

УДК 622.7

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛКАПРОЛАКТАМА
НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА ИЗ ШЛАМОВЫХ ФРАКЦИЙ
ПРИ ФЛОТАЦИИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ**

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

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

Проведены исследования нового реагента — модифицированного водорастворимого полимера поливинилкапролактама (ПВК_{тм}) в качестве реагента-собираателя для флотационного извлечения сульфидных минералов, содержащих золото. Модифицированный ПВК_{тм} получен методом твердофазной модификации поли-N-винилкапролактама (ПВК) реагентом тиомочевинной. Методами сканирующей электронной и лазерной микроскопии идентифицирована адсорбция ПВК_{тм} вокруг золотин искусственно нанесенных на поверхность аншлифа пирита. Установлено, что ПВК_{тм} способствует селективной агрегации золотосодержащих минералов из шламовых фракций пробы руды, более 99 % золота с содержанием 3.54 г/т переходит из шламовой в песковую фракцию. Применение ПВК_{тм} совместно с бутиловым ксантогентом калия (ПВК_{тм} 30 г/т, БКК 200 г/т) в процессе флотации тонкоизмельченной пробы золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения позволило улучшить качество концентрата по содержанию золота с 19.9 до 29.5 г/т и повысить извлечение золота с 81 до 95 %. Использование модифицированного ПВК_{тм} совместно с БКК приводит к росту извлечения золота на 14 %, повышению качества концентрата в 1.5 раза и снижению содержания золота в хвостах флотации до 0.15 г/т.

Флотация, рудная флотация, флокуляция, реагенты, водорастворимые полимеры, модифицированный поливинилкапролактан, золото, шламы, тонкоизмельченная руда

DOI: 10.15372/FTPRPI20240316

EDN: VEWSZS

Увеличение производства золота из труднообогатимых руд предполагает создание новых технологических решений, в том числе на основе фундаментальных исследований. Рост производства золота в России возможен за счет введения в эксплуатацию месторождений труднообогатимых руд, доля которых составляет около 20 %. Переработку таких руд сложно или невозможно осуществлять традиционными способами, так как происходят существенные потери ценного компонента, в том числе и золота в процессах обогащения. В основном золото присутствует в виде мелкодисперсных и субмикроскопических форм в тесной связи с сульфидными минералами. К труднообогатимым рудам относятся руды таких месторождений, как Олимпиадинское в Восточной Сибири, Белая гора на Дальнем Востоке, золотосульфидные руды Майского месторождения, руды месторождений Сухой Лог.

Несмотря на значительные успехи в создании новых видов химических соединений, которые могут применяться в качестве реагентов-собирателей и модификаторов при флотации руд цветных и благородных металлов, отечественная горно-перерабатывающая отрасль испытывает острый дефицит в современных реагентах, способных обеспечить высокие технологические показатели при переработке труднообогатимых руд.

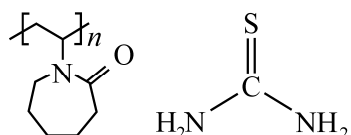
Аналитический обзор доступных реагентов и флокулянтов для флотационного выделения тонкоизмельченных продуктов, содержащих цветные и благородные металлы, показал, что перспективны высокомолекулярные соединения — водорастворимые полимеры (ВРП) [1]. Среди ВРП особый интерес представляют термочувствительные полимеры, которые при нагревании пульпы (32–33 °С) изменяют структуру молекулы и переходят из жидкого состояния в твердое, вследствие чего повышается гидрофобность их молекул [2–5]. К таким водорастворимым полимерам относится поли-N-винилкапролактама (ПВК) [1, 6, 7]. ПВК выпускается промышленностью, растворим в воде, имеет высокую биологическую совместимость, низкую токсичность. Данные свойства позволяют использовать ПВК в медицине (доставка и капсулирование лекарств), биологии (мембраны с регулируемой проницаемостью) и биотехнологии (сенсоры). Он имеет наиболее высокую способность к образованию комплексов в водной среде, при нагревании ПВК проявляет высокую чувствительность к различным органическим и неорганическим добавкам (солям, аминам, спиртам и др.). Известно, что ПВК может образовывать комплексы со многими органическими молекулами.

В [8, 9] изучены термоморфные и флокулирующие свойства ПВК и показана эффективность его применения совместно с бутиловым ксантогенатом калия (БКК) для повышения извлечения золота из тонкоизмельченных фракций золотосодержащей руды. Для расширения возможностей применения водорастворимых полимеров при флотационном обогащении руд цветных и благородных металлов, а также повышения их селективности по отношению к минералам, содержащим цветные и благородные металлы, выполнено преобразование структуры полимера методом твердофазного модифицирования [10–12]. Для повышения селективности ПВК по отношению к благородным металлам проведена твердофазная модификация полимера тиомочевинной (NH_2CSNH_2). Тиомочевина — сероорганическое соединение, обладающее способностью образовывать координационные связи с Ag и Au [13–17].

Цель настоящей работы — исследование модифицированного тиомочевинной поливинилкапролактама (ПВК_{TM}) в качестве реагента-собирателя для повышения извлечения золотосодержащих минералов из шламовых фракций руды в процессе флотационного обогащения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Модифицированный ПВК_{TM} получен методом твердофазной модификации поли-N-винилкапролактама реагентом тиомочевинной (ТМ). Ниже приведены структурные формулы исходных реагентов — поли-N-винилкапролактама и тиомочевины:



Твердофазная модификация позволяет существенно расширить область применения полимеров. В частности, введение селективной функциональной группы, которая образует прочные комплексные соединения с благородными металлами, позволит использовать модифицирован-

ные полимеры при селективной агрегации шламовых фракций ценных минералов в процессе флотации. Модификацию ПВК осуществляли в лабораторных условиях следующим способом: в агатовую ступку помещали навески ПВК и ТМ в соотношении 1 : 1 по массе. Затем в течение 15 мин выполняли перетирание. Полученную смесь реагентов сушили при комнатной температуре продувкой воздухом. Термочувствительность ПВК_{тм} оценивали визуально по помутнению раствора полимера. Исследуемый раствор ПВК_{тм} медленно нагревали на водяной бане от 20 до 45 °С и фиксировали температуру фазового перехода $T_{фп}$ с помощью лабораторного термометра. Из полученного модифицированного поли-N-винилкапролактама готовили растворы заданной концентрации и изучали их свойства.

Методами лазерной микроскопии на микроскопе KEYENCE VK-9700 и растровой электронной микроскопии на микроскопе LEO 1420VP и локального рентгеноспектрального микроанализа энергодисперсионным микроанализатором Oxford INCA Energy 350 изучен аншлиф пирита с нанесенным золотом до и после обработки реагентом ПВК_{тм}. Аншлиф пирита с нанесенным золотом получен по методике [18]. Растровая электронная микроскопия позволяет идентифицировать адсорбцию реагента на поверхности минерала и провести качественный элементный состав поверхности до и после обработки реагентом.

Флотационные исследования ПВК_{тм} проведены на мономинеральной фракции пирита и пирита с нанесенным золотом крупностью $-0.063 + 0.044$ мм [18]. Навеску минерала помещали в раствор ПВК_{тм} и медленно нагревали до 40 °С при постоянном перемешивании. Суспензию переносили в камеру флотомашин ($V = 25$ мл), вводили БКК (2.5 мг/л), агитировали 1 мин, в качестве вспенивателя применяли МИБК (15 мг/л). Флотацию осуществляли в течение 1 мин с получением концентрата и хвостов.

Для исследования флокулирующих свойств ПВК_{тм} измельченную навеску руды (89.5 % класса -0.044 мм) помещали в стакан ($V = 1000$ мл), тщательно перемешивали верхнеприводной мешалкой при одновременном нагреве на электрической плитке до 40 °С. Затем в статических условиях при комнатной температуре суспензию отстаивали в течение 5 мин, жидкую фазу декантировали. Осадок и слив сушили и взвешивали.

Рудную флотацию с применением ПВК_{тм} проводили на частной пробе золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения со средним содержанием золота 2.8 г/т. Навеску руды массой 200 г измельчали в шаровой мельнице марки 62 МЛ до 96.5 % класса -0.071 мм. Тонкоизмельченную навеску пробы руды помещали в стакан с водой, медленно нагревали до температуры 40 °С при постоянном перемешивании в присутствии ПВК_{тм}, затем пульпу переносили во флотационную камеру и проводили флотацию бутиловым ксантогенатом калия БКК (200 г/т) в открытом цикле с получением концентрата и хвостов. В базовом эксперименте рудную суспензию перед флотацией нагревали до 40 °С в отсутствие ПВК_{тм}.

Содержание золота в пробе руды и продуктах флотации определяли пробирным анализом с последующим определением Au методом атомно-абсорбционной спектроскопии в лицензированной лаборатории ООО “Стюарт Геокемикл энд Эссей”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование взаимодействия ПВК_{тм} с золотом методами сканирующей электронной и лазерной микроскопии. Взаимодействие ПВК_{тм} с золотом исследовали методами лазерной и растровой электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального микроанализа. Для этого полированный аншлиф пирита (10 × 10 мм) с нанесенным золотом обрабатывали рас-

твором модифицированного полимера (1 %). На рис. 1 представлена поверхность пирита с золотом, на которой обнаружены темные участки реагента ПВК_{TM} вокруг золотин, что подтверждает рентгеновский спектр данного участка (рис. 1в), обнаружен пик углерода, характерный для органического соединения.

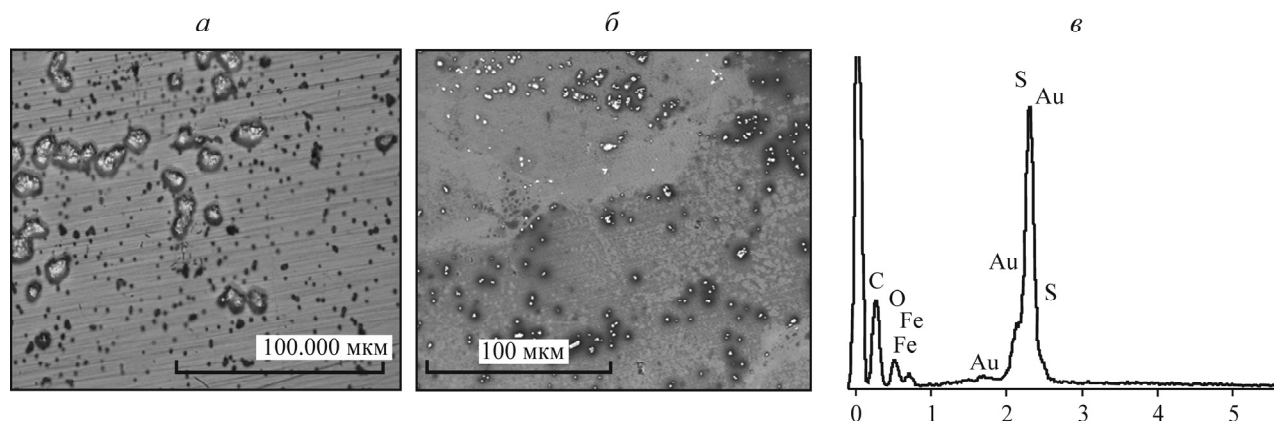


Рис. 1. Микрофотография участка аншлифа пирита с золотом после контакта с 1 % раствором ПВК_{TM}, полученная на лазерном микроскопе (а), на электронном микроскопе (б), рентгеновский спектр (в) (метка 100 мкм)

Мономинеральная флотация. Мономинеральную флотацию проводили на фракциях пирита и пирита с нанесенным золотом крупностью $-0.063 + 0.044$ мм в присутствии реагентов ПВК_{TM} совместно с БКК. Концентрация полимера варьировала от 0 до 7.5 мг/л, расход БКК оставался постоянным (2.5 мг/л). На рис. 2 приведены результаты мономинеральной флотации.

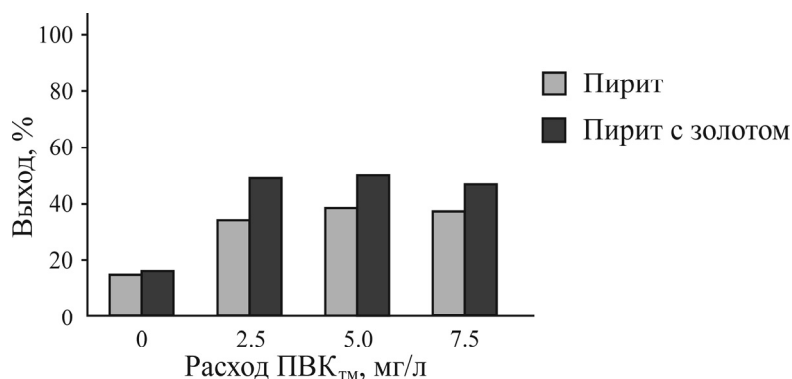


Рис. 2. Результаты сравнительной мономинеральной флотации пирита и пирита с золотом с ПВК_{TM}

Флотационные тесты показали, что при флотации одним БКК выход природного образца пирита оставляет 15 %, а пирита с нанесенным золотом 16 %. Подача ПВК_{TM} (2.5 мг/л) приводит к повышению выхода природного образца пирита на 24 %, а пирита с нанесенным золотом на 33 %. Дальнейшее повышение расхода ПВК_{TM} (5.0–7.5 мг/л) приводит к повышению выхода природного пирита и пирита с нанесенным золотом до 38 и 49 %.

Флокуляция на пробе тонкоизмельченной золотосодержащей руды. Флокуляция способствует образованию агрегатов минеральных частиц, которые с большей скоростью и прочностью прилипают к пузырькам воздуха, что позволяет повысить флотационную активность ценных компонентов и, соответственно, извлечение в концентрат. Исследование флокуляции тонкоизмельченной золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения проводили в при-

сутствии ПВК_{TM} при различном расходе (10–40 г/т), для сравнения выполняли опыты в холодной и горячей воде без полимера. По выходу твердых частиц в сливе и песках оценивали флокулирующую способность ПВК_{TM}. Результаты опытов приведены на рис. 3 и в табл. 1.

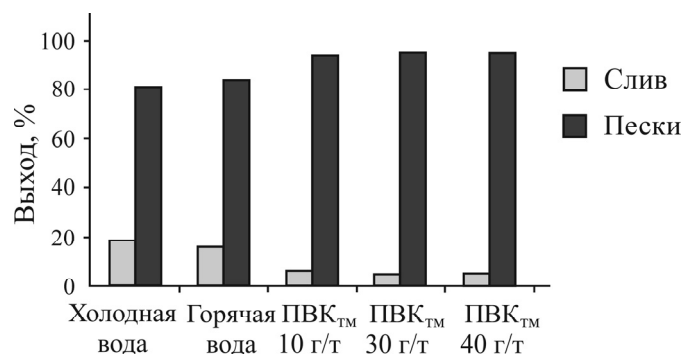


Рис. 3. Зависимость содержания твердых частиц в продуктах флокуляции от концентрации ПВК_{TM}

Установлено, что без нагрева пульпы и без ПВК_{TM} в сливе содержится 18.80 % твердых частиц, при нагреве пульпы до 40 °С в отсутствие ПВК_{TM} выход твердых частиц в слив снизился до 15.83 %. Введение ПВК_{TM} (10 г/т) с одновременным нагревом пульпы снизило содержание твердых частиц в сливе до 6.40 %. При расходе ПВК_{TM} 30 и 40 г/т содержание твердых частиц в сливе составило 4.95 и 5.26 % соответственно (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1. Результаты исследования флокулирующих свойств ПВК_{TM}

Условие опыта	Продукт	Выход, %	Содержание Au, г/т	Распределение Au, %
Холодная вода	Слив	18.80	2.25	13.77
	Осадок	81.20	3.26	86.23
	Всего	100.00	3.07	100.00
Горячая вода	Слив	15.83	2.04	10.40
	Осадок	84.17	3.30	89.60
	Всего	100.00	3.10	100.00
ПВК _{TM} 10 г/т	Слив	6.40	0.74	1.61
	Осадок	93.60	3.08	98.39
	Всего	100.00	2.93	100.00
ПВК _{TM} 30 г/т	Слив	4.95	0.79	1.34
	Осадок	95.05	3.01	98.66
	Всего	100.00	2.90	100.00
ПВК _{TM} 40 г/т	Слив	5.26	0.31	0.49
	Осадок	94.74	3.54	99.51
	Всего	100.00	3.37	100.00

Без нагрева пульпы и без ПВК_{TM} в сливе содержится 2.25 г/т золота, при этом потери золота в сливе составили 13.77 %. В горячей воде содержание золота в сливе — 2.04 г/т при извлечении 10.4 %. Введение ПВК_{TM} (10 г/т) с одновременным нагревом пульпы позволило снизить содержание золота в сливе до 0.74 г/т, при этом потери золота в сливе составили 1.61 %. Наибольший флокулирующий эффект достигнут при расходе ПВК_{TM} 40 г/т: содержание золота в сливе снизилось до 0.31 г/т, а потери золота в сливе составили 0.49 %, т. е. практически все золото перешло в пески. Применение ПВК_{TM} обеспечило селективную агрегацию тонкоизмельченных частиц, содержащих золото.

Рудная флотация. В качестве реагента-собирателя ПВК_{TM} тестировали в процессе флотационного обогащения тонкоизмельченной пробы золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения по схеме флотации, представленной на рис. 4.

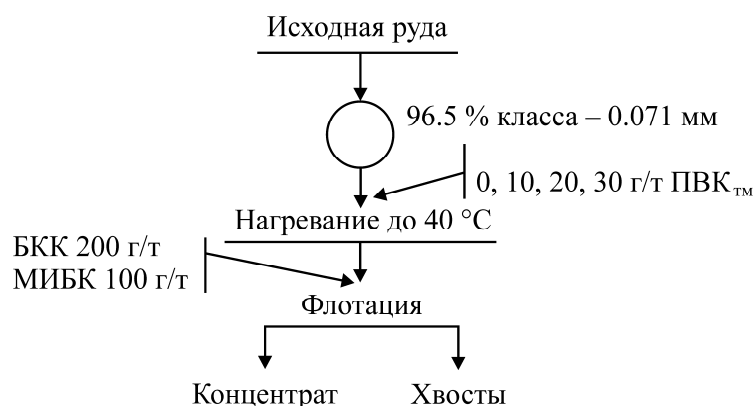


Рис. 4. Схема флотации тонкоизмельченной пробы золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения

Технологические показатели флотации приведены в табл. 2. Флотационные испытания подтвердили высокую эффективность применения ПВК_{TM} в качестве дополнительного собирателя для шламовых фракций золотосодержащих минералов.

ТАБЛИЦА 2. Технологические показатели флотации тонкоизмельченной пробы золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения

Условие опыта	Продукт	Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
БКК 200 г/т МИБК 100 г/т	Концентрат	11.49	19.92	81.14
	Хвосты	88.51	0.60	16.86
	Исходная руда	100.00	2.82	100.00
ПВК _{TM} 10 г/т БКК 200 г/т МИБК 100 г/т	Концентрат	9.47	28.58	95.53
	Хвосты	90.53	0.14	4.47
	Исходная руда	100.00	2.83	100.00
ПВК _{TM} 20 г/т БКК 200 г/т МИБК 100 г/т	Концентрат	9.00	29.47	93.88
	Хвосты	91.00	0.19	6.12
	Исходная руда	100.00	2.83	100.00
ПВК _{TM} 30 г/т БКК 200 г/т МИБК 100 г/т	Концентрат	9.05	29.36	95.11
	Хвосты	90.95	0.15	4.89
	Исходная руда	100.00	2.79	100.00

В базовом опыте при использовании БКК (200 г/т) получен концентрат с содержанием золота 19.92 г/т и извлечением 81.14 %. Применение ПВК_{TM} при расходе 10–30 г/т совместно с БКК (200 г/т) позволило улучшить качество концентрата по содержанию золота до 28.58–29.47 г/т, что больше, чем в базовом опыте, на 8.66–9.55 г/т и одновременном повышении извлечения золота до 93.90–95.10 %, что составило 12.74–14.39 %. Таким образом, применение модифицированного ПВК_{TM} совместно с БКК приводит к росту извлечения золота на 12–14 % при улучшении качества концентрата и снижению потерь золота со шламовыми фракциями. Содержание золота в хвостах флотации снизилось с 0.60 до 0.15 г/т, потери золота сократились с 16.9 до 4.9 %.

ВЫВОДЫ

Показана эффективность применения нового модифицированного тиомочевинной поливинилкапролактама ПВК_{тм} в качестве реагента-собираателя для повышения извлечения золота из шламовых фракций руды Олимпиадинского месторождения в процессе флотационного обогащения. Применение ПВК_{тм} способствует селективной агрегации золотосодержащих минералов из тонкоизмельченной пробы руды месторождения. При флокуляции пробы руды модифицированным полимером ПВК_{тм} более 99 % золота с содержанием 3.54 г/т переходит в тяжелую фракцию. Использование модифицированного ПВК_{тм} совместно с БКК (ПВК_{тм} 30 г/т, БКК 200 г/т) в процессе флотации тонкоизмельченной пробы золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения в открытом цикле позволило улучшить качество концентрата по золоту на 9.55 г/т и повысить извлечение золота на 14.39 % по сравнению с режимом, в котором применялся один БКК (200 г/т). Использование модифицированного ПВК_{тм} совместно с БКК приводит к росту извлечения золота на 14 % при улучшении качества концентрата и снижению потерь золота со шламовой фракцией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Низова С. А., Чепикова М. В. Водорастворимые полимеры. Структура, получение, свойства, применение. — М.: РГУНиГ им. Губкина, 2011. — 46 с.
2. Ng W. S., Connal L. A., Forbes E., and Franks G. V. A review of temperature-responsive polymers as novel reagents for solid liquid separation and froth flotation of minerals, *Miner. Eng.*, 2018. — P. 144 – 159.
3. Bergbreiter D. E., Case B. L., Liu Yun-Shan, and Caraway J. W. Poly (N-isopropylacrylamide) soluble polymer supports in catalysis and synthesis, *Macromolecules*, 1998, Vol. 31. — P. 6053 – 6062.
4. Chanturia V. A., Matveeva T. N., Ivanova T. A., and Getman V. V. Mechanism of interaction of cloud point polymers with platinum and gold in flotation of finely disseminated precious metal ores, *Miner. Proc. Ext. Metal.*, 2016, Vol. 37, No. 3. — P. 187 – 195.
5. Chanturia V. A. and Getman V. V. Experimental investigation of interaction between modified thermomorphic polymers, gold and platinum in dressing of rebellious precious metal ore, *J. Min. Sci.*, 2015, Vol. 51, No. 3. — P. 580 – 585.
6. Вережников В. Н., Плаксицкая Т. В., Пояркова Т. Н. pH-термочувствительные свойства (со)полимеров N,N-диметиламиноэтилметакрилата и N-винилкапролактама // *Высокомолекулярные соединения*. — 2006. — Т. 48. — № 8. — С. 1482 – 1487.
7. Сутягин В. М., Ляпков А. А. Общая химическая технология полимеров. — СПб.: Лань, 2023. — 208 с.
8. Матвеева Т. Н., Гетман В. В., Каркешкина А. Ю. Исследование применения поливинилкапролактама в реагентном режиме флотации золота // *Цв. металлы*. — 2021. — № 8. — С. 15 – 20.
9. Матвеева Т. Н., Гетман В. В., Каркешкина А. Ю. Исследование физико-химического взаимодействия модифицированного поливинилкапролактама с поверхностью минералов, входящих в состав поликомпонентных руд // *Цв. металлы*. — 2023. — № 7. — С. 7 – 12.
10. Денисова Э. И., Карташов В. В., Рычков В. Н. Твердофазный синтез металлооксидных порошков. — Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2008. — 31 с.
11. Белов Е. Г. Снижение гигроскопичности неорганических солей методом твердофазной модификации // *Вестн. ТУ*. — 2017. — Т. 20. — № 2. — С. 33 – 36.

12. **Коптяева Е. И.** Твердофазная модификация полисахаридов — арабиногалактана, хитозана, пектина малорастворимыми пестицидами: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Уфа, 2013. — 25 с.
13. **Панченко А. Ф., Лодейщиков В. В., Хмельницкая О. Д.** Изучение нецианистых растворителей золота и серебра // Цв. металлы. — 2001. — № 5. — С. 17–20.
14. **Михайлов А. Г., Харитонов М. Ю., Вашлаев И. И., Свиридова М. Л.** Выщелачивание золота и цветных металлов нецианистыми растворителями // Успехи совр. естествознания. — 2016. — № 7. — С. 132–136.
15. **Зинченко З. А., Тюмин И. А.** Исследования по извлечению золота из хвостов флотации руды нижних горизонтов Джиджикруского месторождения тиомочевинной // ДАН Респ. Таджикистан. — 2013. — Т. 56. — № 10. — С. 796–799.
16. **Li H., Eksteen E., and Oraby E.** Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives — A review. Res., Conserv. Recycl., 2018, Vol. 139. — P. 122–139.
17. **Zhang H., Ritchie I. M., and La Brooy S. R.** The adsorption of gold thiourea complex onto activated carbon, Hydrometallurgy, 2004, Vol. 72, No. 3–4. — P. 291–301.
18. **Чантурия В. А., Иванова Т. А., Копорулина Е. В.** Методика оценки эффективности взаимодействия флотационных реагентов с золотосодержащим пиритом // Цв. металлы. — 2010. — № 8. — С. 81–89.

Поступила в редакцию 21/III 2024

После доработки 21/IV 2024

Принята к публикации 17/V 2024