

УДК 546.59+66,011

Распределение золота при переработке графитоносных пород Тургеневского месторождения

Акад. РАН А.И. Ханчук², канд. хим. наук Д.Г. Эпов¹, канд. хим. наук Г.Ф. Крысенко¹, д-р. хим. наук М.А. Медков¹, канд. хим. наук В.П. Молчанов², канд. хим. наук В.В. Железнов¹, С.И. Иванников¹

¹ Институт химии ДВО РАН, Владивосток

² Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток

E-mail: Krisenko@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 19.05.2010 г.

Приведены результаты изучения распределения золота в процессах флотации и фторирования графитоносных пород. Установлено, что при флотации 90 % графита переходит в пенный продукт, а золото концентрируется в камерном продукте. Показано, что при гидрофторидном вскрытии камерного продукта флотации золото собирается вместе с устойчивыми к NH_4HF_2 минералами в виде нелетучего или нерастворимого остатка и концентрируется в 12 раз.

Ключевые слова: золото, графитовая руда, гидрофторид аммония, флотация, фторирование, фторометаллаты аммония.

В расширении минерально-сырьевого потенциала благородных металлов большое значение приобретает поиск новых нетрадиционных источников полезных ископаемых. К их числу относятся металлоносные высокоуглеродистые метаморфические породы северной части Ханкайского террейна. В качестве уникальных аккумуляторов золота и металлов платиновой группы здесь выступают графитовые руды Тамгинско-Тургеневской группы месторождений, в которых сосредоточены значительные запасы кристаллического графита страны [1]. Высокий восстановительный потенциал и низкая активность серы в процессе углеродизации и газотранспортных реакций, осуществляющих эмиссию металлов из флюидно-магматического глубинного очага, обусловили отсутствие собственных минеральных форм металлов платиновой группы в графитоносных породах Тургеневского месторождения.

Однако графитовые залежи Тургеневского месторождения не разрабатываются по причи-

не плохой обогатимости этих руд, в частности, из-за больших потерь реагентов, обусловленных сорбцией последних [2]. Освоение приморских графитовых руд может начаться только после создания экологически чистой малоотходной технологии переработки минерального сырья с максимально полным извлечением полезных компонентов, в первую очередь графита, золота и металлов платиновой группы.

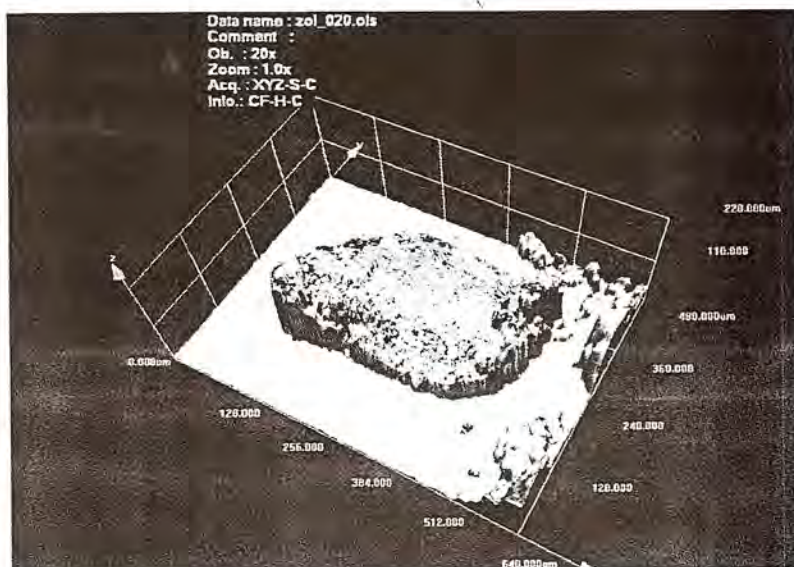
Цель данной работы — исследование возможности извлечения полезных компонентов из графитоносных пород Тургеневского месторождения и изучение распределения золота в процессе флотации и на различных стадиях химической переработки руды гидрофторидом аммония.

Методика эксперимента

Для исследований была выбрана представительная проба графитоносных пород Тургеневского месторождения. Содержание золота в образце составляло менее 1,5 г/т. В качестве фторирующего реагента использовали гидрофторид аммония марки чда (рисунок).

Опыты проводили в никелевом контейнере с двумя последовательно расположенными конденсаторами — никелевым и фторопластовым. Никелевый контейнер помещали в реактор с электрообогревом, температуру электропечи задавали с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-2. Навески составляли 50...100 г.

Вскрытие графитоносной золотосодержащей породы гидрофторидом аммония осуществляли при температуре 200 °С и массовом соотноше-



Микрофотография частицы самородного золота, полученного при переработке графитоносной золотосодержащей руды гидрофторидом аммония

нии руды к фторирующему агенту 1 : 2,3. После охлаждения профторированный продукт извлекали из контейнера, растирали, снова переносили в контейнер, нагревали до 450 °С и выдерживали при этой температуре для проведения процессов разложения нелетучих фтораммониевых солей и возгонки фтораммониевой соли кремния. В никелевом конденсаторе при 200 °С собирали гексафторосиликат аммония, а во фторопластовом при комнатной температуре NH_4HF_2 . В контейнере оставались нелетучие фториды и непрофторированные компоненты исследуемого продукта, в том числе золото и другие благородные металлы.

Об изменениях, происходящих с веществом при нагревании, судили по убыли массы исходной смеси и рентгенофазовому анализу нелетучих остатков и возгонов, собранных при нагревании профторированного золотосодержащего продукта.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре *D-8 ADVANCE* с вращением образца в CuK_α -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска *EVA* с банком порошковых данных *PDF-2*.

Содержание золота в образцах определяли методом инструментального нейтронно-активационного анализа (НАА) с использованием калифорниевого источника нейтронов из навесок до 300 г.

Результаты и их обсуждение

При анализе графитоносных пород на содержание благородных металлов возникает ряд проблем, связанных с низкими содержаниями золота и влиянием на результаты анализа условий пробоподготовки [3].

В данном исследовании для определения содержания золота в образцах использовали метод нейтронно-активационного анализа с калифорниевым источником нейтронов (НАА), чувствительность которого определяется только ядерно-физическими свойствами элементов [4].

Известно, что на результаты нейтронно-активационного определения содержания золота оказывает влияние крупность частиц [5]. Существенное влияние размера частиц наблюдается уже для частиц золота свыше 10 мкм или при концентрациях золота более 200 г/т, что связано с возникновением эффекта самоэкранирования, когда часть нейтронного потока поглощается поверхностными слоями, и в результате уменьшается активация внутренних слоев. При анализе проб мелкодисперсного золота с концентрацией менее 200 г/т этот эффект несущественен.

Имеются и другие факторы, влияющие на погрешность определения золота. Так, углерод благодаря высокому сечению рассеяния является эффективным замедлителем нейтронов [6] и теоретически может оказывать влияние на результаты нейтронно-активационного определения содержания золота. Однако определение золота в образцах с изменяющейся концентрацией углерода не выявило влияния углерода на результаты нейтронно-активационного анализа. Кроме того, для силикатных и графитоносных образцов при общей массе загружаемой породы порядка 3 кг в пределах статистической погрешности не было выявлено влияния углерода на нейтронные потоки и результаты нейтронно-активационного определения содержания золота.

Таким образом, при переработке графитоносных пород Тургеневского месторождения нейтронно-активационный анализ является надежным методом для определения содержания

золота в образцах. Предел обнаружения золота для этого метода составляет ~1,5 г/т.

Содержание золота в исследуемой пробе графитоносной породы составляло менее 1,5 г/т, так как нейтронно-активационный анализ не указывал на присутствие золота в образце. Поэтому исходная проба была подвергнута флотационному обогащению. Для этого исследуемые образцы измельчали до крупности 0,1 мм (70 %), а затем флотировали на лабораторной флотомашине в одну стадию в течение 10...30 мин. В качестве вспенивателя использовали сосновое масло, а в качестве собирателя — длинно-цепочечный амин. Основная масса графита (~ 90 %) и часть кварца при этих условиях флотации концентрировались в пенном продукте.

По данным нейтронно-активационного анализа пенный продукт не содержал золота, а содержание золота в камерном продукте, в котором присутствовали микроскопические (70...500 мкм) золотины пластинчатых и сфероидных очертаний, составило 2 г/т.

С целью дополнительного концентрирования золота камерный продукт затем подвергали фторированию гидрофторидом аммония и изучали распределение золота между фазами на различных стадиях гидрофторидной переработки.

Использование приемов фторидной переработки является нетрадиционным подходом к решению проблемы извлечения золота, поскольку элементный фтор и другие фторирующие агенты, например BF_3 , KBrF_4 , являются настолько активными реагентами, что разрушают золото, образуя анионные фторокомплексы. Однако при использовании гидрофторида (бифторида) аммония можно найти подходящий вариант переработки сырья, когда требуется разрушение только удерживающих золото минералов и концентрирование золота из золотосодержащей руды [7].

Бифторидные процессы сухие, реакции, которые лежат в их основе, твердофазные или гетерофазные (твердое — газ), твердых, жидких и газообразных отходов нет. Для гидрофторида аммония существуют простые схемы регенерации, теоретический оборот реагента составляет 100 %.

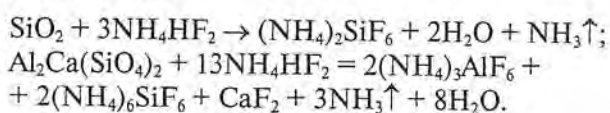
Схема переработки руды гидрофторидом аммония основана на физико-химических свойствах фторометаллатов аммония [8], которые образуются при вскрытии руды, а затем разделяются

за счет различной летучести или растворимости. Золото и другие благородные металлы с гидрофторидом аммония не взаимодействуют.

Согласно данным рентгенофазового анализа флотационный камерный продукт состоял в основном из двух минералов — кварца SiO_2 и анортита $\text{Al}_2\text{Ca}(\text{SiO}_4)_2$.

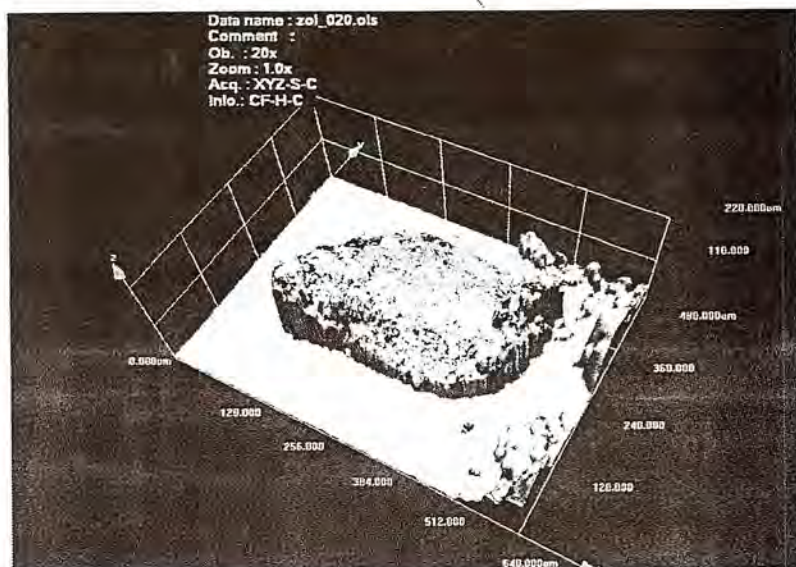
Алюмосиликаты природного происхождения разлагаются фтористоводородной кислотой, а условия их взаимодействия с гидрофторидом аммония зависят от структуры алюмосиликата. В частности слоистые, ленточные, цепочечные, островные силикаты и гидрослюда, имеющие сложный химический состав, реагируют с NH_4HF_2 уже при шихтовании.

Взаимодействие основных компонентов флотационного камерного продукта с гидрофторидом аммония можно представить следующими уравнениями:



Разделение полученных при фторировании солей кремния, алюминия и кальция осуществляли при нагревании профторированного продукта до 450 °С. Гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ — легколетучее соединение и при нагревании переходит в газовую фазу при 300...350 °С, а при охлаждении сублимирует при температуре 200 °С. Гексафтороалюминат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ при нагревании претерпевает термическое разложение с выделением аммиака и фтористого водорода, которые переходят в газовую фазу и, попадая в холодный конденсатор (комнатная температура), конденсируются в виде 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, образующих шлам, в котором концентрируются золото и другие металлы платиновой группы.

Следует отметить, что гексафтороалюминат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, образующийся при фторировании силикатной составляющей, является полуфабрикатом в производстве фторида алюминия, а гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ широко используется в производстве аморфного диоксида кремния, что способствует максималь-



Микрофотография частицы самородного золота, полученного при переработке графитоносной золотосодержащей руды гидрофторидом аммония

нии руды к фторирующему агенту 1 : 2,3. После охлаждения профторированный продукт извлекали из контейнера, растирали, снова переносили в контейнер, нагревали до 450 °С и выдерживали при этой температуре для проведения процессов разложения нелетучих фтораммониевых солей и возгонки фтораммониевой соли кремния. В никелевом конденсаторе при 200 °С собирали гексафторосиликат аммония, а во фторопластовом при комнатной температуре NH_4HF_2 . В контейнере оставались нелетучие фториды и непрофторированные компоненты исследуемого продукта, в том числе золото и другие благородные металлы.

Об изменениях, происходящих с веществом при нагревании, судили по убыли массы исходной смеси и рентгенофазовому анализу нелетучих остатков и возгонов, собранных при нагревании профторированного золотосодержащего продукта.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре *D-8 ADVANCE* с вращением образца в CuK_α -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска *EVA* с банком порошковых данных *PDF-2*.

Содержание золота в образцах определяли методом инструментального нейтронно-активационного анализа (НАА) с использованием калифорниевого источника нейтронов из навесок до 300 г.

Результаты и их обсуждение

При анализе графитоносных пород на содержание благородных металлов возникает ряд проблем, связанных с низкими содержаниями золота и влиянием на результаты анализа условий пробоподготовки [3].

В данном исследовании для определения содержания золота в образцах использовали метод нейтронно-активационного анализа с калифорниевым источником нейтронов (НАА), чувствительность которого определяется только ядерно-физическими свойствами элементов [4].

Известно, что на результаты нейтронно-активационного определения содержания золота оказывает влияние крупность частиц [5]. Существенное влияние размера частиц наблюдается уже для частиц золота свыше 10 мкм или при концентрациях золота более 200 г/т, что связано с возникновением эффекта самоэкранирования, когда часть нейтронного потока поглощается поверхностными слоями, и в результате уменьшается активация внутренних слоев. При анализе проб мелкодисперсного золота с концентрацией менее 200 г/т этот эффект незначителен.

Имеются и другие факторы, влияющие на погрешность определения золота. Так, углерод благодаря высокому сечению рассеяния является эффективным замедлителем нейтронов [6] и теоретически может оказывать влияние на результаты нейтронно-активационного определения содержания золота. Однако определение золота в образцах с изменяющейся концентрацией углерода не выявило влияния углерода на результаты нейтронно-активационного анализа. Кроме того, для силикатных и графитоносных образцов при общей массе загружаемой породы порядка 3 кг в пределах статистической погрешности не было выявлено влияния углерода на нейтронные потоки и результаты нейтронно-активационного определения содержания золота.

Таким образом, при переработке графитоносных пород Тургеневского месторождения нейтронно-активационный анализ является надежным методом для определения содержания

золота в образцах. Предел обнаружения золота для этого метода составляет ~1,5 г/т.

Содержание золота в исследуемой пробе графитоносной породы составляло менее 1,5 г/т, так как нейтронно-активационный анализ не указывал на присутствие золота в образце. Поэтому исходная проба была подвергнута флотационному обогащению. Для этого исследуемые образцы измельчали до крупности 0,1 мм (70 %), а затем флотировали на лабораторной флотомашине в одну стадию в течение 10...30 мин. В качестве вспенивателя использовали сосновое масло, а в качестве собирателя — длинно-цепочечный амин. Основная масса графита (~ 90 %) и часть кварца при этих условиях флотации концентрировались в пенном продукте.

По данным нейтронно-активационного анализа пенный продукт не содержал золота, а содержание золота в камерном продукте, в котором присутствовали микроскопические (70...500 мкм) золотины пластинчатых и сфероидных очертаний, составило 2 г/т.

С целью дополнительного концентрирования золота камерный продукт затем подвергали фторированию гидрофторидом аммония и изучали распределение золота между фазами на различных стадиях гидрофторидной переработки.

Использование приемов фторидной переработки является нетрадиционным подходом к решению проблемы извлечения золота, поскольку элементный фтор и другие фторирующие агенты, например BF_3 , KBtF_4 , являются настолько активными реагентами, что разрушают золото, образуя анионные фторокомплексы. Однако при использовании гидрофторида (бифторида) аммония можно найти подходящий вариант переработки сырья, когда требуется разрушение только удерживающих золото минералов и концентрирование золота из золотосодержащей руды [7].

Бифторидные процессы сухие, реакции, которые лежат в их основе, твердофазные или гетерофазные (твердое — газ), твердых, жидких и газообразных отходов нет. Для гидрофторида аммония существуют простые схемы регенерации, теоретический оборот реагента составляет 100 %.

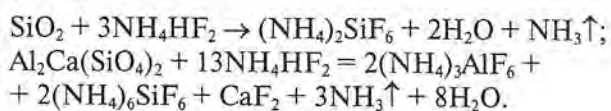
Схема переработки руды гидрофторидом аммония основана на физико-химических свойствах фторометаллатов аммония [8], которые образуются при вскрытии руды, а затем разделяются

за счет различной летучести или растворимости. Золото и другие благородные металлы с гидрофторидом аммония не взаимодействуют.

Согласно данным рентгенофазового анализа флотационный камерный продукт состоял в основном из двух минералов — кварца SiO_2 и анортита $\text{Al}_2\text{Ca}(\text{SiO}_4)_2$.

Алюмосиликаты природного происхождения разлагаются фтористоводородной кислотой, а условия их взаимодействия с гидрофторидом аммония зависят от структуры алюмосиликата. В частности слоистые, ленточные, цепочечные, островные силикаты и гидрослюда, имеющие сложный химический состав, реагируют с NH_4HF_2 уже при шихтовании.

Взаимодействие основных компонентов флотационного камерного продукта с гидрофторидом аммония можно представить следующими уравнениями:



Разделение полученных при фторировании солей кремния, алюминия и кальция осуществляли при нагревании профторированного продукта до 450 °С. Гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ — легколетучее соединение и при нагревании переходит в газовую фазу при 300...350 °С, а при охлаждении сублимирует при температуре 200 °С. Гексафтороалюминат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ при нагревании претерпевает термическое разложение с выделением аммиака и фтористого водорода, которые переходят в газовую фазу и, попадая в холодный конденсатор (комнатная температура), конденсируются в виде 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, образующих шлам, в котором концентрируются золото и другие металлы платиновой группы.

Следует отметить, что гексафтороалюминат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, образующийся при фторировании силикатной составляющей, является полуфабрикатом в производстве фторида алюминия, а гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ широко используется в производстве аморфного диоксида кремния, что способствует максималь-

но полному извлечению полезных компонентов из графитоносной руды Тургеневского месторождения и созданию малоотходной технологии переработки этой руды.

В результате такой обработки золото концентрировалось в нелетучем остатке, масса которого составляла ~50 % от массы исходной пробы.

Таким образом, сухое вскрытие графитоносной золотосодержащей руды Тургеневского месторождения гидродифторидом аммония обеспечивает повышение концентрации извлекаемого металла примерно в два раза. Дальнейшее концентрирование золота может быть достигнуто комбинацией сухого вскрытия и гидрометаллургической переработки профторированного продукта. Такой прием дает возможность перевести фториды алюминия и железа в растворимые фторометаллаты аммония и удалить их отмыванием.

Полученный в результате нагревания при температуре 450 °С нелетучий остаток, по данным рентгенофазового анализа, содержал плохо растворимые соединения алюминия и железа — NH_4AlF_4 , AlF_3 и FeF_3 . Для перевода их в растворимую форму проводили повторное фторирование гидродифторидом аммония, и образовавшиеся гексафтораммониевые соли алюминия и железа выщелачивали водой. Анализ на содержание золота показал, что при проведении такой обработки все золото концентрируется в нерастворимом осадке, который представлял собой вязкий продукт желтого цвета, масса его составляла ~10 % от массы исходного образца. Содержание Au в нерастворимом осадке составило 21 г/т.

Обработка полученного нерастворимого осадка плавиковой кислотой позволила получить сыпучий продукт серого цвета, в котором были видны отдельные фрагменты самородного золота размером 200...450 мкм. Микрофотографии полученных частиц самородного золота приведены на рисунке. Съемки проводились на оптическом конфокальном сканирующем микроскопе марки *Lext*. Образец в виде порошка насыпался на скотч, затем обдувался потоком воздуха, оставшиеся частицы изучались на микроскопе. Содержание Au в этом продукте составило 24 г/т.

Таким образом, переработка камерного продукта флотации гидродифторидом аммония по-

зволила собрать золото с устойчивыми к действию NH_4HF_2 минералами и примерно в 12 раз сконцентрировать его.

Заключение

Исследовано распределение золота в процессах флотации и фторирования золотосодержащих графитоносных пород Тургеневского месторождения. Установлено, что при флотации 90 % графита переходит в пенный продукт, а золото концентрируется в камерном продукте. Показано, что комбинация сухого вскрытия графитоносной золотосодержащей руды гидродифторидом аммония и гидрометаллургической переработки профторированного продукта позволяет собрать золото с устойчивыми к действию NH_4HF_2 минералами в небольших по массе нерастворимых остатках и сконцентрировать его в 12 раз.

Показано, что предложенный подход использования приемов гидродифторидной переработки при вскрытии золотосодержащих графитоносных пород Тургеневского месторождения позволяет не только концентрировать золото, но и выделять сопутствующие полезные компоненты в виде широко используемых в производстве продуктов, что будет способствовать максимально полному извлечению полезных компонентов и созданию малоотходной технологии переработки этого минерального сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ: 09-03-98510-р_восток_а, 09-05-12060-офи_м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. Первые данные о золото-платиноидном оруденении в углеродистых породах Ханкайского массива и прогноз крупного месторождения благородных металлов в Приморском крае // ДАН. 2004. Т. 397. № 4. С. 524—529.
2. Ханчук А.И., Плюснина Л.П., Молчанов В.П. и др. Благородные металлы в высокоуглеродистых метаморфических породах Ханкайского террейна, Приморье // Тихоокеанская геология. 2007. Т. 26. № 1. С. 70—80.
3. Иваненко В.В., Кустов В.Н., Железнов В.В. Установка и метод нейтронно-активационного анализа на основе калифорния-252 // Изотопы в СССР. 1981. Т. 60. С. 3—9.
4. Пат. 2120487 РФ. МКИ⁶ C22 В 11 / 00. Способ переработки золотосодержащего сырья // Е.И. Мельниченко, В.И. Моисеенко, В.И. Сергисенко и др. // БИ. 1998. № 29.