

УДК 622.765

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ И фЛОТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
РЕАГЕНТА ДИТИОПИРИЛМЕТАНА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА
ИЗ УПОРНЫХ ЗОЛОТОМЫШЬЯКОВЫХ РУД**

Т. Н. Матвеева, В. В. Гетман, А. Ю. Каркешкина

*Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН,
E-mail: tmatveyeva@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

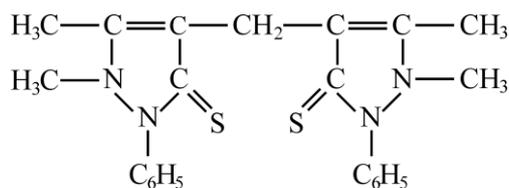
Проведено исследование аналитического реагента дитиопирилметана (ДТМ) в сочетании с бутиловым ксантогенатом калия (БКК) для извлечения золота из малосульфидной золото-мышьяковистой руды. Благодаря наличию двух гетероциклов в его структуре, ДТМ образует на поверхности комплексные соединения с цветными и благородными металлами. Методами электронной и лазерной микроскопии, а также ИК- и УФ-спектроскопии установлена адсорбция реагента ДТМ на арсенопирите и золоте. При флотации арсенопирита с наноразмерным золотом сочетание реагентов БКК и ДТМ повышает выход как чистого арсенопирита, так и арсенопирита с наноразмерным золотом. Применение реагента ДТМ в сочетании с БКК в процессе флотационного обогащения руды Олимпиадинского месторождения приводит к улучшению качества концентрата по золоту в 3 раза, при одновременном повышении извлечения и пропорциональном сокращении потерь золота с хвостами флотации. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности использования ДТМ для комплексного извлечения золота из золотосодержащих мышьяковистых руд.

Флотация, адсорбция, арсенопирит, дитиопирилметан, наноразмерное золото, золотосодержащие руды

DOI: 10.15372/FTPRI20200415

Добыча золота — одна из самых перспективных отраслей российской промышленности ввиду постоянной динамики цен на драгоценный металл [1]. Проблема извлечения золота из сульфидных руд коренных месторождений является всегда актуальной, так как вследствие отработки легкообогатимых богатых песков россыпных месторождений сохранение ежегодного производства золота возможно только с освоением труднообогатимых месторождений, в том числе малосульфидных золотосодержащих руд. Значительную часть запасов коренного золота составляют упорные руды, в которых золото находится в тонковкрапленном состоянии в сульфидах и пороодообразующих минералах.

На основании анализа отечественных и зарубежных исследований, а также работ, выполненных в ИПКОН РАН в рамках научной школы академика В. А. Чантурия [2–6] по сорбции и флотации благородных металлов, в качестве селективного реагента для флотационного извлечения сульфидных минералов с эмульсионной вкрапленностью золота предложен и испытан новый аналитический реагент дитиопирилметан (ДТМ) — $C_{23}H_{24}N_4S$. Структурная формула реагента ДТМ представлена ниже:



Реагент ДТМ относится к серосодержащим производным пиразолов, который применяют в аналитической химии для осаждения (мышьяка, висмута, теллура, свинца, сурьмы, платины, рения, молибдена, олова, золота) и экстракционно-фотометрических методов анализа [7, 8].

Флотационными исследованиями показано, что дитиопирилметан в сочетании с бутиловым ксантогенатом калия (БКК) проявляет собирательную активность по отношению к сульфидным минералам, а в слабокислой среде может быть использован в качестве индивидуального собирателя при флотации ZnS , $CuFeS_2$ и PbS [9]. Фотометрическим методом установлено, что ДТМ обладает важным для флотации свойством — устойчивостью в твердом состоянии и при хранении в растворах кислот в отсутствии окислителей. При флотации золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения введение дитиопирилметана в пульпу в присутствии бутилового ксантогената повышает содержание и извлечение мышьяка в концентрат, по сравнению с результатами, полученными в присутствии одного БКК.

Поскольку в золотомышьяковых рудах золото ассоциировано главным образом с арсенопиритом, представлялось целесообразным исследовать характер взаимодействия ДТМ с золотом для использования его в качестве селективного собирателя при обогащении золотосодержащих руд.

Цель работы — изучение процесса взаимодействия реагента ДТМ с золотом в условиях флотации и анализ адсорбционных и флотационных характеристик реагента по отношению к золотосодержащему арсенопириту.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования выполнены на мономинеральных фракциях арсенопирита и золотосодержащего арсенопирита крупностью $-0.1 + 0.063$ мм (флотационные исследования), $-0.063 + 0.044$ мм (сорбционные исследования методом УФ-спектроскопии), $-0,044$ мм (ИК-спектроскопия) и шлифах арсенопирита размером 10×10 мм, а также на пробе руды Олимпиадинского месторождения, представляющей собой золотосодержащую арсенопиритную карбонатно-силикатную руду с выделениями пирротина, пирита, арсенопирита и антимонита (содержание основных элементов, %: As — 0.32; Sb — 0.16; S — 1.7; Fe — 3.22; Au — 2.4 г/т).

В качестве реагентов-собирателей использовали дитиопирилметан и бутиловый ксантогенат калия, регулятор комплексобразования — роданид аммония NH_4SCN , вспениватель — метилизобутилкарбинол (МИБК).

Адсорбцию реагента ДТМ изучали методом сканирующей электронной и лазерной микроскопии на аншлифах арсенопирита ($FeAsS$) по методике, разработанной в ИПКОН РАН [6]. Шлифы арсенопирита помещали в раствор реагента (0.1 % ДТМ) и выдерживали в течение часа, после чего промывали водопроводной, а затем дистиллированной водой. Образцы высушивали на воздухе при нормальных условиях, после чего анализировали. Морфологию и элементный состав минеральных аншлифов и новообразований на них до и после контакта с реагентом изучали на аналитическом сканирующем электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1420VP, оснащённом рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором INCA 350, и на лазерном микроскопе (KEYENCE с VK-9700).

ИК-спектроскопия проводилась на ИК-фурье спектрометре IR-Affinity (Shimadzu) в диапазоне обратных длин волн от 4000 до 400 cm^{-1} со спектральным разрешением 4 cm^{-1} . Навеска минерала (-0.044 мм) массой 1 г помещалась в камеру лабораторной флотационной машины и агитировалась с дистиллированной водой при естественном рН и $T : Ж = 1 : 3$ в течение 1 мин,

затем одновременно подавался раствор регулятора комплексообразования — роданид аммония [10]. При проведении адсорбционных экспериментов концентрация ДТМ была постоянной и составляла $1.18 \cdot 10^{-3}$ моль / л, в то время как концентрация NH_4SCN изменялось таким образом, чтобы отношение (масс., г) NH_4SCN и ДТМ при агитации составляло 1 : 1; 2 : 1; 3 : 1. Время контакта с реагентом составило 3 мин, затем твердую фазу отделяли фильтрацией, промывали десятикратным объемом дистиллированной воды и высушивали на воздухе.

УФ-спектрофотометрическим методом на спектрофотометре UV-1700 Shimadzu выполнена качественная и количественная оценка адсорбции ДТМ на чистом арсенопирите и арсенопирите с золотом. Адсорбцию реагента ДТМ определяли по разнице исходной и остаточной концентрации реагента в жидкой фазе минеральной суспензии в соответствии с законом Буггера – Ламберта – Бера. Для определения остаточной концентрации реагента ДТМ навеску минерала массой 0.5 г помещали в стеклянный стаканчик, добавляли 25 мл буферного раствора (рН 9.18). Раствор с реагентом перемешивали 5 мин, жидкую фазу отфильтровывали и фильтрат помещали в кювету и анализировали на спектрометре.

Флотационные исследования мономинеральной фракции арсенопирита и арсенопирита с наноразмерным золотом крупностью $-0.1 + 0.063$ мкм и массой 1 г выполняли в лабораторной машине ($V = 25$ мл). Обработку реагентами-собирателями осуществляли в течение 1 мин, пенообразователем — 0.5 мин, рН 9.18. В течение 1 мин проводилась флотация с получением концентрата и хвостов.

Для рудной флотации навески руды Олимпиадинского месторождения массой 200 г доизмельчали в шаровой мельнице марки “62 МЛ” до 85 % класса -0.074 мкм. Флотационные испытания осуществляли во флотационной машине Механобр с объемом камеры 500 мл по схеме прямой флотации в открытом цикле с получением концентрата и хвостов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что производные пиразолов и тиопиразолов применяют также в качестве аналитических реагентов-комплексообразователей для мышьяка [11, 12]. Для уточнения механизма взаимодействия реагента с арсенопиритом и золотом проведено исследование адсорбции реагента ДТМ как на чистом арсенопирите, так и на арсенопирите с золотом.

На фотографиях, полученных на лазерном и электронном микроскопах (рис. 1а, б), на поверхности чистого арсенопирита обнаружены округлые выделения реагента. С помощью рентгеновского спектра (рис. 1в) новообразований выявлен высокий пик углерода, что свидетельствует об адсорбции реагента ДТМ на арсенопирите.

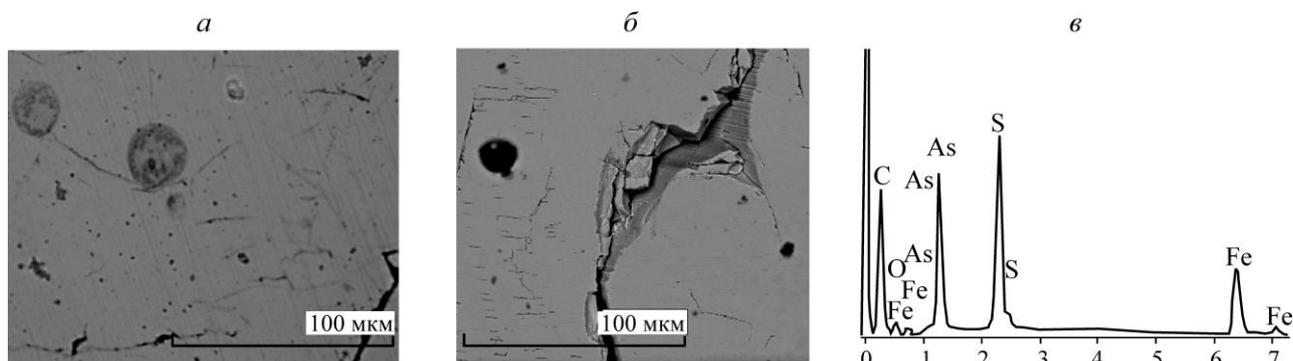


Рис. 1. Микрофотографии, полученные на лазерном микроскопе (а), электронном микроскопе (б), и рентгеновский спектр (в) участка шлифа арсенопирита после контакта с 0.5 % раствором реагента ДТМ. Метка 100 мкм

На микрофотографии вокруг скоплений золота (рис. 2а, б) обнаружены темные участки реагента, свидетельствующие об адсорбции ДТМ на золоте.

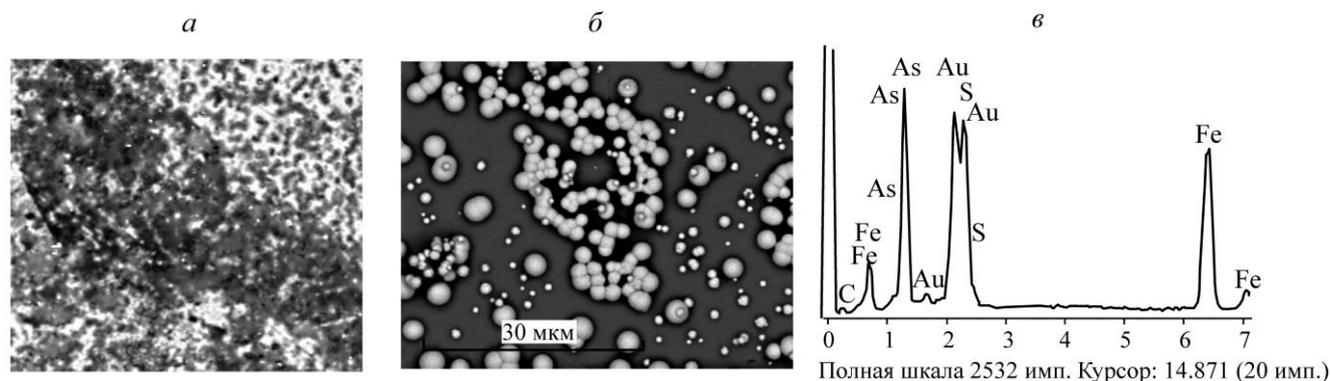


Рис. 2. Микрофотографии, полученные на лазерном микроскопе (а), электронном микроскопе (б), и рентгеновский спектр (в) участка аншлифа арсенопирита с наноразмерным золотом после контакта с 0.5% раствором реагента ДТМ. Метка 100 мкм

Исследование взаимодействия реагента ДТМ с арсенопиритом проводилось методом ИК-спектроскопии в присутствии модификатора — роданида аммония. Спектральные кривые, характерные для ДТМ, показаны на рис. 3а. После обработки арсенопирита реагентом на спектрах выявлены полосы, указывающие на адсорбцию ДТМ на его поверхности (полосы 1350, 1498, 1542 см^{-1}), причем полосы идентифицируются при соотношении NH_4SCN и ДТМ 1 : 1 (рис. 3б). С увеличением концентрации роданида характерные пики ДТМ исчезают.

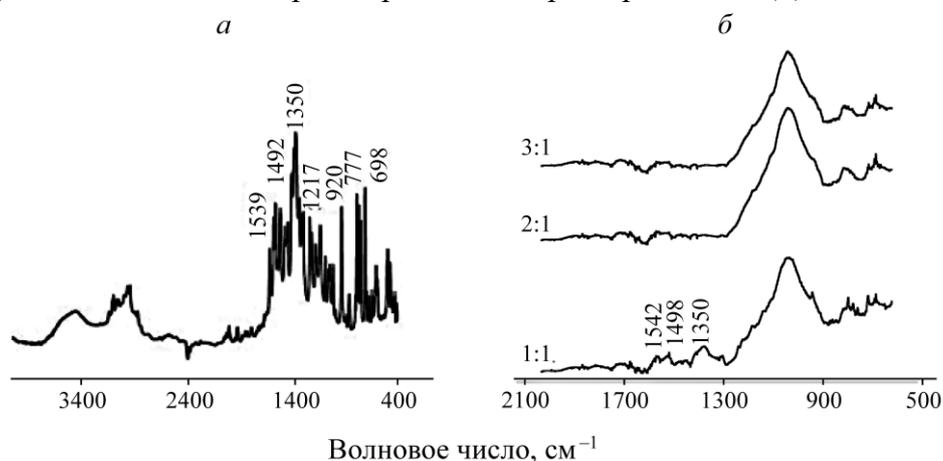


Рис. 3. ИК-спектр: дитиопириметана (а), арсенопирита после взаимодействия с ДТМ (б) при соотношении NH_4SCN и ДТМ (масс., г) 1 : 1; 2 : 1; 3 : 1

Методом УФ-спектроскопии исследованы сорбционные свойства реагента ДТМ на арсенопирите и арсенопирите с наноразмерным золотом. Характеристический максимум поглощения раствора ДТМ, наблюдающийся при $\lambda = 288$ нм (рис. 4а), позволяет количественно оценить адсорбцию реагента на минерале.

Отмечено, что после контакта раствора ДТМ с минералом (рН 9,18) меняется характерный для реагента спектр: помимо характеристического максимума при $\lambda = 288$ нм появляется максимум при $\lambda = 266$ нм, соответствующий дисульфиду дитиопириметана (ДСДТМ) [9]. С увеличением концентрации ДТМ с 10 до 50 мг/л (рис. 4б) адсорбция на арсенопирите с золотом

возрастает более чем в 2 раза (с 0.11 до 0.25 мг/г) и более чем в 1.3 раза превышает адсорбцию реагента на минерале без золота (с 0.05 до 0.07 мг/г), которая практически не меняется с ростом концентрации реагента.

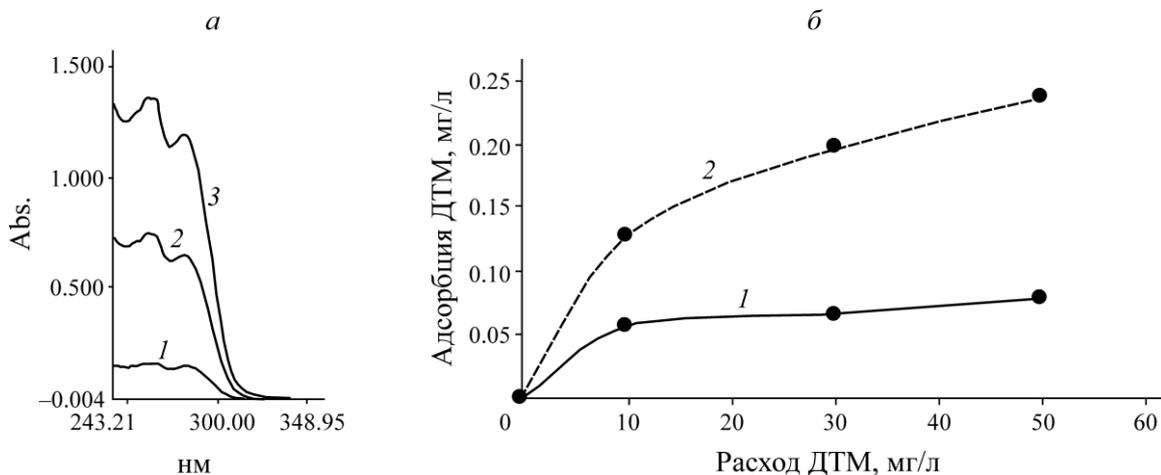


Рис. 4. УФ-спектры раствора ДТМ (с концентрацией 10 (1), 30 (2) и 50 (3) мг/л) после контакта с арсенопиритом с наноразмерным золотом — а; адсорбция ДТМ на чистом арсенопирите (1) и арсенопирите с золотом (2) — б

Сравнительные флотационные исследования проводились на минеральных фракциях чистого арсенопирита и арсенопирита с наноразмерным золотом при различных реагентных режимах: с ДТМ (100 г/т), с БКК (100 г/т), при совместном введении ДТМ (100 г/т) и БКК (100 г/т), а также в присутствии роданида аммония (рис. 5).

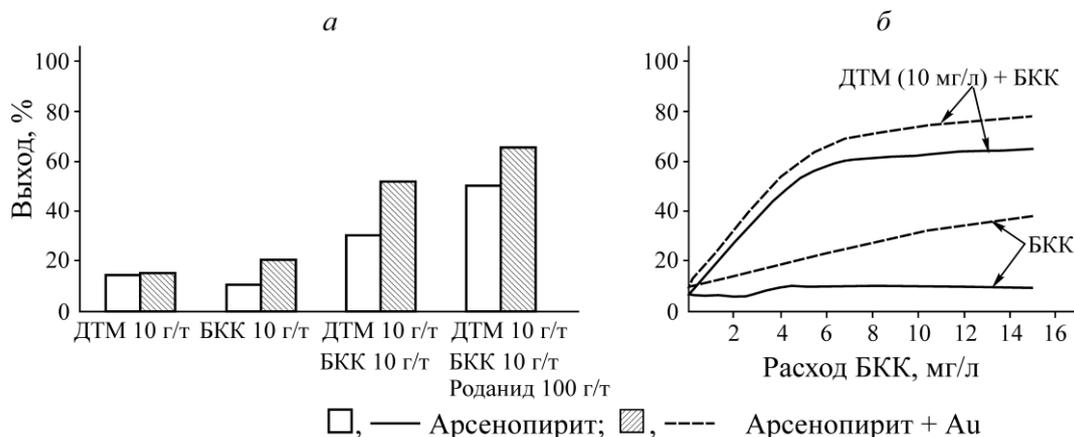


Рис. 5. Результаты сравнительной мономинеральной флотации арсенопирита и арсенопирита с золотом: а — при разных реагентных режимах; б — при разной концентрации БКК (ДТМ = const 10 мг/л, БКК 0 – 15 мг/л)

Значительное повышение выхода арсенопирита с золотом получено при сочетании ДТМ с БКК (ДТМ 100 г/т, БКК 100 г/т) до 50 %, в то время как выход чистого арсенопирита повышается незначительно (до 30 %), по сравнению с показателями флотации, полученными с одним БКК или ДТМ (рис. 5а). Отмечено, что введение роданида аммония (соотношение ДТМ: $\text{NH}_4\text{SCN} = 1 : 1$) способствует повышению выхода арсенопирита с золотом до 65 %, а чистого арсенопирита — до 50 %. На рис. 5б представлено влияние расхода БКК на результаты сравнительной флотации чистого арсенопирита и арсенопирита с наноразмерным золотом и сочета-

ние БКК с ДТМ (ДТМ = const 10 мг/л, БКК 0–15 мг/л) и установлено повышение выхода как чистого арсенопирита, так и арсенопирита с наноразмерным золотом до 65 и 78 % соответственно. Причем выход золотосодержащего арсенопирита на 40 % выше, чем при использовании одного БКК.

Флотационные исследования реагентного режима с использованием ДТМ в качестве дополнительного реагента-собирателя выполнены на пробе золотомышьяковистой руды Олимпиадинского месторождения по классической схеме прямой флотации в присутствии БКК в открытом цикле с получением концентрата и хвостов. Флотационные испытания подтвердили высокую эффективность применения ДТМ в комплексе с бутиловым ксантогенатом (таблица).

Технологические показатели флотации золотосодержащей руды

Номер опыта	Реагент, г/т	Продукт	Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
1	БКК	Концентрат	20.97	8.80	73.55
		Хвосты	79.03	0.84	26.45
		Исходное	100.00	2.51	100.00
2	БКК+ДТМ	Концентрат	7.13	28.35	82.85
		Хвосты	92.87	0.45	17.15
		Исходное	100.00	2.44	100.00

Совместное применение реагентов ДТМ и БКК обеспечивает как значительное повышение качества концентрата по золоту на 19.5 г/т, так и увеличение извлечения на 9.3 % (с 73.55 до 82.85 %).

ВЫВОДЫ

На основе анализа результатов современных физико-химических методов исследования установлен механизм адсорбции дитиопирилметана на природном и золотосодержащем арсенопирите. Количество адсорбированного реагента на арсенопирите с наноразмерным золотом в 3 раза выше, чем на арсенопирите без золота, что обеспечивает значительное повышение флотуемости золотосодержащего минерала. Флотационный выход арсенопирита с золотом при использовании сочетания БКК и ДТМ на 40 % выше, чем с одним БКК.

Применение реагента ДТМ в сочетании с БКК в технологии флотационного обогащения золотомышьяковистой Олимпиадинской руды позволяет получить концентрат с содержанием золота более 28 г/т в одну стадию флотации при снижении потерь золота с хвостами флотации.

Авторы благодарят канд. техн. наук М. В. Рязанцеву, канд. геол.-минерал. наук Е. В. Копорулину и канд. геол.-минерал. наук В. А. Минаева за помощь в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заернюк В. Л., Черникова Л. И., Забайкин Ю. В. Тенденции, проблемы и перспективы развития золотодобывающей отрасли России // Финансовая аналитика: проблемы и решения. — 2017. — Т. 10. — № 9. — С. 972–986.
2. Чантурия В. А., Иванова Т. А., Копорулина Е. В. Методика оценки эффективности взаимодействия флотационных реагентов с золотосодержащим пиритом // Цв. металлы. — 2010. — № 8. — С. 16–19.

3. Матвеева Т. Н., Чантурия В. А., Гапчич А. О., Гетман В. В. О применении новой композиции реагентов при флотации серебросодержащих оловянных руд // ФТПРПИ. — 2018. — № 1. — С. 137–143.
4. Матвеева Т. Н., Гетман В. В., Рязанцева М. В., Каркешкина А. Ю., Ланцова Л. Б. Обогащение упорных оловянных руд с применением новых реагентов для извлечения цветных и благородных металлов // ФТПРПИ. — 2019. — № 5. — С. 150–157.
5. Matveeva T. N., Chanturia V. A., Gromova N. K., Getman V. V., Karkeshkina A. Yu., Experimental substantiation of cassiterite surface modification by stable metal-absorbent systems as a result of selective interaction with IM-50 and ZHKTM agents, J. of Min. Sci., 2019, Vol. 55, No 2. — P. 297–303.
6. Иванова Т. А., Чантурия В. А., Зимбовский И. Г. Новые способы экспериментальной оценки селективности реагентов-собирателей для флотации золота и платины из тонковкрапленных руд благородных металлов // Обогащение руд. — 2013. — № 5. — С. 127–137.
7. Щербакова Л. В., Чеботарев В. К. Применение серосодержащих производных пиразола в аналитической химии. // Изв. АГУ. — 2003 — № 3. — С. 37–48.
8. Щербакова Л. В. Физико-химические параметры комплексов ионов металлов с тиопроизводными пиразола и способ определения констант равновесия: дис. ... канд. хим. наук. — Барнаул, 2005.
9. Иванова Т. А., Зимбовский И. Г., Гетман В. В., Каркешкина А. Ю. Подготовка и апробация аналитического реагента дитиопирилметана в качестве реагента для флотации минералов // Обогащение руд. — 2018. — № 12. — С. 38–44.
10. Зимбовский И. Г. Физико-химическое обоснование нового реагента собирателя класса пиразола при флотационном разделении сульфидов медно-цинковых руд: дис. ... канд. техн. наук. — М., 2013.
11. Акимов В. К., Ефремова Л. В., Рудзит Г. П. Взаимодействие мышьяка с некоторыми производными пиразолона // Журн. аналит. химии. — 1978. — Т. 33. — № 5. — С. 934–937.
12. Рудзит Г. П., Ефремова Л. В., Акимов В. К. Комплексные соединения мышьяка и сурьмы с некоторыми производными тиопиразолона и их экстракция // Пиразолоны в аналитической химии: тез. докл. — Пермь, 1980. — С. 102–109.

Поступила в редакцию 01/VII 2020

После доработки 05/VII 2020

Принята к публикации 09/VII 2020