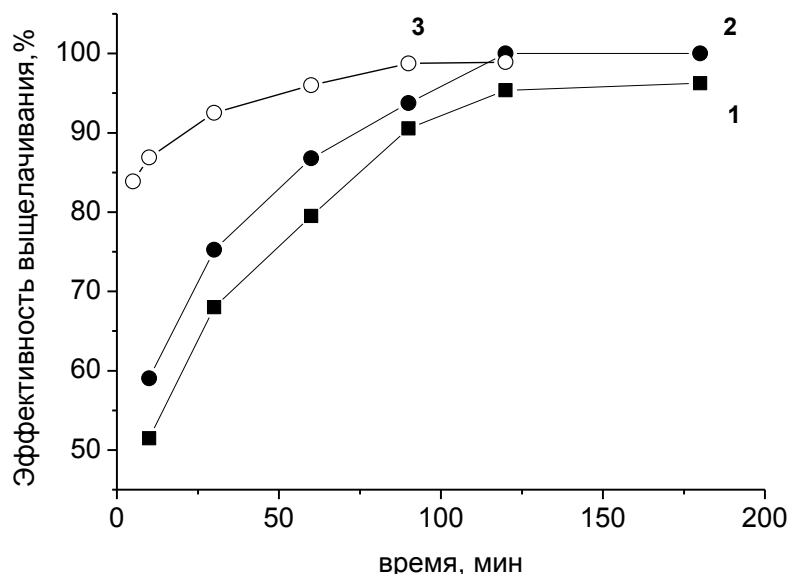


Рисунок 8 – Кинетика выщелачивания золота при соотношении Т: Ж 1:1 раствором 0.2 М NH_3 , 0.015М CuSO_4 , 0.1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, рН = 10.4 из глинистых проб – (1) – техногенные отходы ШОУ ОАО «Прииск Соловьёвский» 133 г(Au)/т; (2) – Хвосты ШОУ старательной артерии «Нагима» 13 г(Au)/т; (3) – модельная проба 29 г(Au)/т, размер частиц золота 50 нм

Результаты выщелачивания проб различного состава показали, что золото этим методом можно эффективно (78–97 %) извлекать из силикатных и алюмосиликатных матриц, однако степень извлечения резко снижается для проб, содержащих оксиды железа и титана, до 60 % и менее (таблица 4).

Различие в эффективности извлечения золота из силикатных и алюмосиликатных матриц и проб, содержащих оксиды титана и железа, может быть объяснено снижением стабильности аммиачно-тиосульфатной системы в присутствии оксидов переходных металлов, катализирующих окислительную деструкцию тиосульфатов и образование тетратионов.

Как видно из рисунка 7 (кривая б), присутствие магнетита действительно значительно снижает скорость растворения золота, при этом негативный эффект усиливается с увеличением концентрации магнетита.

Для извлечения золота из растворов выщелачивания использовали анионообменную смолу АВ-17. При этом эффективность извлечения золота из раствора составила в среднем более 80 %. Проведенные исследования в трёх циклах сорбции/регенерации показали возможность повторного использования ионита для концентрирования золота после элюирования золота кислым раствором тиокарбамида. Эффективность элюирования золота раствором (10 % тиокарбамида и 0.3 М H_2SO_4 при соотношении Т: Ж 1: 5) составляла 80–90 %.

Таблица 4 – Аммиачно-тиосульфатное выщелачивание золота из техногенных объектов

Источник	Тип матрицы (основные компоненты)	C_{Au} , г/т	Извлечение Au, %
Россыпь р. Колчан, (хвосты гравитации)	Кварцевые метасоматиты, андезитобазальты, базальты, андезиты, трапидоциты	5.6	94–97
Россыпь р. Колчан	Кварцевые метасоматиты, андезитобазальты, базальты, андезиты, трапидоциты	3.3	78
Хвосты ШОУ артерии «Нагима»	Алюмосиликаты	4	94–97
Техногенные отходы ШОУ на россыпи «Фадеевская»	Алюмосиликаты, титаномагнетит	15.4	<15
Хвосты ШОУ, Амурская область	Алюмосиликаты, сульфиды (до 9 %), окислы железа (до 30 %)	42	61

Как видно из таблицы 4, метод аммиачно-тиосульфатного выщелачивания показал высокую эффективность при переводе золота в раствор из силикатных и алюмосиликатных матриц (78–97 %), что в сочетании с высокой эффективностью последующего концентрирования золота на анионообменных смолах и возможностью его элюирования позволяет говорить о перспективности применения данного подхода для выщелачивания золота из ряда техногенных объектов Дальневосточного региона.

Другим возможным заменителем цианистых растворителей золота являются кислые растворы тиокарбамида. Метод тиокарбамидного выщелачивания перспективен для переработки упорных к цианированию углеродсодержащих, глинистых, а также мышьяксодержащих руд.

Основными этапами предложенной схемы являются предварительная кислотная обработка исходной пробы для удаления мешающих примесей; тиокарбамидное выщелачивание золота из пробы; электролиз на углеродном волокне с последующей пирометаллургической переработкой (рисунок 9).



Рисунок 9 - Схема извлечения золота из техногенных отходов на основе тиокарбамидного выщелачивания (пирометаллургическая)

Исследования тиокарбамидного выщелачивания проводились на пробах навеской по 100 г с перемешиванием пульпы. Были определены оптимальные условия тиокарбамидного выщелачивания: концентрация тиокарбамида 0,4 моль/л, серной кислоты 0,1 моль/л, соотношение фаз Т: Ж = 1: 3. В качестве окислителя использовали раствор хлорного железа или пероксодисульфат аммония с концентрацией 0,012 моль/л и 0,9 моль/л соответственно. Выщелачивание проводилось в течение 5 ч при комнатной температуре. При таких условиях извлечение золота в раствор составило 93,5 %.

Из растворов выщелачивания золото извлекали цементацией на алюминиевых пластинах при температуре 90 °С. Исходное содержание золота в растворе выщелачивания 22,3 мг/л, остаточное содержание после цементации 6,3 мг/л, извлечение золота в цементный осадок 72 %.

Было проведено также исследование извлечения золота из растворов выщелачивания электрохимическим осаждением на катодах из углеродного волокна. Основные исследования проведены на образцах активированного нетканого материала (АНМ) НПО «Неорганика» с удельной поверхностью 1200 м²/г. Извлечение золота из раствора выщелачивания – электролиз осуществляли при плотности тока 300 А/м². Извлечение золота составило 95,17 %.

Исследования возможности извлечения золота методами аммиачно-тиосульфатного и тиокарбамидного выщелачивания проводились также в укрупненном масштабе, моделирующем кучное выщелачивание 50 кг пробы. В качестве объекта для испытаний

были взяты илы водоёма отстойника экспериментальной лаборатории АмурКНИИ «Чалганы». Содержание золота в исходном сырье составляло 80–100 г/т (см. таблицу 1).

При укрупнённых испытаниях аммиачно-тиосульфатного выщелачивания было выявлено влияние площади контакта раствора выщелачивания с атмосферой на эффективность извлечения золота из пробы. Снижение поверхности контакта пульпы с атмосферой позволяет повысить эффективность.

Обнаружено снижение эффективности применения тиокарбамидного выщелачивания при масштабировании за счёт снижения скорости проникновения раствора в пробу. Интенсивное перемешивание пульпы позволяет увеличить интенсивность выщелачивания.

Для предварительного концентрирования золота из техногенных объектов также предложено использовать метод фторирования гидродифторидом аммония, физико-химической основой которого является то, что все переходные и многие непереходные элементы при взаимодействии с NH_4HF_2 образуют фторо- или оксофторометаллаты аммония, которые в силу своих физико-химических свойств обеспечивают возможность их разделения путем возгонки. Большим достоинством этих комплексных солей является селективная склонность к сублимации или к термической диссоциации до нелетучих фторидов, что гарантирует глубокое разделение компонентов, а ступенчатое отщепление паров NH_4F позволяет собирать десублимат последнего и использовать его по замкнутому циклу.

Побочные продукты фторирования не содержат фтора, что обеспечивает экологическую безопасность производства и позволяет использовать их в конденсированном состоянии в процессах аммиачного гидролиза. Поэтому можно подобрать условия для полного разделения профторированного минерального продукта на индивидуальные компоненты. Золото и другие благородные металлы с гидродифторидом аммония не взаимодействуют и не переходят в раствор, а собираются вместе с устойчивыми к фторированию минералами в виде нерастворимого или нелетучего остатка.

Для исследования возможности комплексной переработки техногенных золотосодержащих отходов с помощью метода вскрытия гидродифторидом аммония использовались следующие объекты: отходы обогатительной установки с россыпного месторождения в районе реки Правая Рудневка на Криченском рудно-россыпном узле; концентрат, полученный после обогащения продукта из шлейфа после ШОУ с техногенной россыпи Фадеевского месторождения; илы с отстойника экспериментальной лаборатории АмурКНИИ «Чалганы» (см. таблицу 1).

Минеральный состав проб с реки Правая Рудневка Криченского рудно-россыпного узла и ШОУ на россыпи «Фадеевская» указывал на возможность предварительного разделения пробы на магнитную и немагнитную фракции.

Магнитная сепарация исследуемых золотосодержащих отходов проводилась в слабом магнитном поле с напряженностью 600–800 Э. Выход магнитной фракции зависел от минерального состава пробы, однако определение содержания золота нейтронно-активационным методом показало, что при проведении такой обработки 95 % золота концентрируется в немагнитной фракции.

Фторирование немагнитной фракции гидродифторидом аммония дает возможность перевести ильменит, кварц и гематит в растворимые фторометаллаты аммония и удалить их отмыванием, что способствует созданию условий для уменьшения массы остатка и, соответственно, повышению концентрации золота в оставшемся продукте.

Анализ на содержание золота показал, что при проведении такой обработки все золото концентрируется в нерастворимом осадке, масса которого составляет ~2 % от исходной пробы. По данным рентгенофазового анализа нерастворимый осадок представлен оксифторидами титана и ванадия и металлическим золотом.

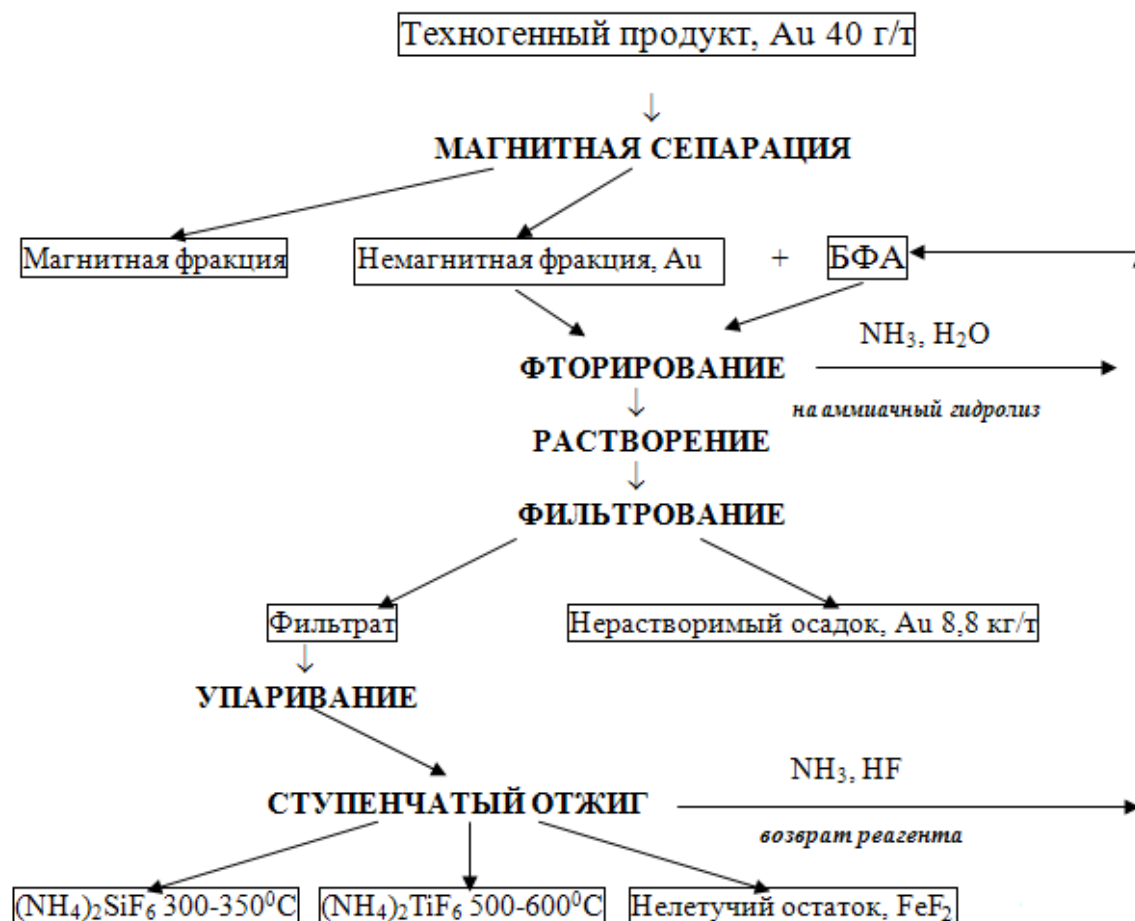


Рисунок 10 – Принципиальная технологическая схема концентрирования золота техногенных отходов с помощью гидродифторида аммония

Применение данной схемы переработки золотосодержащих техногенных отходов (рисунок 10) для россыпного месторождения в районе реки Правая Рудневка с Криченского рудно-россыпного узла позволило собрать золото в небольших по массе нерастворимых остатках и сконцентрировать его более чем в 200 раз.

Применение данной схемы переработки к отходам с Фадеевского месторождения позволило сконцентрировать золото по сравнению с исходным продуктом в 30 раз. Меньшая степень концентрирования объясняется тем, что немагнитной фракции на первом этапе разделения оказалось $\approx 80\%$ в отличие от Рудневки, где данной фракции было всего 20 %.

В отличие от предыдущих объектов, пробы с илоохранилища «Чалганы» по данным рентгенофазового анализа были представлены: кварцем, слюдами (мусковитом $\text{H}_2\text{KAl}_3(\text{SiO}_4)_3$ и другими содержащими кристаллизационную воду алюмосиликатами), цирконом. Основная часть сопутствующих золоту алюмосиликатов активно вступает в реакцию с гидродифторидом аммония.

Принципиально схема переработки проб с илоотстойника «Чалганы» с помощью гидродифторида аммония была аналогична схеме на рисунке 9 за исключением стадии магнитной сепарации. Результаты распределения золота на различных стадиях переработки (по данным НАА) приведены в таблице 5. Как видно из этой таблицы, золото удалось сконцентрировать в фильтрате почти в 10 раз по сравнению с исходной пробой.

Таблица 5 – Распределение золота на различных стадиях гидродифторидной переработки

Продукт	Масса, г	Концентрация золота, г/т
Исходный техногенный продукт – илы хвостов переработки экспериментальной лаборатории АмурКНИИ «Чалганы»	50,0	15
Тяжелый остаток после декантации	1,5	< 5,0
Мелкодисперсное вещество из фильтрата	4,8	116
Упаренный фильтрат	52,4	< 0,3

Таким образом, данные эксперименты показали, что гидродифторидная переработка эффективна для широкого класса техногенных проб и позволяет концентрировать золото в небольших по массе нерастворимых остатках.

Выводы

1. На основе анализа факторов, влияющих на эффективность извлечения тонкодисперсного золота из алюмосиликатных, силикатных, титаномагнетитовых и железосодержащих техногенных объектов Дальневосточного региона, обоснована возможность применения аммиачно-тиосульфатного и тиокарбамидного выщелачивания, а также гидродифторидного вскрытия. Обоснован выбор конкретного метода извлечения золота в зависимости от природы объекта.

2. Подобраны оптимальный состав раствора выщелачивания (0.1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.2 М NH_4 , 0.015 М CuSO_4) и условия извлечения золота с эффективностью 97 % из техногенных силикатных и алюмосиликатных матриц аммиачно-тиосульфатным методом. Установлено снижение эффективности данного метода в два раза и более для объектов, содержащих макроколичества железа и титана. Установлен оптимальный состав тиокарбамидного раствора выщелачивания (0.66 М тиокарбамида, 0.07М Fe^{3+} ; 0.5М CNS^-), позволяющий извлекать до 92 % золота из всех исследованных техногенных объектов.

3. Для вскрытия упорных золотосодержащих техногенных объектов Дальневосточного региона использован способ фторирования гидродифторидом аммония. На примере ряда техногенных объектов (илы хвостов переработки лаборатории АмурКНИИ «Чалганы»; илоотстойники с реки Правая Рудневка Криченского рудно-россыпного узла; техногенные отходы шлихообогатительной установки на россыпи «Фадеевская») показана возможность концентрирования золота более чем в 200 раз. Установлено, что применение гидродифторидного вскрытия для предварительной пробоподготовки в нейтронно-активационном анализе позволяет снизить порог определения золота более чем в 4 раза.

4. Установлены закономерности влияния матричного состава пробы на результаты нейтронно-активационного анализа золота в техногенных объектах. Выявлено отсутствие значимого различия в распределении потока резонансных нейтронов от ампульного источника ^{252}Cf при облучении золотосодержащих техногенных проб различного минерального состава. Установлено снижение образования ^{198}Au при облучении золотосодержащих техногенных проб ампульным источником ^{252}Cf в пробах, содержащих макроколичества титана и железа. Предложен метод введения поправок на поглощение нейтронов, позволяющий исключить систематические погрешности определения золота в техногенных объектах различного типа.

Публикации по диссертационной работе:

Статьи, опубликованные в журналах входящих в перечень ВАК:

- 1) Ханчук А.И. Распределение золота при переработке графитовых пород Тургеневского месторождения / А.И. Ханчук, Д.Г. Эпов, Г.Ф. Крысенко, М.А. Медков, В.П. Молчанов, В.В. Железнов, С.И. Иванников // Химическая технология. – 2010. – Т.11, № 12. – С. 733–739.
- 2) Крысенко Г.Ф. Переработка техногенных золотосодержащих отходов / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, А.А. Юдаков, М.А. Медков, С.И. Иванников // Химическая технология. – 2011. – Т. 12, № 3. – С. 168–171.
- 3) Железнов В.В. Особенности нейтронно-активационного определения золота в пробах с различным минеральным составом / В.В. Железнов, В.Н. Кустов, А.А. Юдаков, С.И. Иванников, М.А. Медков // Химическая технология. – 2011. – Т. 12, № 10. – С. 634–637.
- 4) Железнов В.В. Определение золота в присутствии мешающих примесей методом нейтронно-активационного анализа // В.В. Железнов, Д.Г. Эпов, Г.Ф. Крысенко, С.И. Иванников, М.А. Медков, А.А. Юдаков, Н.А. Горячев // Химическая технология. – 2012. – Т. 13, № 1. – С. 49–53.
- 5) Авраменко В.А. Гуминовые кислоты бурых углей юга Дальнего Востока России: общая характеристика и особенности взаимодействия с благородными металлами / В.А. Авраменко, С.Ю. Братская, А.С. Якушевич, А.В. Войт, В.В. Иванов, С.И. Иванников // Геохимия. – 2012. – № 5. – С. 483–493.
- 6) Крысенко Г.Ф. Гидродифторидное вскрытие золотомышьякового минерального сырья / Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, С.И. Иванников, М.А. Медков // Химическая технология. – 2013. – Т. 14, №2. – С. 91–94.

Статьи, опубликованные в других периодических изданиях:

- 1) Иванников С.И. Комплексный подход к извлечению золота из техногенных объектов золотодобычи Дальнего Востока России [Электронный ресурс] / С.И. Иванников, Д.Г. Эпов, Г.Ф. Крысенко, М.А. Медков, С.Ю. Братская, А.А. Юдаков // Вестник ОНЗ РАН. – 2013. – №5 – Режим доступа <http://onznews.wdcb.ru/publications/v05/2013NZ000115/2013NZ000115.pdf>

Материалы конференций:

- 1) Железнов В.В. Нейтронно-активационное определение мелкодисперсного золота с использованием ампульного источника нейтронов Cf^{252} / В.В. Железнов, С.И. Иванников, М.А. Медков, А.А. Юдаков // XIX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, 4–8 октября 2010 г.: сб. тез. докл. Ч. 1. – Новосибирск, 2010. – С. 217.
- 2) Авраменко В.А. Исследование возможностей аммиачно-тиосульфатного выщелачивания тонкого золота / В.А. Авраменко, С.Ю. Братская, С.И. Иванников, Т.Н.

Александрова, А.А. Юдаков // Проблемы комплексного освоения георесурсов: материалы IV Всерос. конф. –Хабаровск, 2011. – Т. 1. – С. 206–211.

3) Юдаков А.А. Комплексная переработка техногенных золотосодержащих отходов / А.А. Юдаков, М.А. Медков, Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, С.И. Иванников // Проблемы комплексного освоения георесурсов: материалы IV Всерос. конф. – Хабаровск, 2011. – Т. 1. – С. 409–412.

4) Железнов В.В. Нейтронно-активационное определение мелкодисперсного золота с использованием ампульного источника нейтронов ^{252}Cf / В.В. Железнов, С.И. Иванников, М.А. Медков, Д.Г. Эпов, Г.Ф. Крысенко, А.А. Юдаков // Тез. докл. конф. «Золото северного обрамления Пасифика». – Магадан, 2011. – С. 246–247.

5) Юдаков А.А. Переработка техногенных золотосодержащих отходов / А.А. Юдаков, М.А. Медков, Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, С.И. Иванников // Докл. X Всерос. науч.-техн. интернет-конф. «Приоритетные направления». – Тула, 15 января–15 марта 2011. – С. 83–86.

6) Иванников С.И. Тонкое золото в природном и техногенном сырье: проблемы анализа и извлечения / С.И. Иванников // Материалы V науч.-техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов ВУЗов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». – Апатиты: РАН, Кольский науч. центр, Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева, 2011. – С. 132.

7) Юдаков А.А. Извлечение золота из техногенных отходов Фадеевского месторождения / А.А. Юдаков, М.А. Медков, Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, С.И. Иванников // Сб. «Химическая технология»: докл. IV Всерос. конф. по химической технологии; под ред. Ю.А. Заходяевой, В.В. Беловой в 5 томах. – М., 2012. – Т. 4. – С. 129–132.

8) Медков М.А. Определение содержания золота в мышьяковистосодержащих пробах методом нейтронно-активационного анализа / М.А. Медков, В.В. Железнов, Г.Ф. Крысенко, Д.Г. Эпов, С.И. Иванников // Сб. «Химическая технология»: докл. IV Всерос. конф. по химической технологии; под ред. Ю.А. Заходяевой, В.В. Беловой в 5 томах. – М., 2012. – Т. 4. – С. 222–225.