

УДК 553.22+551.2

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЗОЛОТО-ИЛЬМЕНИТОВЫХ РОССЫПЕЙ СИХОТЭ-АЛИНЯ (ПРИМОРЬЕ)

© 2021 г. Академик РАН А. И. Ханчук¹, В. П. Молчанов^{1,*}, М. А. Медков²

Поступило 23.03.2021 г.

После доработки 28.05.2021 г.

Принято к публикации 05.06.2021 г.

Исследованы возможности создания основ технологии комплексного извлечения полезных компонентов из титаноносных россыпей Ариадненского узла с применением приемов пиро-гидрометаллургии. Использование сульфата аммония и тиокарбамидно-тиоцианатных выщелачивающих растворов позволило выделить из шлихового материала диоксид титана, золото, а также широкий спектр попутных высокотехнологичных металлов. Полученный опыт глубокой переработки золото-ильменитового минерального сырья поможет более обоснованно наметить пути освоения дальневосточных комплексных месторождений с соблюдением принципов рационального природопользования и охраны окружающей среды.

Ключевые слова: Приморье, золото-ильменитовые россыпи, титан, золото, высокотехнологичные металлы, пиро-гидрометаллургия, сульфат аммония, тиокарбамидно-тиоцианатные растворы

DOI: 10.31857/S2686953521030055

На юге Дальнего Востока России в пределах Сихотэ-Алинского орогенного пояса Ханчуком и соавт. [1, 2] выявлен новый перспективный тип проявлений комплексной минерализации, в котором стратегически важные металлы (Ti и Au) выступают основными промышленными компонентами, а широкий спектр дефицитных элементов для ряда отраслей промышленности (V, Nb, Nd, Co, Hf, Ce, Y) – в качестве попутных. Присутствие в рудах и россыпях остродефицитных видов твердых полезных ископаемых указывает на необходимость создания концепции промышленного освоения этих объектов на основе принципов рационального природопользования и экологической безопасности, что и предопределило направленность наших исследований. На примере промышленно значимых россыпей Ариадненского узла (центральная часть Приморского края) изучены возможности переработки шлихового материала с применением методов пиро-гидрометаллургии.

Отобранная крупнообъемная проба исходных шлихов (до 2.5 т) была разделена с использованием методов гравитации и электромагнитной сепарации на магнитный (до 93% общей массы) и немагнитный (7%) концентраты. Первый из них практически полностью представлен ильменитом, второй включает основную массу благородных металлов.

Ильменит является источником получения диоксида титана, одного из самых востребованных на мировом рынке титансодержащих продуктов [3]. Химический состав этого минерала может быть представлен формулой $n\text{FeTiO}_3 \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3$, где n и m – переменные величины, при этом Fe^{2+} может изоморфно замещаться на Mg^{2+} и Mn^{2+} [4]. Стехиометрический состав ильменита характеризуется присутствием Ti (31.6 мас. %), или в пересчете на TiO_2 – 52.6 мас. %. Для ариадненских ильменитов характерны довольно близкие к стехиометрии содержания TiO_2 (49.5 мас. %), сравнительно высокие концентрации V_2O_5 (1.8 мас. %), умеренная магнизиальность (1.5 мас. %), незначительные лимитируемые примеси SiO_2 (1.02 мас. %) и Cr (0.2 мас. %), а также специфический набор микроэлементов Nb, Nd, Co, Cu (до 800 г т⁻¹).

Для получения диоксида титана в промышленности широко используются два способа – хлоридный и сернокислотный. Хлоридный включает первичное хлорирование титансодержащего

¹ Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
690022 Владивосток, Россия

² Институт химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук, 690022 Владивосток, Россия

*E-mail: vpmol@mail.ru

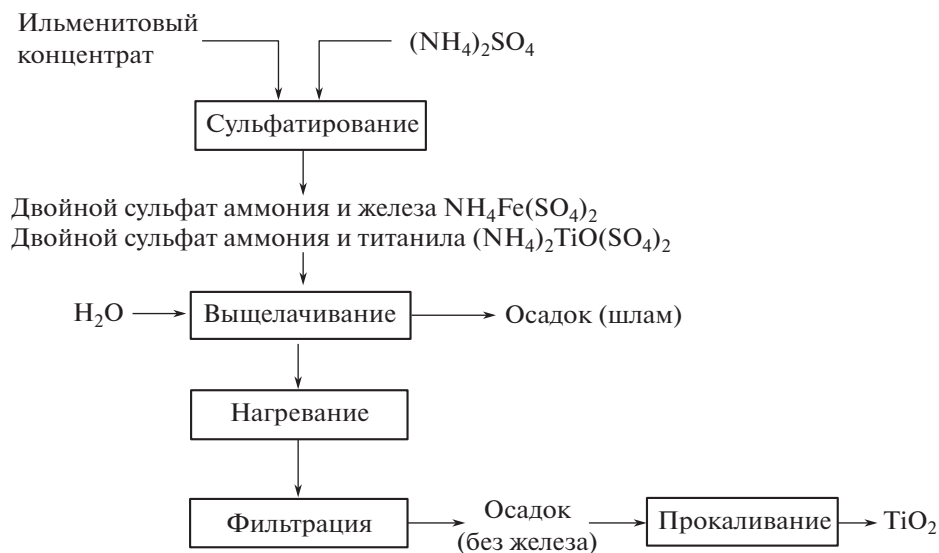


Рис. 1. Технологическая схема извлечения диоксида титана из ильменитового концентрата.

сырья, термическую обработку полученного четыреххлористого титана с образованием свободного хлора и двуокиси титана и последующей многостадийной поверхностной обработки последней. Серноокислотный способ заключается в разложении титаносодержащего сырья серной кислотой с образованием растворимых сульфатов титана и последующей переработке их в диоксид титана. Весь процесс проходит в жидкой фазе при температуре 110–120°C. Использование этих технологий связано с существенным загрязнением окружающей среды из-за появления в первом случае в технологической схеме свободного хлора, а во втором – образования значительных объемов сульфатных сточных вод [5–8].

Для решения этой проблемы было разработано достаточно много пиро-гидрометаллургических способов технологического передела [9, 10]. В случае с ариадненским шлиховым материалом нами использован наиболее экологически безопасный, но при этом достаточно простой и эффективный способ вскрытия ильменита сульфатом аммония при нагревании [11, 12].

Для эффективного вскрытия пробу ильменитового концентрата (2,7 кг л⁻¹) смешивали с сульфатом аммония (NH₄)₂SO₄ марки “х. ч.”. Навески со смесью ильменитового концентрата и сульфата аммония весом 10–40 г в стеклоуглеродных тиглях с крышкой помещали в муфельную печь-контроллер фирмы Nabertherm GmbH (Германия) и нагревали со скоростью 2,5 град мин⁻¹ до заданной температуры. Изменения, происходящие с веществом при нагревании, контролировали по убыли массы исходной смеси, а также с использованием рентгенофазового метода анализа. Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом

дифрактометре D-8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в Cu–K_α-излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Процесс выщелачивания обработанного сульфатом аммония ильменитового концентрата проводили при комнатной температуре путем растворения полученного продукта в воде в течение 15–30 мин и последующего фильтрования через фильтр “синяя лента” (Россия). В полученных фильтрах определяли содержание элементов методом атомно-абсорбционного анализа на спектрометре Solaar 6 M (США) по аналитическим линиям элементов – компонентов концентрата. Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1500 (Венгрия) в открытом платиновом тигле на воздухе при скорости нагревания 5 град. мин⁻¹ и навесках 100–200 мг.

В процессе проведения эксперимента (рис. 1) ильменитовый концентрат смешивали с сульфатом аммония (из расчета образования сульфатов, а затем и двойных сульфатов) и нагревали, согласно экспериментальным данным [12], выдерживая в интервале температур 360–400°C в течение 4,0–4,5 ч. Полученный после обжига продукт (Т), представляющий по данным рентгенофазового анализа смесь двойного сульфата аммония и железа NH₄Fe(SO₄)₂ с двойным сульфатом аммония и титанила (NH₄)₂TiO(SO₄)₂, выщелачивали водой (Ж) при соотношении Т : Ж = 1 : 5,0–5,5, непрерывно перемешивая в течение 30–40 мин. При этом двойные сульфаты железа и титана переходили в раствор, а непрореагировавший минеральный остаток направляли на дальнейшую пе-

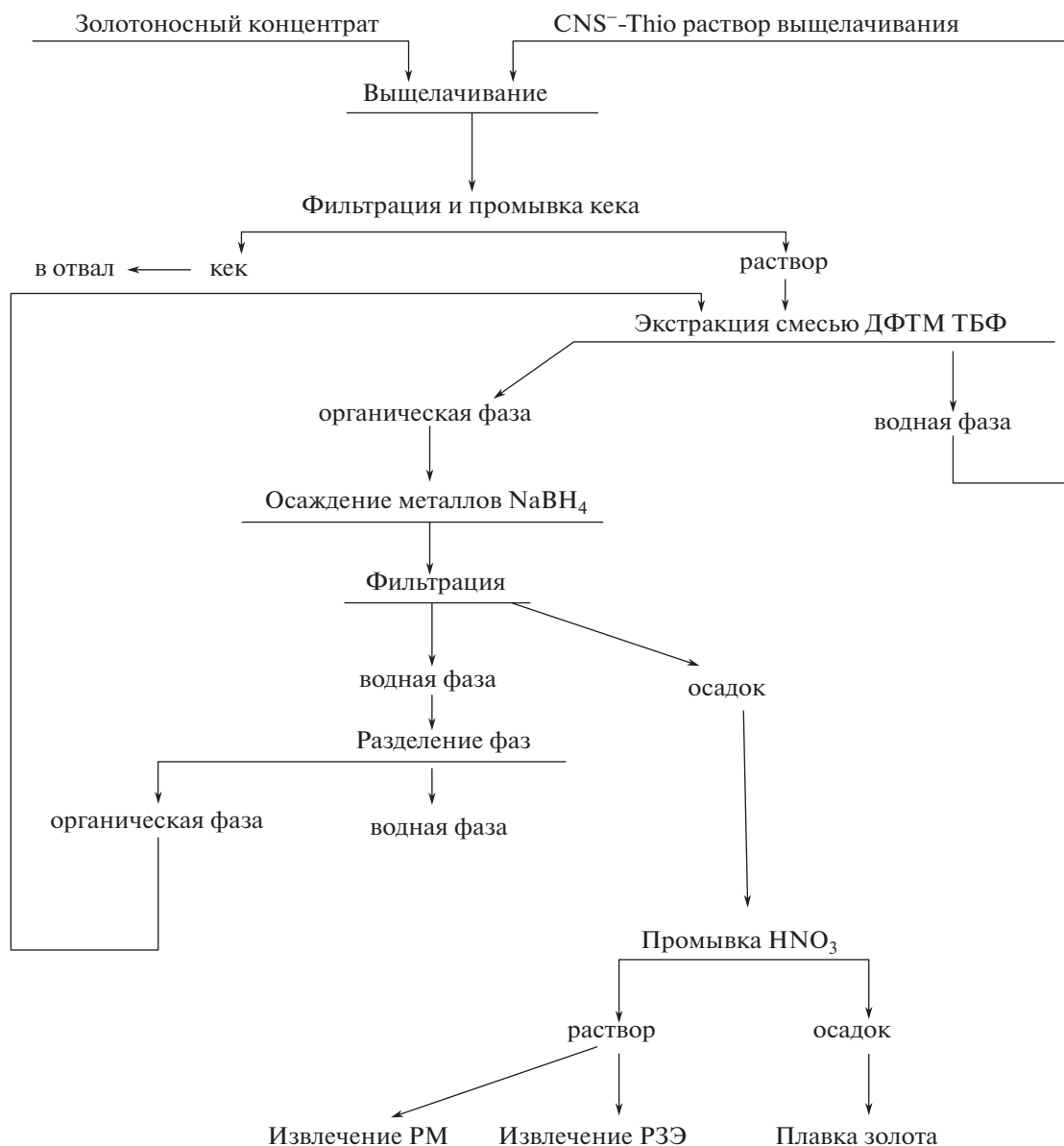


Рис. 2. Гидрометаллургическая схема извлечения золота из немагнитных концентратов (РМ – редкие металлы, РЗЭ – редкоземельные элементы).

переработку с целью извлечения высокотехнологичных металлов. Затем раствор выщелачивания подвергали термическому гидролизу при нагревании до 80–90°C в течение 1.5–2.0 ч с выделением осадка в виде диоксида титана анатазной модификации, который после отстаивания в течение 2.5–3 ч отделяли от раствора фильтрованием и высушивали. Степень извлечения титана из ильменитового концентрата при этом составляла 93%. Чистота полученного TiO_2 достигала 96.9%. Содержание в нем примесей железа в расчете на Fe_2O_3 не превышало 2.3%.

Немагнитный концентрат состоит из анортита, кварца, роговой обманки, сфена и циркона,

незначительной примеси монацита, рутила и апатита, а также сульфидов (единичных зерен пирита, арсенопирита, антимонита и галенита) и самородного золота. Характерной особенностью фракции является высокий уровень накопления не только Au (до 3.0 г т^{-1}), но и Hf, Ce и Y, концентрации которых меняются в пределах 220–830 г т^{-1} .

Применение традиционных методов гравитации в процессе обогащения немагнитного концентрата оказалось малоэффективным из-за мелких размеров (менее 0.1 мм) частиц золота. Поэтому особое внимание при извлечении полезных компонентов было уделено пиро-гидрометаллургическим схемам, основанным на растворении

металлов активными реагентами при контакте с выщелачивающими растворами. При этом использовали только нецианидные растворители, так как выщелачивание золота с помощью цианидов представляет значительную угрозу окружающей среде [13]. Для их замены ранее нами использовались тиокарбамидные растворы [14]. К недостаткам, которые существенно ограничивают применение этого метода, относятся сравнительно высокая цена реагента и его потери на стадиях фильтрации и извлечения металлов. С целью снижения расхода тиокарбамида при извлечении полезных компонентов из кека в данном исследовании была использована жидкостная экстракция. Кроме того, применение жидкостной экстракции на стадии извлечения полезных компонентов из растворов выщелачивания позволяет селективно извлекать металлы. В качестве экстрагента был использован раствор трибутилфосфата (ТБФ) с дифенилтиокарбамидом (ДФТК) в керосине (при концентрации 1.5–2.0 моль л⁻¹ ТБФ и 0.015–0.022 моль л⁻¹ ДФТК). Опытным путем установлено [14], что максимальная степень извлечения золота достигалась лишь при введении в тиокарбамидные растворы тиоцианата натрия (в количестве 0.3–0.5 моль л⁻¹). При этом появление тиоцианионов препятствовало переходу тиокарбамидов в органическую фазу, поскольку золото экстрагировалось в форме тиоцианатных комплексов, тем самым позволяя избежать потерь тиокарбамида. Реэкстракция золота из органической фазы осуществлялась боргидратом натрия NaBH₄ (0.5 моль л⁻¹). Полученный осадок после фильтрации и промывки концентрированной азотной кислотой проходил стадию окислительной плавки. Сквозное извлечение золота достигало 91%. Непрореагировавшие минеральные остатки перевели в концентрированный шлам для последующего промышленного передела. В целом технологическая схема извлечения полезных компонентов представлена на рис. 2.

Таким образом, выполненные технологические исследования позволили наметить пути промышленного освоения ариадненских комплексных россыпей с применением методов пиро-гидрометаллургии. На начальном этапе из магнитного (ильменитового) концентрата с использованием сульфата аммония выделяли диоксид титана. Применение выщелачивающих тиокарбамидно-тиоцианатных растворов позволило извлечь из немагнитного концентрата золото. Концентрированный шлам, полученный после воздействия всех этих реагентов на шлихи, был направлен на выделение дефицитных металлов. В конечном итоге использование приемов пиро-гидрометаллургии позволило максимально полно извлечь весь

спектр полезных компонентов из шлихов без нанесения существенного урона окружающей среде.

Предлагаемые технические решения по извлечению полезных компонентов с соблюдением принципов рационального природопользования и экологической безопасности являются лишь первым шагом в освоении ильменитовых россыпей юга Дальнего Востока России. Очевидно, что дальнейшие исследования необходимо проводить в направлении углубления степени переработки золото-титаноносных песков, что позволит снизить затраты на получение отдельных продуктов и обеспечить более высокую эффективность производства.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-05-00525).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Молчанов В.П., Медков М.А., Юдаков А.А. Пути промышленного освоения золото-ильменитовых россыпей ультрабазитов Сихотэ-Алиня / В сб. трудов Форума “Наука Северо-Востока России: фундаментальные и прикладные исследования в Северной Пацифике и Арктике”, (Магадан, 05–06 марта 2020 г.). Магадан: СВКНИИ ДВО РАН. 2020. С. 118–120.
2. Ханчук А.И., Молчанов В.П., Андросов Д.В. // Доклады Российской академии наук. Науки о Земле. 2020. Т. 492. № 26. С. 39–43. <https://doi.org/10.31857/S2686739720060079>
3. U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2018. 200 p. <https://doi.org/10.3133/70194932>
4. Donohue P.H., Simonetti A., Neal C.R. // Geostandards and Geoanalytical Research. 2012. V. 36 (1). P. 61–73. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2011.00124.x>
5. Байбеков М.К., Попов В.Д., Чепрасов И.М. Производство четыреххлористого титана. Москва: Металлургия. 1980. 120 с.
6. Герасимова Л.Г., Касиков А.Г., Багрова Е.Г. Способ переработки титаносодержащего материала / Патент РФ № 2571904. 2015.
7. Achimovičová M., Hassan-Pour S., Gock E., Vogt V., Baláž P., Friedrich B. // Metallurgical and Materials Engineering. 2014. V. 20 (2). P. 141–154. <https://doi.org/10.5937/metmateng1402141A>
8. Zhang W., Zhu Z., Cheng C.Y. A literature review of titanium metallurgical processes // Hydrometallurgy. 2011. V. 108. P. 177–188. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.04.005>
9. Zhang Y. // Can. Metall. Q. 2014. V.53 (4). P. 440–443. <https://doi.org/10.1179/1879139514Y.0000000136>
10. Пашина Е.В., Гордиенко П.С. Способ комплексной переработки титаносодержащего минерального сырья / Патент РФ № 2620440. 2017.

11. Lee C.T., Sohr H.Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 1989. V. 28. P. 1802–1808.
<https://doi.org/10.1021/ie00096a011>
12. Медков М.А., Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г. Способ переработки ильменитового концентрата / Патент РФ № 2715193. 2020.
13. Лодейщиков В.В. // Горный журнал. 2005. № 8. С. 80–84.
14. Молчанов В.П., Юдаков А.А., Медков М.А. // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2019. Т. 81. № 3. С. 24–248.
<https://doi.org/10.20914/2310-1202-2019-3-242-248>

DEVELOPMENT OF THE PHYSICO-CHEMICAL BASIS OF THE TECHNOLOGY OF COMPLEX PROCESSING OF GOLD-ILMENITE PLACERS SIKHOTE-ALIN (PRIMORYE)

Academician of the RAS A. I. Khanchuk^a, V. P. Molchanov^{a,#}, and M. A. Medkov^b

^a Far East Geological Institute, Russian Academy of Sciences, 690022 Vladivostok, Russian Federation

^b Institute of Chemistry, Russian Academy of Sciences, 690022 Vladivostok, Russian Federation

[#]E-mail: vpmol@mail.ru

The possibilities of creating the basis for the technology of complex extraction of useful components from the titanium-bearing placers of the Ariadne node using pyro-hydrometallurgy techniques are investigated. The use of ammonium sulfate and thiocarbamide-thiocinate leaching solutions made it possible to isolate titanium dioxide, gold, and a wide range of associated high-tech metals from the concentrate material. The experience gained in deep processing of gold-ilmenite mineral raw materials will help to more reasonably outline the ways of developing the Far Eastern complex deposits in compliance with the principles of rational nature management and environmental protection.

Keywords: Primorye, gold-ilmenite placers, titanium, gold, high-tech metals, pyro-hydrometallurgy, ammonium sulfate, thiocarbamide-thiocinate solutions