

А.О. Гапчич**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОБИРАТЕЛЯ КЛАССА ДИТИАЗИНОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД***

Приведено теоретическое обоснование выбора реагента класса дитиазинов Пергидро-1,3,5-дитиазин-5-ил-метан (МТХ) для селективной флотации золота. Представлены результаты исследования сорбционных свойств нового собирателя МТХ, которые показали селективные свойства реагента по отношению к золоту. Флотационные испытания нового реагента проводились на хвостах гравитационного обогащения золотосодержащей руды. Результаты флотации показали, что использование в качестве собирателя смеси ксантогената и МТХ при их соотношении от 25 до 50 процентов способствует повышению технологических показателей при флотации золотосодержащего сырья.

Ключевые слова: флотация, золото, золотосодержащие руды, ксантогенат, дитиазины, пирит, сорбция.

Практика применения флотационных реагентов находится в соответствии с принципом Пирсона [1]. Так при флотации золота, роль адсорбционных центров на поверхности которых выполняют мягкие кислоты Льюиса: Au^+ и Au^{3+} , являются областью применения сульфгидрильных собирателей, реагирующих с поверхностью золотосодержащих минералов через тиольную серу [2].

При флотационном обогащении золотосодержащих руд в качестве реагентов собирателей для золота на многих обогатительных фабриках традиционно используются ксантогенаты, дитиофосфаты, реже – дитиокарбаматы, меркаптаны, соли жирных кислот и другие флотационные реагенты.

Ксантогенаты легко могут окисляться до диксантогенида, который образует сорбционный слой не только с сульфидами цветных и благородных металлов, но и с сульфидами железа, что определяет неселективность данного реагента по отношению к сульфидным минералам железа [3].

Дитиофосфаты (аэрофлоты) как собиратели более слабые, чем ксан-

тогенаты, более устойчивые в кислых средах и не окисляются кислородом воздуха, содержащимся в пульпе [3, 4]. Поскольку сульфиды железа флотируются несколько слабее, чем сульфиды цветных металлов, то дитиофосфаты более селективны при флотации цветных и благородных металлов в присутствии сульфидов железа. Однако, содержащиеся в молекуле дитиофосфата атомы кислорода, оттягивают отрицательный заряд, в результате чего, связь с мягкими кислотами Льюиса становится слабой. По этой причине на поверхности минерала образуется недостаточный сорбционный слой, что определяет сравнительно низкое извлечение благородных и цветных металлов при флотации.

Подавление флотации сульфидов железа традиционными способами приводит также и к снижению флотационной активности золота.

Получаемые по действующим схемам концентраты с применением традиционных собирателей характеризуются низким содержанием золота, что приводит к существенному увеличению затрат на дальнейшую переработку

* Работа выполнена в рамках государственного задания ИПКОН РАН по теме 0138-2014-0002.

золотосодержащего продукта: цианирование, бактериальное выщелачивание и др. Большой вклад в изучении механизма взаимодействия собирателей с золотом внесли российские и зарубежные ученые: И.А. Каковский, И.Н. Плаксин, В.А. Глембоцкий, В.И. Рябой, В.А. Чантурия, О.С. Богданов, Г.В. Седельникова, П.М. Соложенкин, М.И. Манцевич и др., а также исследования, проведенные в институтах ИПКОН РАН, Механобр, Гинцветмет, Гиредмет и Иргиредмет. Однако до сих пор не были предложены эффективные реагенты-собиратели, обеспечивающие селективное взаимодействие с золотом с целью выделения только золотосодержащих сульфидов. Поэтому изыскание новых селективных реагентов-собирателей для золота, обеспечивающих не только повышение извлечения золота, но и качество концентратов, является актуальной научной и технологической задачей.

В аналитической химии золота в качестве реагентов было изучено большое число органических соединений, среди которых: азосоединения, амины, diketоны, тиокислоты, тиомочевина и ее аналоги и др. [5, 6]. Много методов определения и концентрирования золота основано на реакциях в сильно-кислой, хлоридной среде, или в среде органических растворителей, или при высокой температуре. В реальных условиях флотации взаимодействие реагента с поверхностью металла должно осуществляться в разбавленных растворах реагента. Поэтому на основании анализа работ по аналитической химии золота, отечественных и зарубежных исследований по флотации металлов благородных металлов выбран реагент пергидро-1,3,5-дитиазин-5-ил-метан (МТХ) – селективный сорбент для благородных металлов.

Пергидро-1,3,5-дитиазин-5-ил-метан (МТХ) – гетероциклическое сероазотсодержащее соединение, в котором

донорные атомы третичного азота и серы разделены углеводородными мостиками. Гетероциклические сероазотсодержащие соединения применяются в качестве собирателей для цветных и благородных металлов (меркаптобензотиазол, бутилтиосемикарбазид и т.д.). В ИПКОН РАН проводились исследования многокомпонентного реагента ПРОКС, в состав которого входят гетероциклические соединения [7].

МТХ – технический продукт, который содержит 70–85% основного вещества класса дитиазинов и побочные продукты полимеризации, образовавшиеся в процессе его синтеза. Для исследований реагент МТХ очищали переосаждением, для чего навеску технического продукта перемешивали в 0,3 Н растворе HCl в ультразвуковой камере. Нерастворившуюся часть реагента, содержащую преимущественно полимерные побочные продукты синтеза, отделяли фильтрацией. К фильтрату добавляли раствор 0,2 Н NaOH до образования осадка индивидуального вещества пергидро-1,3,5-дитиазин-5-ил-метана, который отделяли и высушивали на воздухе. Таким образом, получали белое кристаллическое вещество, растворимое в подкисленных водных растворах.

Для изучения механизма селективных свойств реагента МТХ по отношению к золоту были выполнены исследования сорбции этого собирателя на золоте и природном пирите. Сорбционные исследования проводили методом спектрофотометрирования жидкой фазы, отфильтрованной после контакта минерала с реагентом, в ультрафиолетовой области спектра. Измерения осуществляли на спектрофотометре марки «Shimadzu UV-1700», который позволяет получать данные как в виде графически выполненного спектра, так и в виде численных значений максимумов и минимумов поглощения с указанием длины волны.

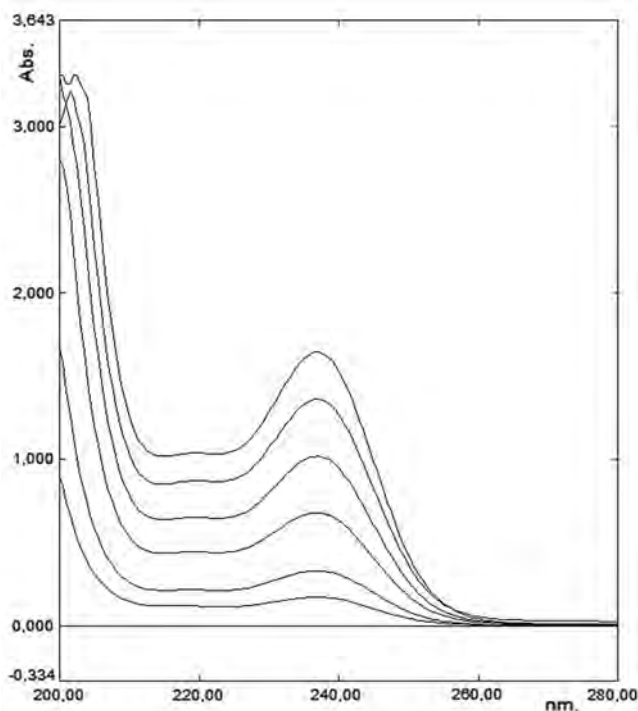


Рис. 1. Спектры растворов МТХ с концентрацией 50-500 мг/л в области длин волн 200-280 нм

Растворы с концентрациями 50-500 мг/л приготовленные из 0,1% раствора МТХ имеют ярко выраженный максимум при длине волны 237 нм (рис. 2). Величины светопоглощения этих растворов зависят от концентрации в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера.

Для проведения сорбционных опытов были использованы навески пиритов Березовского месторождения с искусственно нанесенным на поверхность золотом и без золота, класс крупности $-0,044+0,063$ мм.

Спектры растворов, полученные после обработки минералов с МТХ представлены на рис. 2.

На рис. 3 представлена зависимость адсорбции

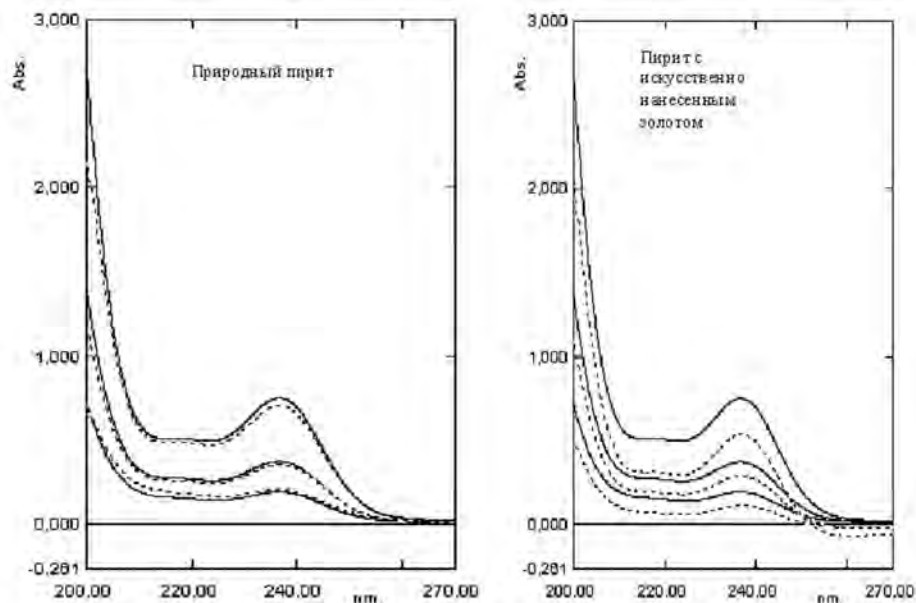


Рис. 2. Спектры растворов МТХ после взаимодействия с минералом (пунктирные линии) и спектры исходных растворов МТХ (сплошные линии)

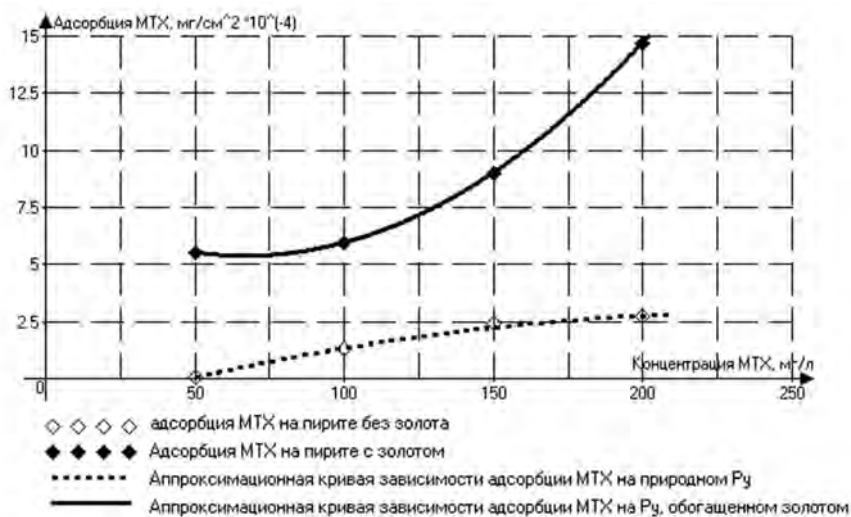


Рис. 3. Адсорбция МТХ на пирите с искусственно нанесенным золотом и пирите, не содержащем золота

МТХ на минералах от исходной концентрации реагента в растворе. Величину адсорбции МТХ определяли по остаточному количеству реагента в жидкой фазе после контактирования с минералом. Удельная поверхность минерала данной крупности рассчитывалась по методу Брюнера-Эммета-Теллера (БЕТ). Как видно из рис. 3 на минерале с нанесенным на поверхность золотом реагент адсорбируется гораздо активнее, чем на природном пирите. Эти результаты подтверждают селективное взаимодействие реагента МТХ с золотом.

Для исследования сорбционных свойств реагента МТХ с использованием аналитической электронной спектроскопии были подготовлен шлиф пирита Березовского месторождения, размером $\sim 1 \times 1 \times 0,5$ см, обработанный раствором HAuCl_4 , так чтобы металлическое золото лишь частично покрывало поверхность минерала (рис. 4).

На образце после обработки МТХ были обнаружены локальные выделения золота, покрытые пятнами органического происхождения (рис. 5).

На рентгеновском спектре участка пирита, обработанного раствором

МТХ (рис. 5, б), наблюдаются пики, характерные для золота, серы и углерода, что также может свидетельствовать об образовании сорбционного слоя на поверхности золота.

Сравнительную мономинеральную флотацию пирита, с искусственно нанесенным золотом, и природного пирита с использованием реагента МТХ и бутилового ксантогената проводили по следующей схеме: флотацию проводили в известковой среде при pH 9, добавляли реагент при концентрациях: 5, 10 и 15 мг/л, перемешивали 5 минут, добавляли пенообразователь МИБК (1 мг/л) и флотировали 3 мин. В каждом эксперименте проводили опыты с нулевой концентрацией реагента.

Результаты исследования флотационных свойств МТХ по отношению к минералам, приведены на рис. 6, а, б. Пирит с нанесенным золотом флотируется реагентом МТХ менее активно, чем с ксантогенатом. Однако при более высоких концентрациях этого реагента выход золотосодержащего пирита достигает тех же значений, что при флотации ксантогенатом. Максимальный выход пирита без золота с реагентом МТХ составил 9%, с ксан-

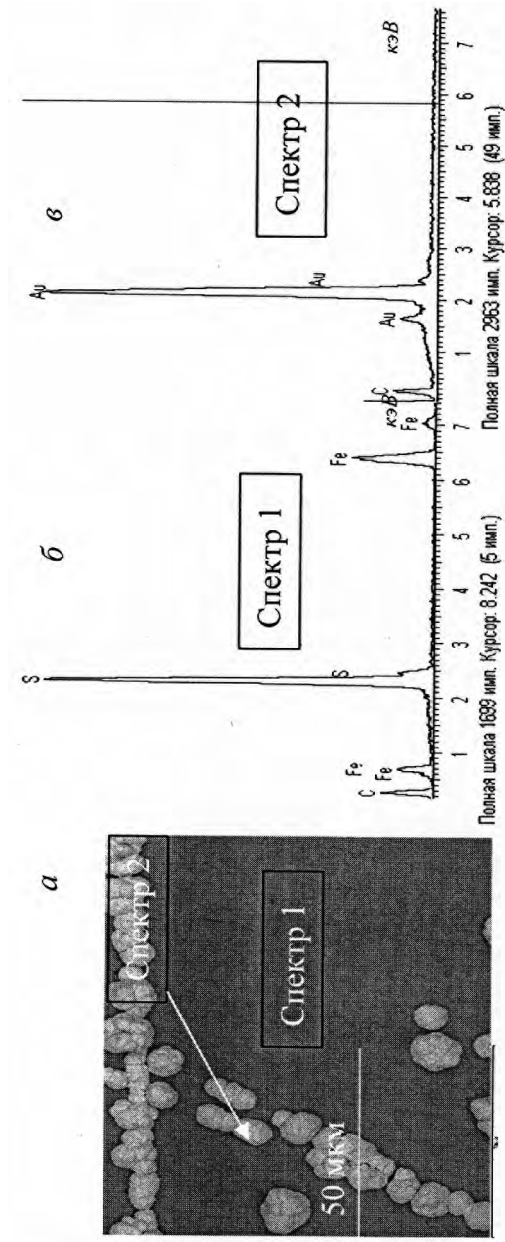


Рис. 4. Микрофотография участка шифа пирита, частично покрытого золотом (а) (б); рентгеновские спектры участков пирита от области 1 (в) и 2 (г); рентгеновские спектры участков арсенопирита от области 3 (д) и 4 (е)

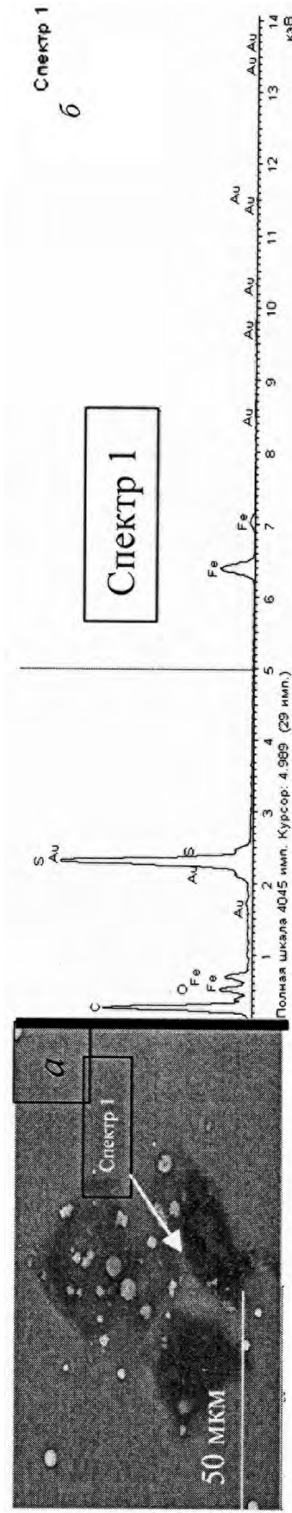


Рис. 5. Фотография участка пирита с выделениями золота, после обработки МТХ (а); рентгеновский спектр от участка 1 с выделениями золота, покрытыми пятнами органического происхождения (б)

тогенатом – 85%. Таким образом, МТХ обладает селективными свойствами по отношению к металлическому золоту в отличие от ксантогената, который активно флотирует как природный, так и обогащенный золотом пирит.

Рудную флотацию с использованием МТХ и бутилового ксантогената проводили на хвостах гравитационного обогащения кварц-сульфидной золото-содержащей руды одного из месторождений Красноярского края. Навеску руды измельчали до крупности 80% класса $-0,074$ мм. В основную флотацию подавали собиратель: индивидуально бутиловый ксантогенат (БКс), МТХ или сочетание МТХ с ксантогенатом. Расход собирателя при индивидуальной подаче составлял 60 г/т, время флотации 6 мин. При флотации в присутствии сочетания собирателей сначала дозировали реагент МТХ до расхода 15 г/т или 30 г/т, флотировали 3 мин., затем добавляли БКс при расходе 45 г/т или 30 г/т и флотировали еще 3 мин. Таким образом, общий расход собирателя в этих опытах составлял 60 г/т. После основной флотации проводили контрольную флотацию, в которую подавали 25 г/т БКс. Флотационная схема и реагентный режим представлены на рис. 7.

В таблице представлены результаты флотационных опытов, проведенных по данной схеме.

Реагент МТХ показал высокую селективность по отношению к золоту, но недостаточную эффективность со-

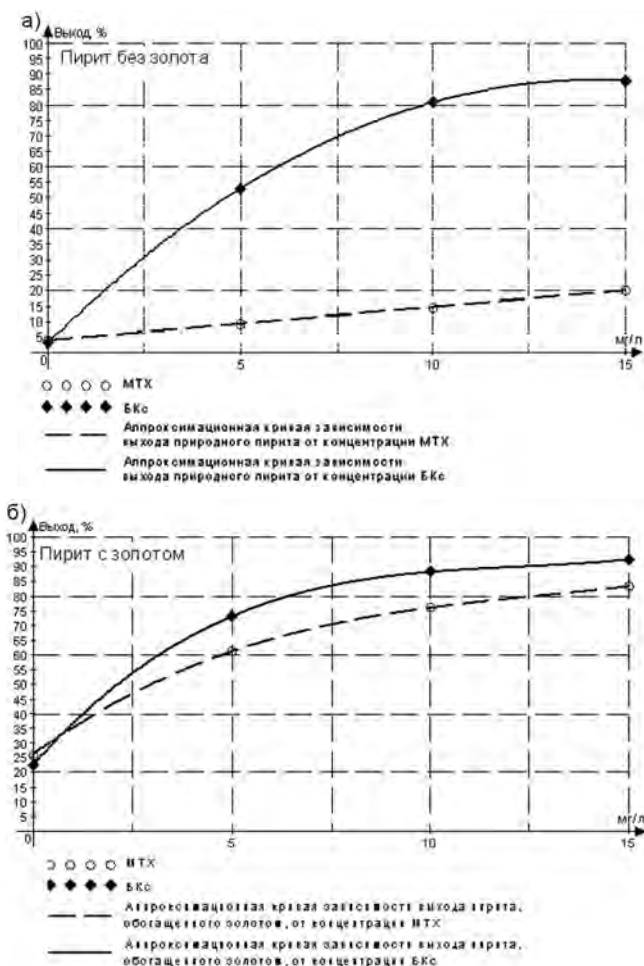


Рис. 6. Зависимости выхода минерала при флотации от расхода реагента: а) пирит без золота; б) пирит с золотом

бирательных свойств, что приводило к потере золота с хвостами. Однако в сочетании с БКс собиратель МТХ позволяет повысить извлечение золота в концентрат (с 91 до 94,4%). Кроме того, этот реагент может быть рекомендован для получения более качественного золотосодержащего концентрата, т.к. содержание золота в концентрате при использовании МТХ увеличивается в 2 раза [8].

Использование в качестве собирателя смеси БКс и пергидро-1,3,5-дитиазин-5-ил-метана при их опти-



Рис. 7. Схема и реагентный режим флотации хвостов гравитации

Результаты опытов по флотации хвостов гравитации кварц-сульфидной золотосодержащей руды с применением ксантогената и реагента МТХ

№ опыта	Наименование продукта	Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
Ксантогенат 60 г/т				
1	Концентрат основной флотации	12,22	31,32	91,12
	Концентрат контрольной флотации	3,87	2,28	2,10
	Хвосты	83,91	0,34	6,78
	Исх. руда	100	4,2	100
МТХ 15 г/т, Ксантогенат 45 г/т				
2	Концентрат основной флотации	11,53	35,7	94,62
	Концентрат контрольной флотации	2,62	3,04	1,83
	Хвосты	85,85	0,18	3,55
	Исх. руда	100	4,35	100
МТХ 30 г/т, Ксантогенат 30 г/т				
3	Концентрат основной флотации	11,42	34,7	94,48
	Концентрат контрольной флотации	3,40	2,55	2,07
	Хвосты	85,18	0,17	3,45
	Исх. руда	100	4,19	100
МТХ 60 г/т				
4	Концентрат основной флотации	6,49	61,68	89,28
	Концентрат контрольной флотации	1,98	8,54	3,78
	Хвосты	91,53	0,34	6,94
	Исх. руда	100	4,48	100

мальном соотношении от 25 до 50% способствует повышению технологи-

ческих показателей при флотации золотосодержащего сырья [9].

Галпич А.О. – инженер, e-mail: alex87rapid@mail.ru,
Институт проблем комплексного освоения недр РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пирсон Р.Дж. Жесткие и мягкие кислоты и основания // Успехи химии. – 1971. – Т. 40, вып. 7. – С. 1259–1282.
2. Шубов Л.Я. Запатентованные флотационные реагенты и их применение. – М.: Недра, 1973.
3. Соложенкин П.М., Пулатов Г.Ю., Емельянова Э.А. Флотационные реагенты. – Душанбе: Дониш, 1980.
5. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. – М.: Наука, 1973.
6. Кульберг Л.М. Органические реагенты в аналитической химии. – М.: Госхимиздат, 1950.
7. Матвеева Т.Н., Недосекина Т.В., Иванова Т.А. Теоретические аспекты селективной флотации золотосодержащих сульфидов // Горный журнал. – № 4. – 2005.
8. Чантурия В.А., Недосекина Т.В., Гетман В.В., Галпич А.О. Новые реагенты для извлечения благородных металлов из труднообогатимых руд и продуктов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2010. – № 1.
9. Чантурия В.А., Иванова Т.А., Недосекина Т.В., Дальнова Ю.С., Галпич А.О., Зимбовский И.Г. Патент РФ № 2490070. Способ флотации сульфидных руд, содержащих благородные металлы. Номер заявки: 2012110118/03; Дата публикации: 16.03.2012. **ФИАС**

UDC 622.7:622.34

USING DITIAZIN COLLECTOR CLASS FOR GOLD-BEARING ORE FLOTATION

Gapchich A.O., Engineer, e-mail: alex87rapid@mail.ru,
Institute of Problems of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources
of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

Theoretical substantiation of ditiazin class reagent for gold selective flotation is given in article. Results of sorption researching and floatation properties of the new collector MTKH that improved selective properties to gold are presented. New reagent floatation test were carried out on wastage gravitational enrichment of gold-bearing ore. Flotation results detected using mix collector of xanthogenate and MTH at ratio from 25 to 50 percent promotes flotation technological rate increasing of gold-bearing materials.

Key words: flotation, gold, gold-bearing ores, xanthogenate, ditiazin, pyrite, sorption.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work is accomplished in the framework of the government assignment for IPKON RAS, topic 0138-2014-0002.

REFERENCES

1. Pirson R.Dzh. *Uspekhi khimii*. 1971, vol. 40, issue 7, pp. 1259–1282.
2. Shubov L.Ya. *Zapotentovannyye flotatsionnyye reagenty i ikh primeneniye* (Patented flotation agents and their application), Moscow, Nedra, 1973.
3. Solozhenkin P.M., Pulatov G.Yu., Emel'yanova E.A. *Flotatsionnyye reagenty* (Flotation agents), Dushanbe, Donish, 1980.
5. Busev A.I., Ivanov V.M. *Analiticheskaya khimiya zolota* (Analytical chemistry of gold), Moscow, Nauka, 1973.
6. Kul'berg L.M. *Organicheskie reaktivy v analiticheskoy khimii* (Organic agents in analytical chemistry), Moscow, Goskhimizdat, 1950.
7. Matveeva T.N., Nedosekina T.V., Ivanova T.A. *Gornyy zhurnal*, no 4, 2005.
8. Chanturiya V.A., Nedosekina T.V., Getman V.V., Gapchich A.O. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 2010, no 1.
9. Chanturiya V.A., Ivanova T.A., Nedosekina T.V., Dal'nova Yu.S., Gapchich A.O., Zimbovskii I.G. *Patent RU2490070*, 16.03.2012.