

УДК 622.765.06

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРМОМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ
С ЗОЛОТОМ И ПЛАТИНОЙ В УСЛОВИЯХ ОБОГАЩЕНИЯ
ТРУДНООБОГАТИМЫХ РУД БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

В. А. Чантурия, В. В. Гетман

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН, E-mail: viktoriki.v@gmail.com,
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Приведены результаты физических и физико-химических методов исследования взаимодействия модифицированных термоморфных полимеров с золото- и платиносодержащими сульфидами. Установлено селективное взаимодействие реагентов с благородными металлами и возможность их использования в качестве эффективных флокулянтов.

Термоморфные полимеры, модифицирование, платина, золото, флотация, флокуляция, оптическая микроскопия, электронная микроскопия и рентгенофазовый анализ

Основные потери благородных металлов (БМ), а именно золота и платины, связаны с микро- и наночастицами БМ, ассоциируемых с сульфидными минералами. Причиной потерь является тонкая неравномерная вкрапленность минералов и тесное взаимопрорастание ценных компонентов, разнообразие форм и размеров выделений соединений минералов (от эмульсионной до крупной), а также образование значительного количества тонких частиц при измельчении. Для доизвлечения ценных компонентов в шламистых фракциях следует разработать более эффективные и экономически выгодные методы концентрирования, основанные на применении селективных реагентов, а также методы предварительной селективной флокуляции с использованием флокулянтов и других гидрофобных соединений.

Из литературы известны методы концентрирования благородных металлов с помощью комплексообразующих сорбентов с азот- и серосодержащими функциональными группами [1, 2], но, как правило, данные методы применяются для концентрирования ценных компонентов из кислых или солянокислых растворов и не предназначены для использования в области обогащения.

Ранее в ИПКОН РАН впервые была проведена работа по созданию методов концентрирования платиноидов из тонкоизмельченных продуктов медно-никелевой платиносодержащей руды на основе модифицированных термоморфных полимеров, которые при нагревании пере-

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 гг." (проект RFMEFI60414X0043).

ходят из водорастворимого в твердое состояние с образованием устойчивого гидрофобного комплексного соединения с металлами платиновой группы [3, 4]. Отличительным свойством данного полимера является изменение его структуры с ростом температуры. Растворимость термоморфных полимеров в холодной воде позволит обеспечить однородность обработки рудных материалов, а изменение агрегатного состояния при нагреве повысит эффективность собирательного и флокулирующего действия реагента. Свойствами, присущими термоморфным полимерам, обладают сополимеры, синтезированные на основе изопропилакриламида и акрилоксисуцинимиды [5]. Селективность применения данных полимеров для БМ может быть реализована за счет их модифицирования при помощи селективных органических реагентов, способных образовывать комплексное соединение с благородными металлами в условиях флотации. В [6] была определена возможность образования комплексных соединений с БМ в условиях флотации для реагентов группы тиоамина и группы семикарбазида. На этом основании в ИПКОН РАН синтезированы полимеры с группой тиоамина — ТМПА и полимер с группой семикарбазида — ТМПБ.

Кроме того, установлено, что при флотации пробы богатой медно-никелевой руды Талнахского месторождения термоморфные полимеры обеспечивают повышение извлечения никеля, платины и палладия в концентрат на 5–15 % без снижения качества концентрата по сравнению с фабричным реагентным режимом [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование адсорбции термоморфных полимеров на новообразованиях Au на пирите и арсенопирите методом электронной микроскопии

Методами оптической, электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа исследованы морфология, размеры и элементный состав поверхности пирита с искусственно нанесенным золотом после его обработки 0.1 % раствором ТМПБ (рис. 1) и поверхности арсенопирита с искусственно нанесенным золотом после взаимодействия его с 0.1 % раствором ТМПА (рис. 2). Исследования проводили на аналитическом сканирующем электронном микроскопе LEO-1420VP с энергодисперсионной системой микроанализа INCA 350.

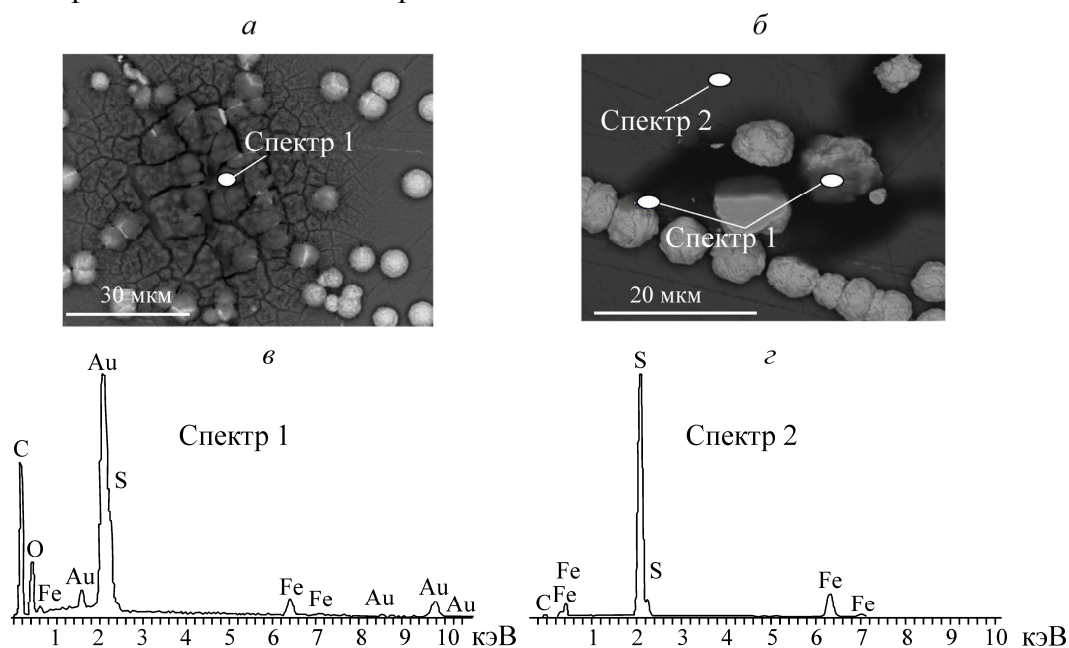


Рис. 1. Участки образца пирита с золотом после обработки раствором полимера ТМПБ (а, б); рентгеновские спектры участков (в, г)

Как видно из рис. 1 на участках минерала, содержащих золото, появились темные пятна. Отмечено, что полимер закрепляется на поверхности с частицами золота в виде толстой корки (рис. 1а) и в виде пятен (рис. 1б). Рентгеновский спектр (рис. 1в) участков более темного цвета содержит пик кислорода и высокий пик углерода, а спектр более светлого участка (рис. 1г) соответствует спектру пирита, на котором отсутствует полимер.

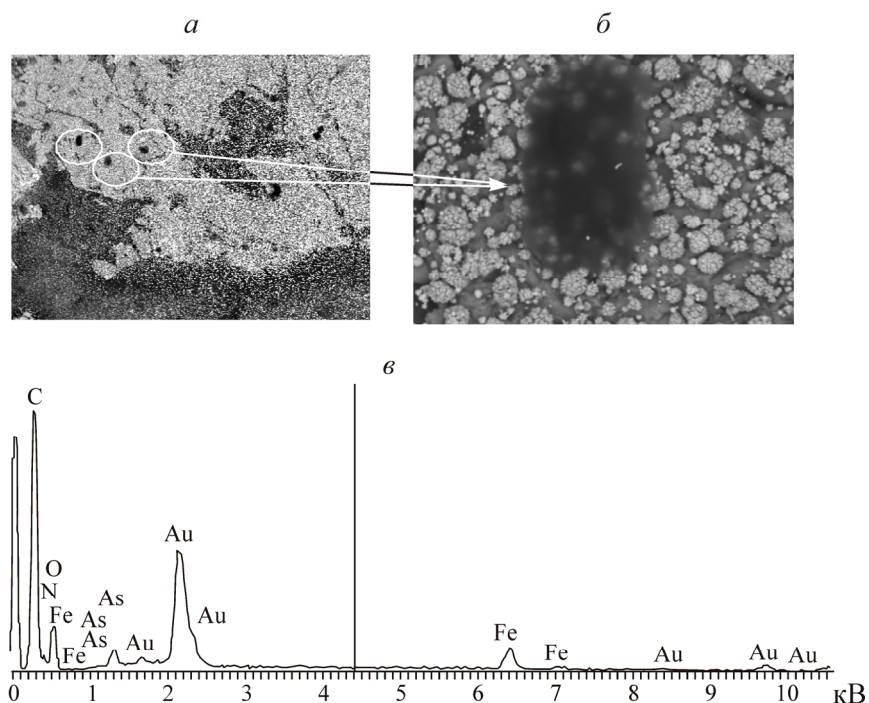


Рис. 2. Закрепление ТМПА на арсенопирите с искусственно нанесенным золотом (а, б); рентгеновский спектр (в)

На поверхности арсенопирита, покрытого частицами золота, полимер закрепляется в виде пленки размером 30 мкм (рис. 2а, б). Рентгеновский спектр темных участков (рис. 2в) показал наличие высоких пиков С, О и N, что свидетельствует о наличии органического соединения на поверхности золота.

Изучение адсорбции термоморфного полимера (ТМПБ) на металлической платине и платиносодержащем минерале — сперрилите ($PtAs_2$)

Для изучения закрепления термоморфного полимера на металлической платине и сперрилите методом электронной микроскопии образцы обрабатывали раствором ТМПБ. Для этого образец на 60 мин помещали в 0.1 % раствор ТМПБ. Затем его извлекали из раствора, промывали под струей водопроводной воды, ополаскивали дистиллированной и сушили на воздухе.

На рис. 3 представлено изображение одного и того же участка пластины платины после обработки полимером, полученное с помощью лазерного микроскопа KEYENCE (рис. 3а) и аналитического сканирующего электронного микроскопа LEO (рис. 3б). После обработки платины полимером на поверхности образца обнаружено новое соединение в виде тонкой пленки (рис. 3а, б). Причем форма новообразования на изображении рис. 3а повторяет форму темного пятна на изображении рис. 3б. На рентгеновском спектре темного участка (рис. 3г) наблюдается высокий пик углерода, небольшой пик азота и кислорода, которые не были обнаружены на спектре

участка чистой поверхности платины (рис. 3в). Эти данные могут свидетельствовать о том, что на металлической платине прочно закрепилось органическое соединение, а именно полимер, модифицированный бензилтиосемикарбазидом.

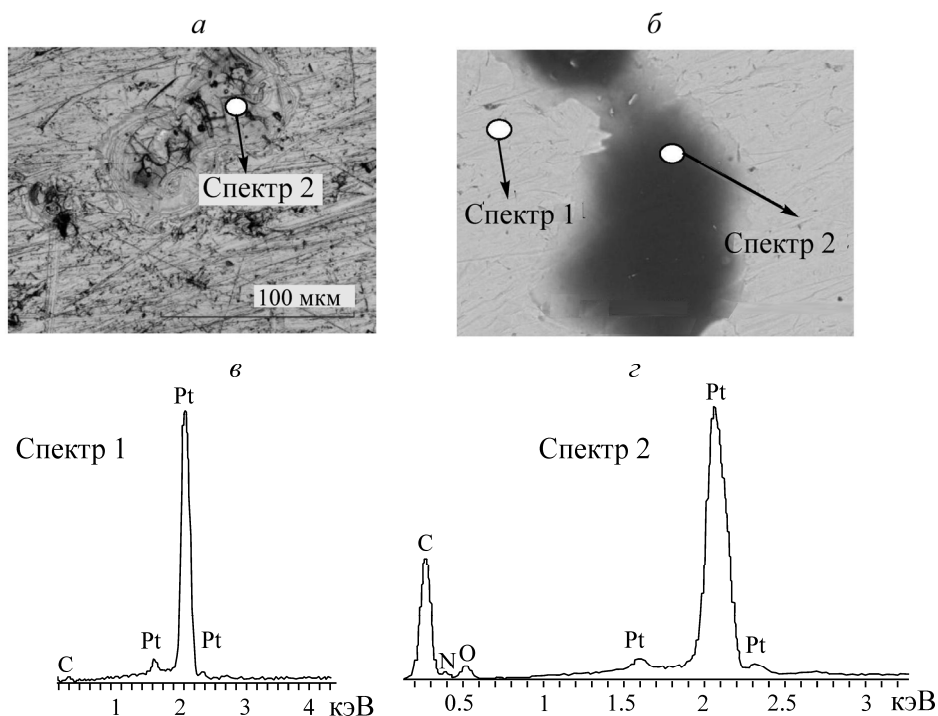


Рис. 3. Изображение поверхности платины, обработанной ТМПБ, полученное: *а* — на лазерном микроскопе KEYENCE; *б* — на аналитическом сканирующем электронном микроскопе Jeol; *в* — рентгеновский спектр чистого участка платины; *г* — то же участка платины с ТМПБ

После обработки сперрилита полимером (0.1% раствор ТМПБ) на поверхности минерала также возникают новообразования размером 20 мкм (рис. 4). Рентгеновский спектр участков показал наличие высоких пиков N, C, O, что свидетельствует о присутствии органического соединения на поверхности минерала — полимера.

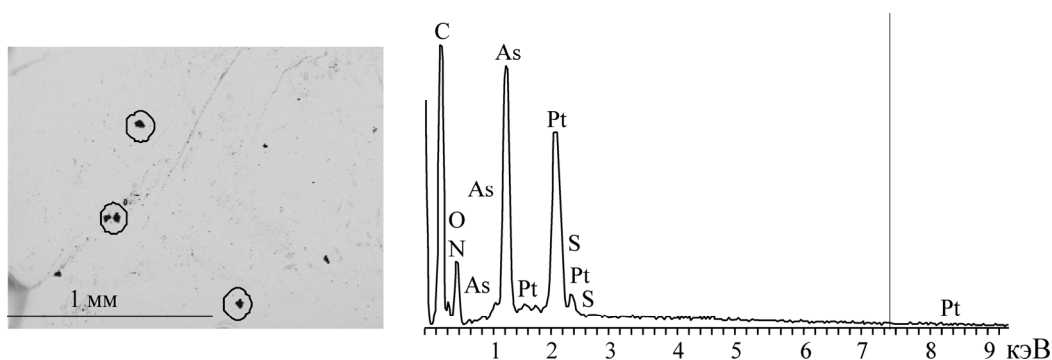


Рис. 4. Изображение и рентгеновский спектр поверхности сперрилита после взаимодействия с ТМПБ (0.1% раствор), полученные на аналитическом сканирующем электронном микроскопе LEO-1420VP с энергодисперсионной системой микроанализа INCA 350

Методом конфокальной лазерной микроскопии на лазерном микроскопе KEYENCE VK-9700 измерена толщина пленки полимера (ТМПБ) на поверхности сперрилита, равная 2.3 мкм (рис. 5).

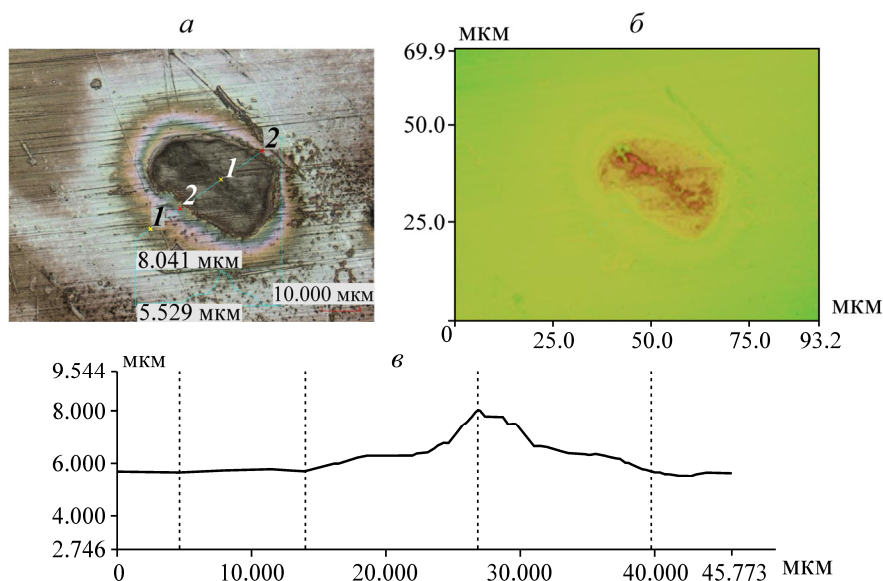


Рис. 5. Бесконтактное измерение неровностей поверхности (толщины слоя ТМПБ, закрепившегося на поверхности) сперрилита на лазерном сканирующем микроскопе KEYENCE VK-9700 после взаимодействия с ТМПБ (а), 3D-изображение участка сперрилита (б) и график шероховатости поверхности исследуемого участка сперрилита (в)

Исследование флокулирующих свойств термоморфных полимеров методом измерения светопропускания

Флокулирующие свойства термоморфных полимеров исследованы методом УФ-спектроскопии путем измерения светопропускания взвеси порошка крупностью $-0.01 + 0$ мм чистого пирита и пирита, искусственно обогащенного золотом, при разных концентрациях ТМПБ (0, 2.5, 5, 15 и 30 мг/л). Установлено, что при увеличении концентрации ТМПБ через 300 с после начала осаждения чистого пирита светопропускание (T , %) повышается незначительно (рис. 6а), в то время как в опыте на взвеси пирита с искусственно нанесенным на поверхность золотом (рис. 6б) наблюдается четкая зависимость между кинетикой пропускания света и концентрацией полимера ТМПБ в растворе. Через 300 с отстаивания взвеси в присутствии полимера (при концентрации 30 мг/л) светопропускание превышает 95 %, что свидетельствует о том, что ТМПБ способствует селективной концентрации минерала с золотом на поверхности.

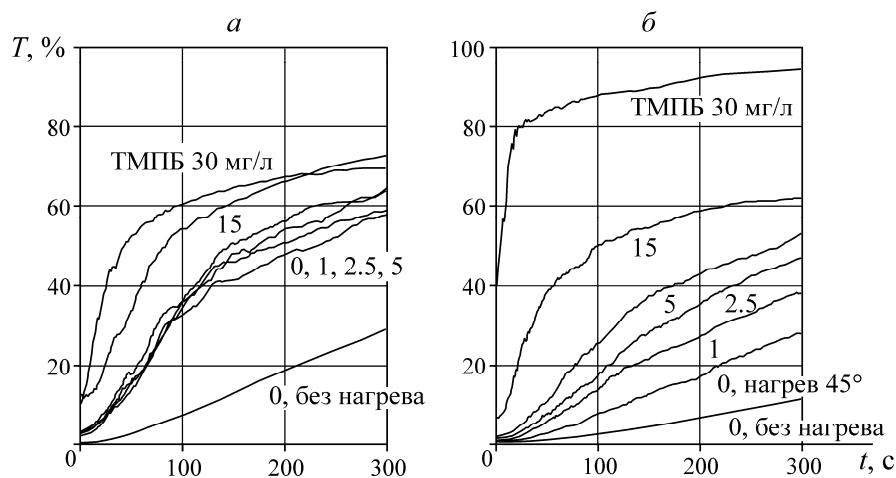


Рис. 6. Исследование флокулирующих свойств термоморфных полимеров методом измерения светопропускания на УФ-спектрофотометре “Shimadzu UV-1700”: а — на порошке чистого пирита; б — пирита с искусственно нанесенным на поверхность золотом

Изучение способности термоморфных полимеров к селективному флокулированию золотосодержащих минералов методом седиментации

Селективная флокуляция минералов способствует повышению флотационной активности тонких частиц и их извлечению в концентрат. В связи с этим изучено влияние термоморфных полимеров на флокуляцию золотосодержащих минералов. Исследования проводили на хвостах основной флотации золотосодержащей мышьяковистой руды методом седиментационного анализа по схеме, представленной на рис. 7.

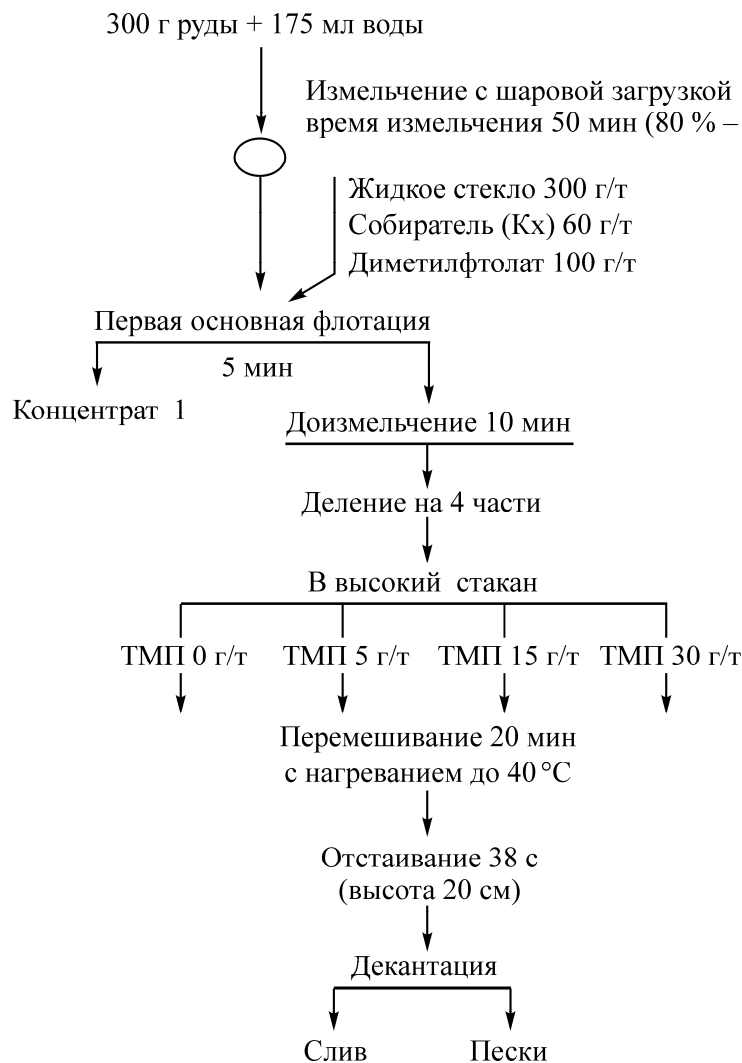


Рис. 7. Схема проведения опытов по изучению селективной флокуляции термоморфных полимеров на хвостах первой основной флотации золотосодержащей мышьяковистой руды

Для получения продукта, обогащенного шламами, хвосты первой основной флотации золотосодержащей мышьяковистой руды доизмельчали до крупности 85 % класса -0.044 мм. Доизмельченные хвосты делили на 4 части и каждую часть перемешивали отдельно в стеклянном стакане с 0.1 % раствором ТМПБ при заданном расходе (0, 5, 15 и 50 г/т) и комнатной температуре. Затем, не выключая мешалку, нагревали до температуры 38–40 °С. По достижении нужной температуры пульпы останавливали мешалку и через время, необходимое для осаждения частиц крупнее 44 мкм, декантировали жидкую фазу. Скорость осаждения частиц крупностью 44 мкм определяли по формуле Стокса. Результаты представлены в таблице.

Зависимость выхода частиц класса крупности –44 мкм от расхода полимера ТМПБ

Расход реагентов, г/т	Продукт	Выход,		Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
		г	%		
Без полимера	Класс – 0.04 мм	28.66	52.90	2.10	58.11
	Класс + 0.04 мм	25.52	47.10	1.70	41.89
	Исходное питание	54.18	100	1.91	100.00
ТМПБ 5	Класс – 0.04 мм	27.73	51.50	1.71	49.54
	Класс + 0.04 мм	26.11	48.50	1.85	50.46
	Исходное питание	53.84	100	1.78	100.00
ТМПБ 15	Класс – 0.04 мм	27.11	49.49	1.61	45.62
	Класс + 0.04 мм	27.67	50.51	1.88	54.38
	Исходное питание	54.78	100	1.75	100.00
ТМПБ 30	Класс – 0.04 мм	26.6	48.74	1.51	42.40
	Класс + 0.04 мм	27.98	51.26	1.95	57.60
	Исходное питание	54.58	100	1.74	100.00

Полученные данные свидетельствуют о том, что в присутствии полимера происходит концентрирование золота в класс крупнее 40 мкм по сравнению с «нулевым» опытом без полимера. С ростом концентрации полимера увеличивается извлечение золота. Так, при концентрации ТМПБ 30 г/т извлечение золота повысилось на 15.7% по сравнению с опытом без полимера, при этом улучшается качество концентрата по золоту.

ВЫВОДЫ

Современные физические и физико-химические методы исследования механизма сорбции термоморфных полимеров с функциональной группой семикарбазида и аминосульфидов с золотосодержащими сульфидами, платиной и сперрилитом позволили установить селективное взаимодействие реагентов с золотом и платиной.

Термоморфные полимеры способствуют селективной флокуляции тонкодисперсных золотосодержащих сульфидов, обеспечивая снижение потерь золота с тонкими классами крупности на 16%.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований методом электронной микроскопии Е. А. Копорулиной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Аналитическая химия** металлов платиновой группы / под ред. Ю. А. Золотова, Г. М. Варшал, В. М. Иванова. — М.: УРСС, 2003.
2. **Моходоева О. Б., Мясоедова Г. В., Кубракова И. В.** Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов // Журн. аналит. химии. — 2007. — Т. 62. — № 7.
3. **Чантурия В. А., Недосекина Т. В., Гетман В. В., Гапчич А. О.** Новые реагенты для извлечения благородных металлов из труднообогатимых руд и продуктов // ФТПРПИ. — 2010. — № 1.
4. **Гетман В. В.** Селективная концентрация платиноидов из медно-никелевых руд на основе использования комплексообразующих реагентов и модифицированных термоморфных полимеров: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 2010.
5. **David E. Bergbreiter, Brenda L. Case, Yun-Shan Liu, and John W. Caraway.** Poly (N-isopropylacrylamide) soluble polymer supports in catalysis and synthesis, *Macromolecules*, 1998, Vol. 31.
6. **Чантурия В. А., Недосекина Т. В., Степанова В. В.** Экспериментально-аналитические методы изучения влияния реагентов-комплексообразователей на флотационные свойства платины // ФТПРПИ. — 2008. — № 3.

Поступила в редакцию 1/II 2015