

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕРМОМОРФНОГО ПОЛИМЕРА С ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ ГРУППОЙ ДИФЕНИЛФОСФИНА

Т. Н. Матвеева, В. А. Чантурия, А. О. Гапчич

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

Представлены результаты исследования адсорбционных и флотационных свойств термоморфного полимера с присоединенной группой дифенилфосфина — ТМПФ. Исследования проведены на природных пирите и арсенопирите и модельных образцах золотосодержащих сульфидных минералов. Электронной микроскопией и рентгеноструктурным микроанализом подтверждено, что восстановительная адсорбция металлического золота на поверхности сульфидных минералов из раствора HAuCl_4 позволяет моделировать природные сростки сульфидов с тонкодисперсным золотом. Методом УФ-спектрофотометрии установлена селективная адсорбция полимера ТМПФ на золоте. Применение сканирующей лазерной микроскопии показало наличие соединения полимера ТМПФ с микро- и наноразмерным золотом на аншлифах пирита и арсенопирита. В условиях мономинеральной флотации совместное применение ТМПФ и бутилового ксантогената (в соотношении 1 : 1) почти в 2 раза повышает выход золотосодержащих сульфидов и позволяет получить максимальное извлечение золотосодержащих минералов при снижении общего расхода реагентов на 30–50%. Установлено, что ТМПФ обладает селективным действием по отношению к золотосодержащим минералам и в сочетании с ксантогенатом обеспечивает значительный прирост их извлечения в условиях флотации.

Термоморфный полимер, дифенилфосфин, золотосодержащие сульфиды, адсорбция, флотация

В настоящее время основные трудности мировой золотодобычи связаны с вовлечением в переработку труднообогатимых упорных и бедных золотосодержащих руд и техногенного сырья, характеризующихся высоким содержанием тонкодисперсного золота вплоть до микро- и наноразмера. При флотационном обогащении полиметаллических руд золото попутно извлекается в соответствующие концентраты тяжелых цветных металлов. В качестве реагентов собирателей для золота на многих фабриках используют ксантогенаты калия и натрия, дитиофосфаты, реже — дитиокарбаматы, меркаптаны, соли жирных кислот и др. Однако данные собиратели не селективны по отношению к золоту, так как активно флотируют золотосодержащие сульфиды и сульфиды, не содержащие золото. Большинство предлагаемых новых эффективных селективных собирателей для золота не нашли практического применения на предприятиях РФ из-за их высокой стоимости, превышающей стоимость ксантогената в 4–6 раз, или из-за повышенной токсичности, а также отсутствия в РФ технической базы для производства этих флотореагентов.

Находят применение различные методы подготовки пульпы и реагентов к флотации путем физических и физико-химических воздействий (фотонное и радиоактивное облучение, ультразвуковые и импульсные энергетические воздействия, а также магнитная, термическая и электрохимическая обработка). Однако, несмотря на значительные исследования по повышению эффективности извлечения золота и разработку новых методов и процессов повышения контрастности свойств золотосодержащих сульфидов, флотационное извлечение тонкодисперсного золота, ассоциированного с сульфидами и кварцем, не превышает 60–80 %, а в ряде случаев 30–40 %. Так, извлечение золота в медный и цинковый концентраты составляет от 30 до 35 %, оставшееся золото переходит в пиритный концентрат и 10–15 % — в отвальные хвосты [1, 2].

Анализ результатов исследований по обогащению золота и практический опыт работы действующих золоторудных предприятий показал, что основные потери золота обусловлены тонкой дисперсностью и вкрапленностью золота в “минералы-носители” и отсутствием селективных реагентов-собирателей для золота, которые позволили бы отделить золотосодержащие сульфиды от сульфидов, не содержащих золото, а также образовывать селективные минеральные агрегаты золотосодержащих минералов из тонких и ультратонких классов [3, 4].

В ИПКОН РАН впервые предложен и разработан принципиально новый класс флотационных реагентов для извлечения благородных металлов из труднообогатимых руд — термоморфные полимеры, модифицированные функциональными группами на золото и платину [5–8]. Установлено селективное взаимодействие термоморфных полимеров с группами тиамина (ТМПА) и семикарбазида (ТМПБ) с золотом и платиной и возможность их использования в качестве эффективных флокулянтов. Флотационными испытаниями на пробе упорной золотосодержащей руды Таррорского месторождения получен прирост извлечения золота до 4 % при частичной замене ксантогената реагентами ТМПА и ТМПБ [9].

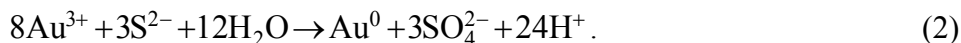
В настоящей работе изучен новый вид термоморфного полимера с присоединенной группой дифенилфосфина — ТМПФ. Выбор функциональной группы дифенилфосфина основан на результатах выполненных ранее исследований, подтверждающих эффективность применения собирателей класса дитиофосфинатов для флотации золотосодержащих руд [4, 10].

ПОЛУЧЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ С МИКРО- И НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

В труднообогатимых золотосодержащих рудах часто минералом-носителем золота являются пирит, арсенопирит, марказит и др.

В основе теорий, объясняющих концентрирование тонкодисперсного золота в узком слое мышьяковистого пирита, заложены механизмы, основанные на адсорбции и (или) восстановлении. Так, для случая, когда золото в природных рассолах находилось в виде AuHS , предположено, что образование металлической формы Au^0 в составе $(\text{Fe, As})\text{S}_2$ могло происходить за счет “прямой” адсорбции Au^0 на поверхности минерала, хемосорбции AuHS^0 на растущих поверхностях минерала, обогащенных мышьяком и обедненных железом, или путем адсорбции AuHS^- с последующим восстановлением. Считается, что металлическое золото в виде дискретных частиц в пирите могло образоваться из насыщенных по золоту гидротермальных растворов, в то время как в пересыщенных растворах происходило образование Au^+ либо на вакантных центрах поверхности пирита, либо за счет адсорбции с образованием комплексов $\text{Fe}(\text{AsS})-\text{Au}(\text{HS})$ или $\text{Fe}(\text{AsS})-\text{Au}_2\text{S}$ [11].

Внедрение золота в пиритную структуру в химически связанном виде из AuHS-растворов возможно двумя способами [11]: за счет замещения в решетке ионов Fe^{2+} на Au^{3+} ; замещением Fe^{2+} в решетке пирита на Au^+ . В случае, если золото в гидротермальных растворах присутствовало в виде $AuCl_4^-$, процесс накопления Au^0 в составе сульфидного минерала происходил по следующему механизму [11–13]:



Учитывая изложенное, в ИПКОН РАН для исследования взаимодействия ТМПФ с субмикронным золотом разработана методика получения золотосодержащего геоматериала, моделирующая природное образование металлического золота микро- и наноразмеров на чистых сульфидах [14]. Методика основана на восстановительной адсорбции металлического золота на поверхности сульфидов из раствора золотохлористоводородной кислоты ($HAuCl_4$). В результате обработки сульфидов $HAuCl_4$ имитируется “структура” золотин с частично обнаженной поверхностью на сульфидном минерале. Золото закрепляется на неоднородностях поверхности, трещинах и участках роста, повторяя или декорируя морфологические особенности поверхности сульфида. На отдельных гранях формируются участки, состоящие из мельчайших зерен металлического золота округлой формы диаметром в десятые доли микрона (рис. 1, 2). Анализ выполнен в Центре изучения природного вещества ИПКОН РАН с помощью растровой электронной микроскопии на оборудовании LEO 1420VP, и сделан рентгеноспектральный микроанализ на энергодисперсионном спектрометре INCA Oxford 350 [10].

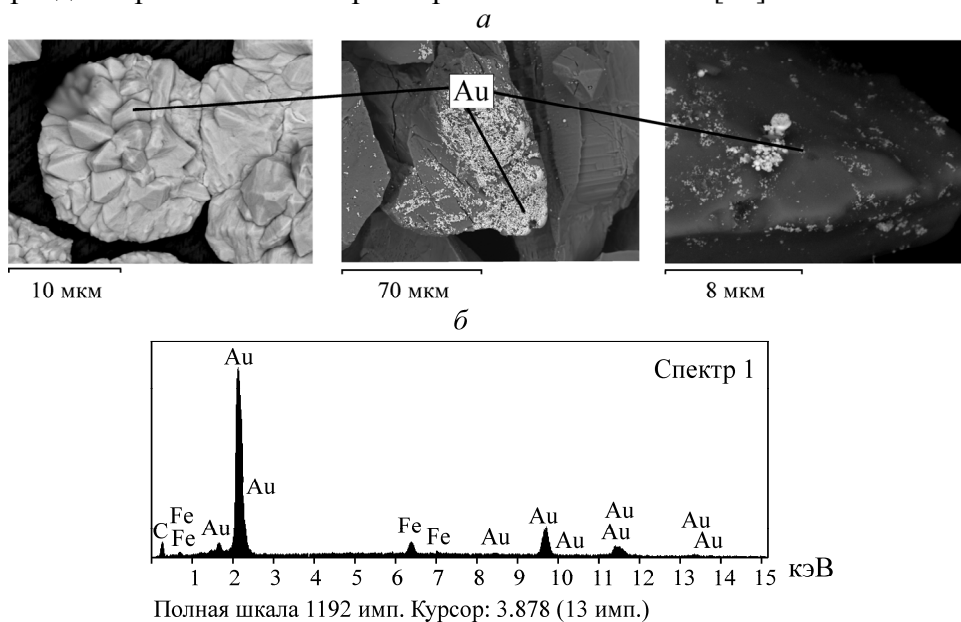


Рис. 1. Микрофотографии фракций пирита –0.063 + 0.044 и –0.02 + 0.01 мкм при разном увеличении с выделениями металлического золота после восстановительной адсорбции из раствора $HAuCl_4$ (а); рентгеновский спектр от участка поверхности пирита с Au (б)

Таким образом получали модельные образцы золотосодержащих сульфидных минералов для исследования сорбционных и флотационных свойств полимера ТМПФ. В качестве природных минералов использовали аншлифы пирита Березовского месторождения и фракции крупностью –0.04 + 0.02, –0.063 + 0.044 мм, а также аншлифы арсенопирита Дарасунского месторождения и те же фракции крупности. Измельченный материал был отмыт от шламов по нижнему пределу крупности методом седиментации.

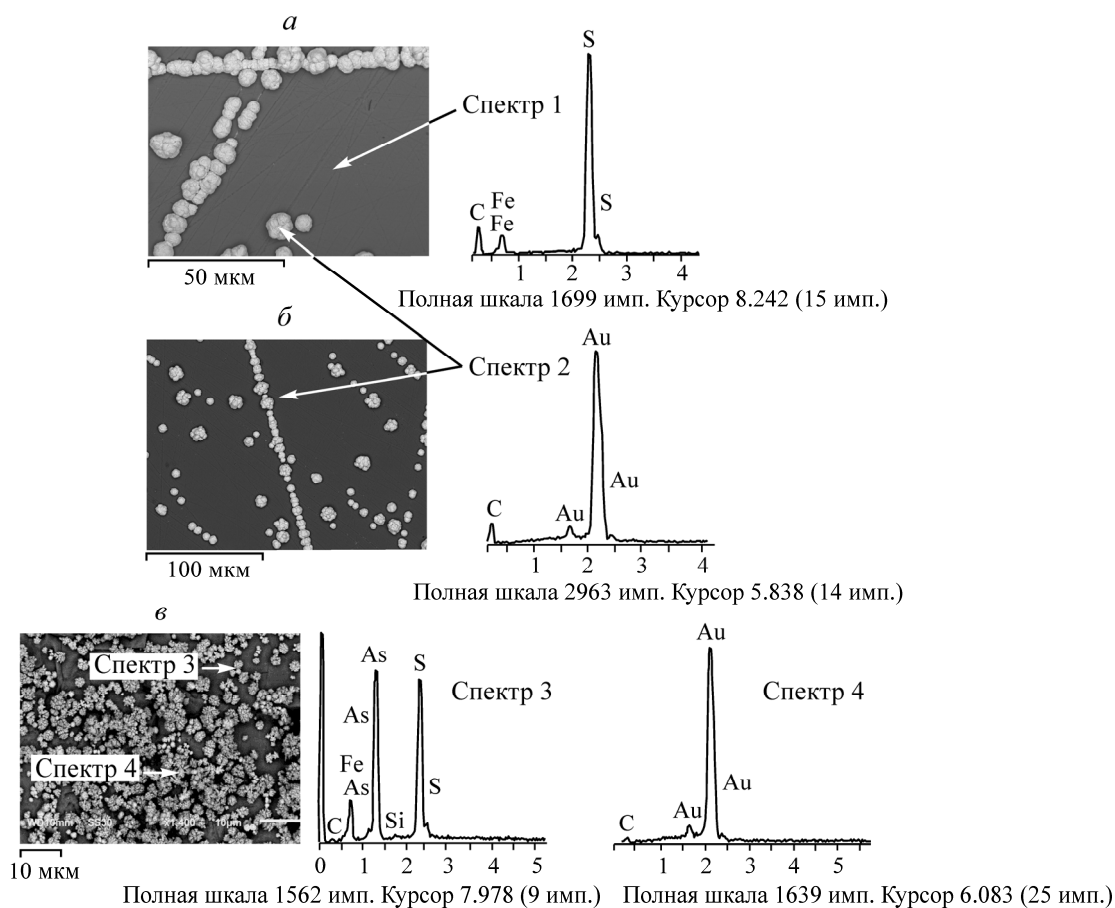


Рис. 2. Микрофотографии аншлифов пирита (а, б) и арсенопирита (в), частично покрытых золотом, и рентгеновские спектры участков поверхности

СИНТЕЗ ДИФЕНИЛФОСФИНА

Исходными веществами для получения термоморфных полимеров являются N-изопропилакриламид (PNIPAM) 97 %, N-акрилоксисукцинимид (NASI), третичный бутиловый спирт, а также инициатор полимеризации- (AIBN)- 2,2'-Азобис(2-метилпропионитрил) [5, 6, 15 – 17].

Полученный полимер растворяют в тетрагидрофуране (ТНФ) и к нему добавляют избыток этилендифенилфосфина (DPEA) (рис. 3). В результате добавления избытка DPEA и перемешивания в течение 5 ч 40 % циклов в молекуле полимера “раскрываются” и присоединяют DPEA. Затем к раствору добавляют избыток аммиака, который “раскрывает” отставшие циклы и завершает синтез. Если на данной стадии образуются примеси твердого вещества, их удаляют. По завершении цикла полимер высаживают из раствора ТНФ гексаном. Образовавшийся осадок отфильтровывают и высушивают до постоянной массы в вакуумном эксикаторе.

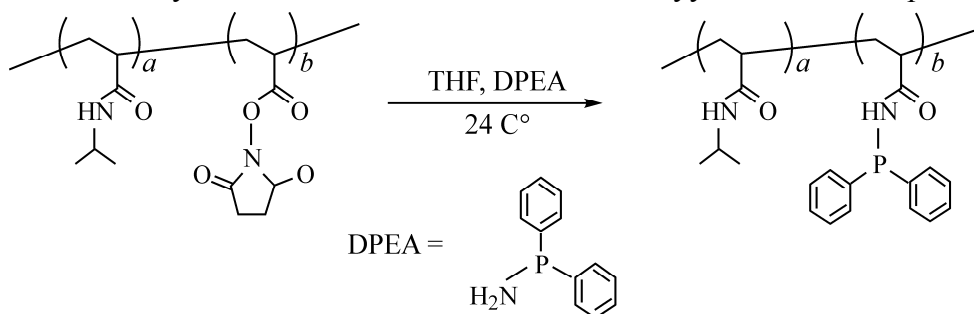


Рис. 3. Схема получения термоморфного полимера ТМПФ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТМПФ

Качественный и количественный анализ содержащегося в растворе ТМПФ проводили методом спектрофотометрии жидкой фазы в ультрафиолетовой области на спектрофотометре Shimadzu UV-1700, который позволяет получать данные в виде как графически выполненного спектра, так и численных значений максимумов и минимумов поглощения с указанием длины волны.

На рис. 4 представлены спектры растворов ТМПФ различной концентрации. Видно, что полимер имеет характеристический максимум поглощения при $\lambda = 258.7$ нм, что позволяет фиксировать его концентрацию в растворе. Это свойство открывает возможность исследования адсорбции ТМПФ на минерале по разнице исходной и остаточной концентрации полимера до и после контакта с минералом.

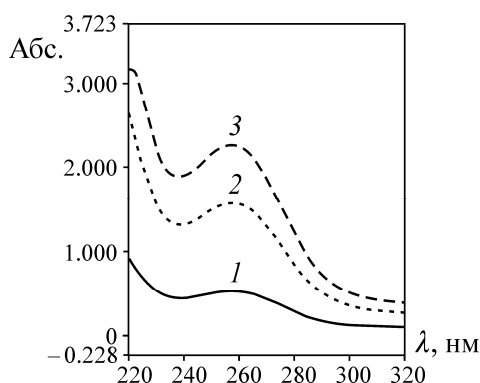


Рис. 4. УФ-спектры растворов ТМПФ при концентрации, %: 1 — 0.0125; 2 — 0.05; 3 — 0.1

Для проведения адсорбционных экспериментов методом УФ-спектрофотометрии использованы модельные образцы пирита и арсенопирита с искусственно нанесенным золотом и природные образцы этих же минералов крупностью $-0.04 + 0.02$ мм.

Для определения остаточной концентрации полимера в жидкой фазе после контакта с минералами построен калибровочный график значений светопоглощения растворов ТМПФ с концентрацией 100, 200, 300 и 400 мг/л в дистиллированной воде (рис. 5).

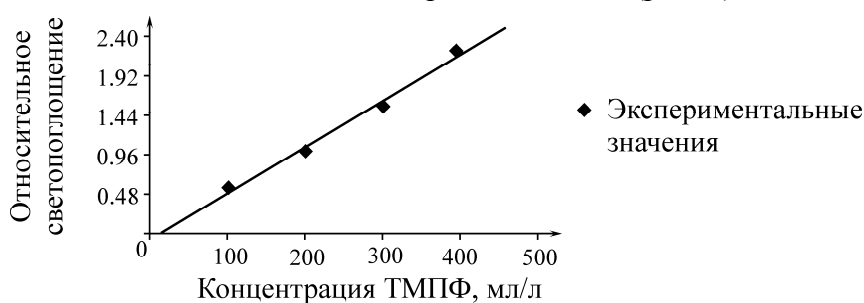


Рис. 5. Калибровочная прямая ТМПФ при длине волны 257 нм

Навеску минерала массой 1 г помещали в стаканчик, добавляли 50 мл дистиллированной воды и раствор ТМПФ заданной концентрации, перемешивали 3 мин. Отфильтрованный раствор анализировали на УФ-спектрофотометре. Для получения фонового раствора проводили параллельный опыт: перемешивали минерал в дистиллированной воде без полимера. На рис. 6 представлены УФ-спектры исходных растворов ТМПФ и после контакта с пиритом и арсенопиритом.

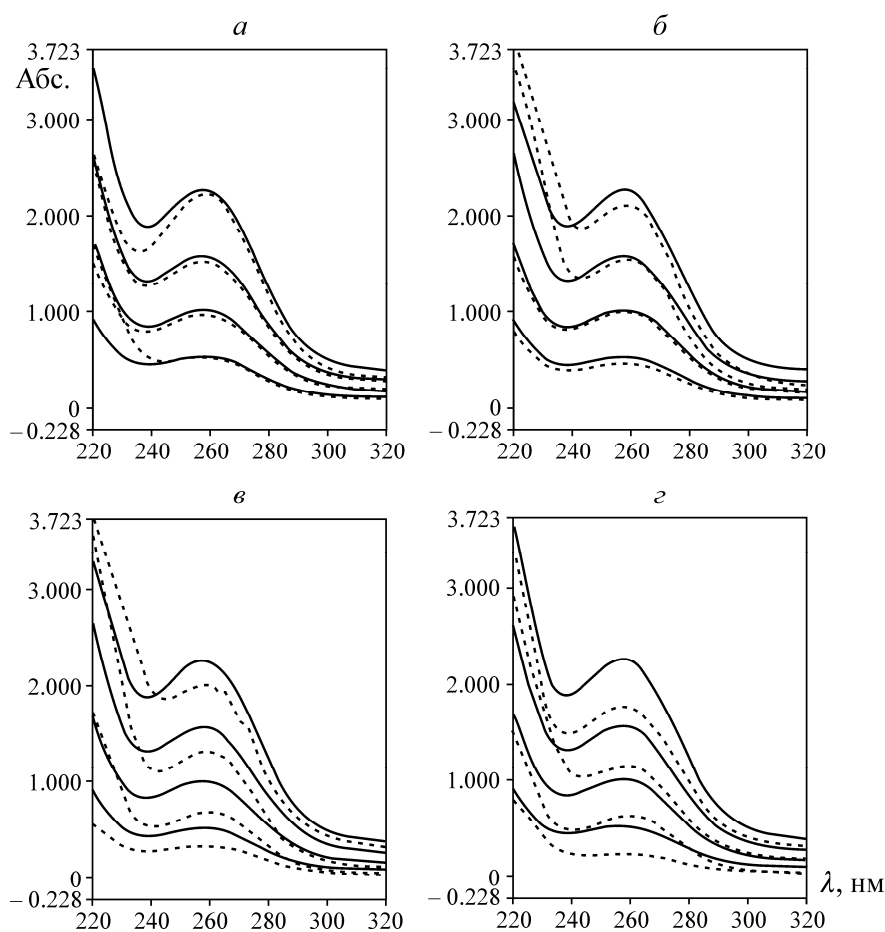


Рис. 6. УФ-спектры растворов ТМПФ до (сплошные линии) и после контакта с минералами (пунктирные линии): *a* — арсенопирит без золота; *б* — пирит без золота; *в* — арсенопирит с золотом; *г* — пирит с золотом

При контакте арсенопирита и пирита без золота с растворами ТМПФ (рис. 6*a, б*) оптическая плотность растворов реагента изменяется незначительно. При взаимодействии ТМПФ с минералами с нанесенным микро- и наноразмерным золотом (рис. 6*в, г*) наблюдается снижение оптической плотности при характеристической длине волны $\lambda = 258.7$ нм на 0.25–0.65 ед. в зависимости от исходной концентрации реагента, что свидетельствует об адсорбции ТМПФ на золотосодержащих фракциях минералов.

По разнице исходной и остаточной концентраций ТМПФ в растворе до и после контакта с минералами рассчитаны значения адсорбции. На рис. 7 представлены кривые адсорбции ТМПФ на пирите и арсенопирите с золотом и природных минералах в зависимости от исходной концентрации полимера.

Видно, что мелкие фракции $-0.04+0.02$ мм золотосодержащих пирита и арсенопирита активно адсорбируют ТМПФ: при концентрации 100 мг/л адсорбция на арсенопирите составляет 105 мг/см², на пирите — 140 мг/см². При 200 мг/л ТМПФ адсорбция на арсенопирите достигает максимума 140 мг/см² и дальнейшего роста не наблюдается, наступает насыщение поверхности арсенопирита реагентом. Адсорбция ТМПФ на пирите достигает значений 185–220 мг/см². В то же время на минералах без золота адсорбция как на пирите, так и на арсенопирите не превышает 40 мг/см² во всем диапазоне концентраций ТМПФ, что свидетельствует о селективном взаимодействии реагента с золотом.

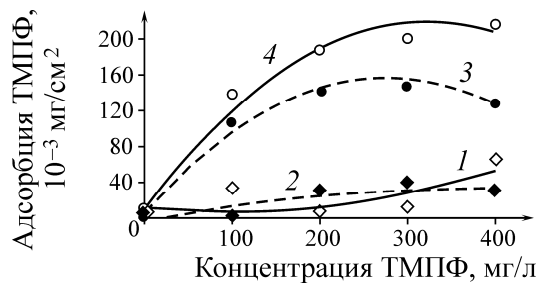


Рис. 7. Зависимость адсорбции ТМПФ на сульфидах с золотом и без золота от концентрации полимера: 1 — пирит без золота; 2 — арсенопирит без золота; 3 — арсенопирит с золотом; 4 — пирит с золотом

Для анализа и визуализации соединений адсорбированного ТМПФ методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (CLSM) подготовлены полированные аншлифы пирита и арсенопирита (рис. 8а, б), предварительно обработанные раствором HAuCl_4 для получения модельных сульфидных минералов с микро- и наноразмерным золотом на их поверхности (рис. 8в, г).

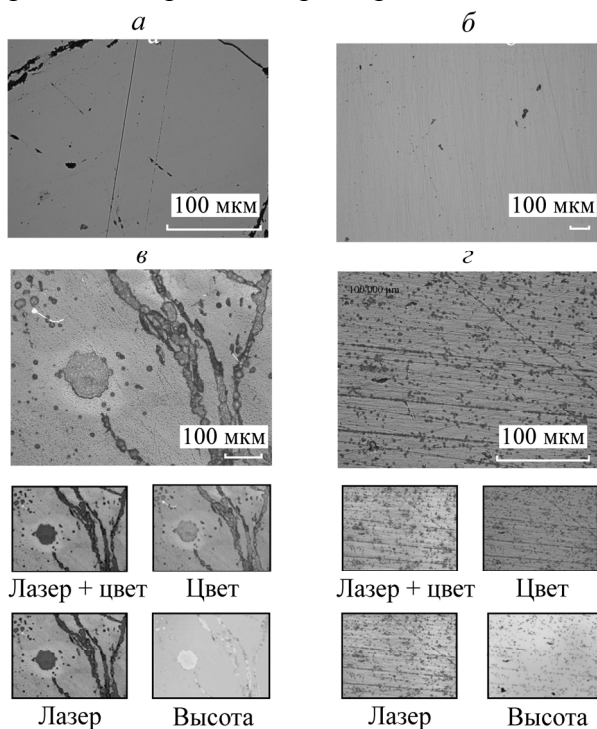


Рис. 8. Микрофотографии участков аншлифов природных сульфидов (а, б) и с нанесенным золотом (в, г): а — арсенопирита, б — пирита

Аншлифы пирита и арсенопирита с микро- и наноразмерным золотом на поверхности помещали в 0.05 % раствор ТМПФ и выдерживали 5 мин, после чего промывали водопроводной, затем дистиллированной водой. Образцы высушивали на воздухе при комнатной температуре и анализировали на лазерном микроскопе Keyence VK-9700. Результаты приведены на рис. 9а, б.

На поверхности пирита и арсенопирита после контакта с раствором полимера отчетливо заметны вновь образованные фазы реагента, которые формируются вокруг и на поверхности золотин, образуя темные ореолы и пленки. По данным рентгеноспектрального микроанализа, эти образования имеют органическое происхождение (в спектрах присутствуют пики С и О) и являются результатом селективного взаимодействия термоморфного полимера ТМПФ с микро- и наноразмерным золотом на поверхности сульфидных минералов.

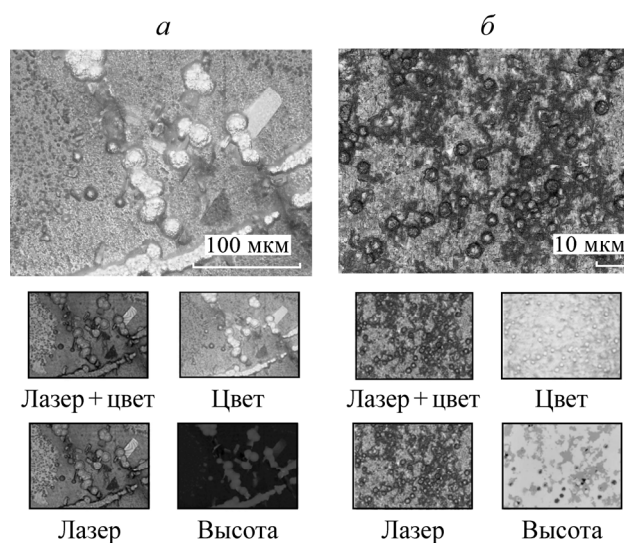


Рис. 9. Микрофотографии участков шлифов сульфидов с нанесенным золотом после контакта с раствором ТМПФ: *а* — арсенопирит; *б* — пирит

ФЛОТАЦИОННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ИЗВЛЕЧЕНИЮ ТОНКИХ ФРАКЦИЙ СУЛЬФИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТМПФ

Сравнительную мономинеральную флотацию проводили на фракциях пирита и арсенопирита $-0.063 + 0.044$ мм. Навеску массой 1 г помещали в стаканчик, добавляли 25 мл известковой воды (рН 9), перемешивали 3 мин, после чего воду сливали. Затем к минералу снова добавляли известковую воду, реагент-собиратель определенной концентрации (бутиловый ксантогенат или ТМПФ), пенообразователь (МИБК), помещали на электрическую плитку с магнитной мешалкой и нагревали до температуры $40-42^{\circ}\text{C}$. Время нагрева и агитации с собирателем составляло 5 мин. Содержимое стаканчика переливали во флотационную камеру объемом 25 мл ($2.5 \cdot 10^{-5}$ м³), предварительно нагретую на водяной бане. Время флотации составляло 3 мин. Концентрат после фильтрации высушивали на воздухе и взвешивали. Кривые флотуемости пирита и арсенопирита в зависимости от расхода реагентов при индивидуальной подаче бутилового ксантогената и ТМПФ показаны на рис. 10.

При индивидуальной подаче реагентов (рис. 10) пирит и арсенопирит без золота активно флотируются ксантогенатом: при расходе $50-90$ г/т выход минералов в концентрат флотации составляет $70-82\%$ для пирита и $35-40\%$ для арсенопирита. В этих условиях ТМПФ не проявляет собирательных свойств во всем диапазоне расхода реагента — флотуемость как пирита, так и арсенопирита остается на уровне естественной флотуемости $10-15\%$.

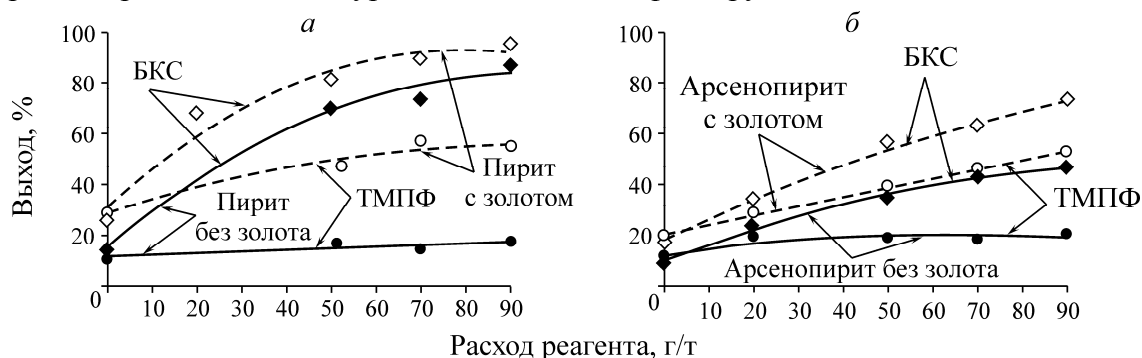


Рис. 10. Зависимость выхода пирита (*а*) и арсенопирита (*б*) с золотом и без золота от концентрации бутилового ксантогената БКС и ТМПФ

При флотации образцов с золотом реагентом ТМПФ выход минералов в концентрат повышается до 45–50 % пирита и 35–45 % арсенопирита, однако это на 30–40 % ниже показателей с ксантогенатом.

Проводили также эксперименты при совместной подаче ксантогената и полимера в соотношении 1 : 1 при том же температурном режиме. Результаты представлены на рис. 11.

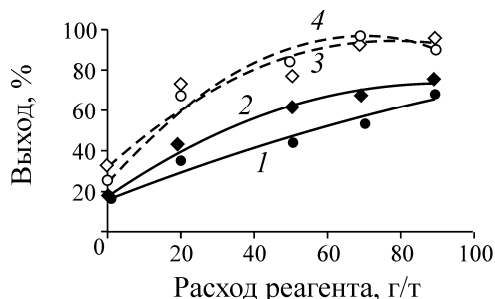


Рис. 11. Зависимость выхода минералов при подачи смеси БКС и ТМПФ в соотношении 1 : 1: 1 — арсенопирит без золота; 2 — пирит без золота; 3 — пирит с золотом; 4 — арсенопирит с золотом

Применяя комбинацию реагентов — ТМПФ и бутилового ксантогената в соотношении 1 : 1, удается получить значительный технологический эффект для селективного извлечения золото-содержащих сульфидов. Выход пирита и арсенопирита с золотом возрастает почти в 2 раза по сравнению с минералами, не содержащими золота, и достигает 70% уже при суммарном расходе реагентов 20 г/т, и с увеличением расхода до 50–70 г/т возрастает до 90–95 %.

Таким образом, термоморфный полимер ТМПФ обладает селективным действием по отношению к золотосодержащим минералам и в сочетании с ксантогенатом обеспечивает значительный прирост их извлечения в условиях флотации.

ВЫВОДЫ

Восстановительная адсорбция металлического золота на поверхности сульфидных минералов из раствора HAuCl_4 позволяет моделировать природные открытые сростки сульфидов с тонкодисперсным металлическим золотом, что подтверждается электронной микроскопией и рентгеноструктурным микроанализом. Полученный модельный геоматериал можно достоверно использовать для исследования адсорбционных и флотационных свойств реагентов, в том числе термоморфных полимеров.

ТМПФ характеризуется пиком поглощения в УФ-области спектра при длине волны 258.7 нм, что позволяет анализировать его концентрацию в водном растворе до и после контакта с сульфидными минералами.

Методом УФ-спектрофотометрии установлено снижение концентрации ТМПФ в фильтрате после контакта раствора реагента с золотосодержащими сульфидами, что может свидетельствовать о селективной адсорбции полимера на золоте.

Применение сканирующей лазерной микроскопии CLSM показало наличие темных ареолов вокруг металлического золота на аншлифах пирита и арсенопирита, идентифицированных как органическое вещество в виде комплексного соединения полимера ТМПФ с микро- и наноразмерным золотом.

В условиях мономинеральной флотации при применении комбинации ТМПФ и бутилового ксантогената (в соотношении 1 : 1) выход золотосодержащих сульфидов в концентрат возрастает до 90–95 %, что почти в 2 раза выше по сравнению с не содержащими золото минералами. Ксантогенат успешно флотирует все сульфиды, что определяет его неселективное взаимодействие с золотом. Совместное применение ТМПФ и ксантогената позволило получить максимальное извлечение золотосодержащих минералов при снижении общего расхода реагентов на 30–50 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочаров В. А., Игнаткина В. А., Абрютин Д. В. Технология переработки золотосодержащего сырья. — М.: ИД “МИСиС”, 2011. — 328 с.
2. Котляр Ю. А., Меретуков М. А., Стрижко Л. С. Metallurgy благородных металлов: учебник в 2-х книгах. Кн. 1. — М.: Руда и металлы, 2005. — 432 с.
3. Матвеева Т. Н., Недосекина Т. В., Иванова Т. А. Теоретические аспекты селективной флотации золотосодержащих сульфидов // Горн. журн. — 2005. — № 4. — С. 56–59.
4. Гетман В. В., Гапчич А. О. Исследование взаимодействия диизобутилдитиофосфината (ДИФ) с поверхностью сульфидов, содержащих эмульсионную вкрапленность золота // Обогащение руд. — 2013. — № 6. — С. 18–21.
5. 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. — С. 78–84.
6. Гетман В. В. Селективная концентрация платиноидов из медно-никелевых руд на основе использования комплексообразующих реагентов и модифицированных термоморфных полимеров: авторефер. дис. ... канд. техн. наук. — М., 2010.
7. Чантурия В. А., Гетман В. В. Экспериментальные исследования взаимодействия модифицированных термоморфных полимеров с золотом и платиной в условиях обогащения труднообогатимых руд благородных металлов // ФТПРПИ. — 2015. — № 3. — С. 138–144.
8. Chanturiya V. A., Matveeva T. N., Ivanova T. A., Getman V. V. Mechanism of interaction of cloud point polymers with platinum and gold in flotation of finely disseminated precious metal ores, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2016 Vol. 37, No. 3. — P. 187–195.
9. Зимбовский И. Г., Гапчич А. О. Исследование модифицированных термоморфных полимеров в качестве селективных собирателей при флотации упорного золотосодержащего минерального сырья // ГИАБ. — 2016. — № 6. — С. 161–170.
10. Гапчич А. О. Экспериментальное обоснование реагентов класса дитиофосфината и дитиазинов для флотации золотосодержащих руд: авторефер. дис. ... канд. техн. наук. — М., 2015.
11. Таусон В. Л., Овчинникова О. И., Бессарабова О. И. и др. Распределение золота, осажденного при восстановительной адсорбции из раствора HAuCl_4 на кристаллах магнетита, сфалерита и галенита // Геология и геофизика. — 2000. — Т. 14. — № 10. — С. 1480–1483.
12. Меретуков М. А. Природные наноразмерные частицы золота // Цв. металлы. — 2006. — № 2. — С. 36–41.
13. Bancroft G. M., Jean G. Gold deposition at low temperature on sulphide minerals, Nature, 1982, Vol. 298, No. 5876. — P. 730–731.
14. 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.
15. Bergbreiter D. E., Case B. L., Liu Yun-Shan, Caraway J. W. Poly (N-isopropylacrylamide) Soluble polymer supports in catalysis and synthesis, Macromolecules, 1998, Vol. 31, No. 18. — P. 6053–6062.
16. Nyakutake T., Navrotsky A. V., Morita K., Kato J., Sakaue H., Novakov I. A., Nishide H. Poly (N-isopropylacrylamide) grafting on aluminium to actively switch its surface drag in water, Polymer International, 2010, Vol. 59, Is. 10. — P. 1436–1440.
17. Di Lena F., Matyjaszewski K. Transition metal catalysts for controlled radical polymerization, Progr. Polym. Sci., 2010, Vol. 35, Is. 8. — P. 959–1021.

Поступила в редакцию 3/IV 2017