

На правах рукописи



**КАРКЕШКИНА АННА ЮРЬЕВНА**

**НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И АПРОБАЦИЯ  
РЕАГЕНТА ДИТИОПИРИЛМЕТАНА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА  
И РЕНИЯ ПРИ ФЛОТАЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ РУД**

Специальность 2.8.9 – «Обогащение полезных ископаемых (технические науки)»

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

Москва 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН)

**Научный руководитель:**

**Матвеева Тамара Николаевна**, доктор технических наук, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук.

**Официальные оппоненты:**

**Игнаткина Владислава Анатольевна**, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья НИТУ «МИСиС»

**Митрофанова Галина Викторовна**, кандидат технических наук, заведующий научно-исследовательским сектором (лабораторией) Горного института Кольского научного центра РАН

**Ведущая организация** – Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт горного дела им. Н.А. Чинакала Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «20» сентября 2022 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.096.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН) по адресу: 111020, Москва, Крюковский тупик, 4; тел./факс 8 (495) 360-89-60.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять в адрес совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПКОН РАН и на сайте [ипконран.рф](http://ипконран.рф)

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор технических наук



Малинникова О.Н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Комплексное извлечение ценных компонентов - основная цель рационального недропользования. Необходимо детальное изучение обогатительных процессов с целью максимального и комплексного извлечения минералов промышленного значения в условиях постоянного ухудшения качества минерального сырья, поступающего на обогатительную фабрику.

Анализ современных методов флотационного обогащения комплексных труднообогатимых руд показал, что применение селективных реагентов является одним из основных способов повышения извлечения минералов целевых металлов.

Большой вклад в развитие теории взаимодействия собирателей с минеральной поверхностью внесли российские и зарубежные ученые: И.А. Каковский, И.Н. Плаксин, В.А. Глембоцкий, В.И. Рябой, В.А. Чантурия, Т.Н. Матвеева, О.С. Богданов, Г.В. Седельникова, П.М. Соложенкин, Е.Л. Чантурия, М.И. Манцевич, В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина, D.R. Nagaraj, D.J. Bradshaw и др., а также исследования, проведенные в институтах ИПКОН РАН, МИСиС, Механобр, Гинцветмет, Гиредмет и Иргиредмет. Однако, несмотря на появление в последнее время новых видов флотационных реагентов, до сих пор не предложены универсальные эффективные реагенты-собиратели, обеспечивающие селективное взаимодействие с целевыми металлами, в том числе благородными и редкими элементами.

В связи с этим актуальной задачей является изыскание эффективных флотореагентов, способных путем целенаправленного воздействия обеспечить повышение качества концентратов, рост извлечения благородных и редких металлов из труднообогатимых золотосодержащих и комплексных руд и снижение потерь ценных компонентов с отходами переработки.

**Цель работы.** Установление и научное обоснование механизма взаимодействия реагента 1-фенил-2,3-диметил-пиразолон-5-тион (дитиопирилметан - ДТМ) с золотом и рением и разработка эффективных реагентных режимов флотации золото- и ренийсодержащих руд с использованием ДТМ для повышения извлечения целевых металлов.

**Идея работы.** Применение аналитического реагента 1-фенил-2,3-диметил-пиразолон-5-тион в качестве селективного реагента-собирателя для повышения флотационного извлечения золото- и ренийсодержащих минералов из труднообогатимых комплексных руд.

**Объект исследований** – процессы флотационного извлечения золото- и ренийсодержащих минералов при обогащении комплексных руд.

**Предмет исследований** – реагентный режим с использованием селективного реагента-собирателя для повышения флотационного извлечения золото- и ренийсодержащих минералов.

**Научная новизна работы.** Установлен механизм селективного взаимодействия реагента 1–фенил–2,3–диметил–пиразолон–5–тиона с золотом и рением, заключающийся в образовании прочных комплексных соединений на поверхности золото- и ренийсодержащих сульфидных минералов, обладающих высокой гидрофобностью и обеспечивающих повышение извлечения золота и рения при флотации труднообогатимых комплексных руд.

**Научное значение работы** заключается в получении новых научных знаний о механизме и закономерностях действия селективного реагента 1–фенил–2,3–диметил–пиразолон–5–тиона при флотационном извлечении золото- и ренийсодержащих сульфидных минералов из комплексных руд.

**Практическое значение работы** заключается в разработке реагентных режимов флотационного обогащения сульфидных золото- и ренийсодержащих руд на основе использования реагента 1–фенил–2,3–диметил–пиразолон–5–тиона, обеспечивающих повышение технологических показателей. Применение дитиопирилметана позволило существенно повысить извлечение золота в концентрат на 19,3 % при флотации золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения, на 0,48 % при флотации руды Уконинского месторождения; извлечение золота и рения при флотации медно-молибден-порфировой руды повысилось на 9,97 % и 16,99 % соответственно.

**Обоснованность** научных положений и выводов, представленных в работе, подтверждается использованием современных физико-химических методов исследований, непротиворечивостью полученных результатов и выводов.

**Достоверность** научных результатов обеспечивается использованием сертифицированного оборудования, современных средств и методик проведения исследований. Подтверждается согласованностью выводов теоретического анализа и данных эксперимента, воспроизводимостью результатов лабораторных испытаний.

**Личный вклад автора** заключается в проведении аналитического обзора научно-технической литературы по вопросам изучения механизма взаимодействия реагентов-собирателей с сульфидами и практики флотации золото- и ренийсодержащих руд, постановке цели и задач, выполнении экспериментальных исследований сорбционных, электрохимических и флотационных свойств золота и рения при взаимодействии с собирателями в условиях флотации, проведении

флотационных экспериментов на рудном сырье, анализе и обобщении полученных результатов.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1. На основе комплекса современных физических и физико–химических методов исследования экспериментально установлено образование комплексного соединения реагента 1–фенил–2,3–диметил–пиразолон–5–тион с золотом и рением в растворе и на поверхности целевых сульфидных минералов.
2. Адсорбция реагента 1–фенил–2,3–диметил–пиразолон–5–тион совместно с бутиловым ксантогенатом способствует повышению гидрофобности поверхности золотосодержащих сульфидных минералов, что позволяет повысить выход золотосодержащих пирита и арсенопирита в концентрат мономинеральной флотации на 8 % и 20 % по сравнению с флотацией минералов, не содержащих золота.
3. Разработаны реагентные режимы флотации с использованием 1–фенил–2,3–диметил–пиразолон–5–тион, которые обеспечивают повышение извлечения золота на 9,3 % в концентрат основной флотации руды Олимпиадинского месторождения и на 0,48 % при флотационном обогащении руды Уконинского месторождения. При флотации медно–молибден–порфировой руды Находкинского рудного поля применение разработанного реагентного режима приводит к повышению извлечения золота и рения в коллективный концентрат на 9,97 % и 16,99 % соответственно.

**Реализация результатов работы.** Предложенные реагентные режимы флотации с использованием ДТМ апробированы на золотосодержащей руде Олимпиадинского и Уконинского месторождений, а также при обогащении медно–молибден–порфировой руды Находкинского рудного поля. Полученные результаты подтверждены Актом о проведении лабораторных испытаний золотосодержащей руды Уконинского месторождения.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных семинарах ИПКОН РАН, международных совещаниях «Плаксинские чтения» (г. Апатиты, 2020; г. Владикавказ, 2021), научных симпозиумах «Неделя горняка» (г. Москва, 2019, 2020, 2021), 15-й Международной научной школе молодых ученых и специалистов «Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых» (Москва, 2021), 4-ой конференции Международной научной школы академика К.Н. Трубецкого «Проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр» (Москва, 2020).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 10 научных работ, в том числе в рекомендованных ВАК РФ изданиях – 3, в материалах российских и международных конференций - 7, получен 1 патент РФ на изобретение.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 151 наименования, 1 приложения, содержит 127 страниц машинописного текста, 36 рисунков и 21 таблицу.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** представлено обоснование актуальности работы, сформулированы цель, идея и задачи работы, научная новизна, практическая значимость, методология и методы научных исследований и сведения об апробации работы и публикациях автора.

**В главе 1** «Современное состояние технологии обогащения золото- и ренийсодержащих руд и поиск эффективных реагентов для флотационного извлечения золота и рения из комплексного минерального сырья» представлен литературный обзор современного состояния технологии флотационного извлечения золота и рассмотрены основные типы золотосодержащих руд, а также флотационные методы извлечения золота и рения из медно-молибденовых и медно-порфириновых руд.

При флотации руд, содержащих цветные и благородные металлы, применяют собиратели сульфидрильного типа: ксантогенаты, дитиофосфаты (аэрофлоты), дитиокарбаматы и меркаптаны. На большинстве обогатительных фабрик в России, перерабатывающих сульфидные и комплексные труднообогатимые руды, содержащие благородные и редкие металлы, применяется бутиловый ксантогенат калия (БКК), который является эффективным собирателем всех сульфидных минералов, однако, и не обладает достаточной селективностью при получении разноименных концентратов.

Обзор современных реагентов для флотационного извлечения золото- и ренийсодержащих минералов при обогащении труднообогатимых руд показал, что несмотря на фундаментальные исследования по поиску и экспериментальному обоснованию применения новых селективных собирателей, в условиях постоянного снижения качества минерального сырья и усложнения вещественного состава руд, решение проблемы поиска эффективных реагентов остается крайне важным.

На примере аналитических реагентов группы пиразолов (аминофеназон и диантипирилметан) была показана их способность образовывать труднорастворимые

комплексные соединения с ионами тяжелых металлов на поверхности сфалерита и халькопирита. Аминофеназон (АМД) и диантипирилметан (ДАМ) могут применяться в слабокислых, нейтральных и в слабощелочных средах как селективные собиратели сфалерита и халькопирита при обогащении Cu-Zn руд. Однако при этом в литературе отсутствуют сведения о том, что АМД и ДАМ способны к образованию комплексных соединений с золотом и рением и могут применяться в качестве собирателей при флотации комплексных золото- и ренийсодержащих руд.

**В главе 2** «Объекты и методы исследования» описаны объекты и методы экспериментальных исследований. На основе анализа литературных данных представлено обоснование выбора реагента группы пиразолов - дитиопирилметана (ДТМ) в качестве собирателя сульфидных минералов, содержащих золото и рений. На рисунке 1 представлена структурная формула реагента.

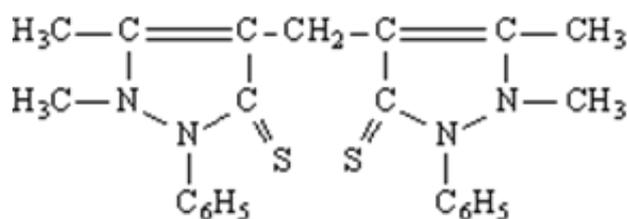


Рисунок 1 – Структурная формула реагента 1-фенил-2,3-диметил-пиразолон-5-тион (ДТМ)

Наличие двух гетероциклов в структуре реагента 1-фенил-2,3-диметил-пиразолон-5-тион (ДТМ), способствует образованию комплексных соединений с цветными, благородными и редкими металлами. В качестве реакционного центра в гетероциклической молекуле ДТМ выступает N-C=S группа, обладающая высокой полярностью, что позволяет использовать данный реагент в качестве флотационного реагента при обогащении сульфидных руд, содержащих благородные и редкие элементы. ДТМ относится к 3 классу опасности.

Исследования проводились на природных образцах пирита, арсенопирита и молибденита, а также на сульфидах с искусственно нанесенным золотом. В качестве источника золота применяли раствор золотохлористоводородной кислоты (HAuCl<sub>4</sub>), источника рения – раствор перрената аммония (NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>). Рудные объекты: пробы труднообогатимых руд – малосульфидной золотомышьяковистой руды Олимпиадинского месторождения (Красноярский край), золотосодержащей руды

Уконинского месторождения (Забайкальский край) и медно-молибден-порфировой золото- ренийсодержащей руды Находкинского рудного поля (Чукотский АО).

Для решения поставленных задач использовались следующие современные физические и физико-химические методы исследований: УФ-спектрофотометрия (Shimadzu UV-1800), ИК-Фурье-спектроскопия (Shimadzu IR-Affinity, приставка Diffus IR), аналитическая растровая электронная микроскопия (LEO 1420VP энергодисперсионный микроанализатор Oxford INCA Energy350), лазерная микроскопия (KEYENCE VK-9700), потенциометрический метод (МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-513), метод измерения силы отрыва пузырька воздуха от поверхности минерала, метод восстановительной адсорбции металлического золота на поверхности минералов, мономинеральная и рудная флотация, химический и фазовый анализ (Agilent 5800 ICP-OES, ARL 9900 WS), методы математической статистики.

**В главе 3** «Исследование механизма взаимодействия дитиопирилметана с сульфидными минералами, содержащими золото и рений» изучены физико-химические свойства реагента ДТМ и механизм взаимодействия с сульфидными минералами, содержащими золото и рений.

Фотометрическим методом показано, что ДТМ обладает важным для флотации свойством – устойчивостью в твердом состоянии и устойчивостью при хранении в растворах слабых кислот в отсутствии окислителей. Мягкое окисление ДТМ в водном растворе может привести к образованию дисульфида дитиопирилметана (ДСДТМ).

#### *Изучение комплексообразующих свойств реагента ДТМ с золотом и рением*

Исследованы комплексообразующие свойства реагента ДТМ с Au и ДТМ с Re в водном растворе при pH=4-6, в условиях, приближенных к флотационным и в присутствии роданида аммония ( $\text{NH}_4\text{CNS}$ ) для повышения скорости образования комплексов с производными пиразолов (рисунок 2).

Методом УФ-спектрофотометрии установлено образование комплексного соединения ДТМ с золотом при смешивании в равных объемах раствора ДТМ с роданидом аммония при концентрации каждого компонента 50 мг/л и золотосодержащего раствора с концентрацией 200 мг/л. УФ-спектры исходных соединений и реакционной смеси представлены на рисунке 2а.

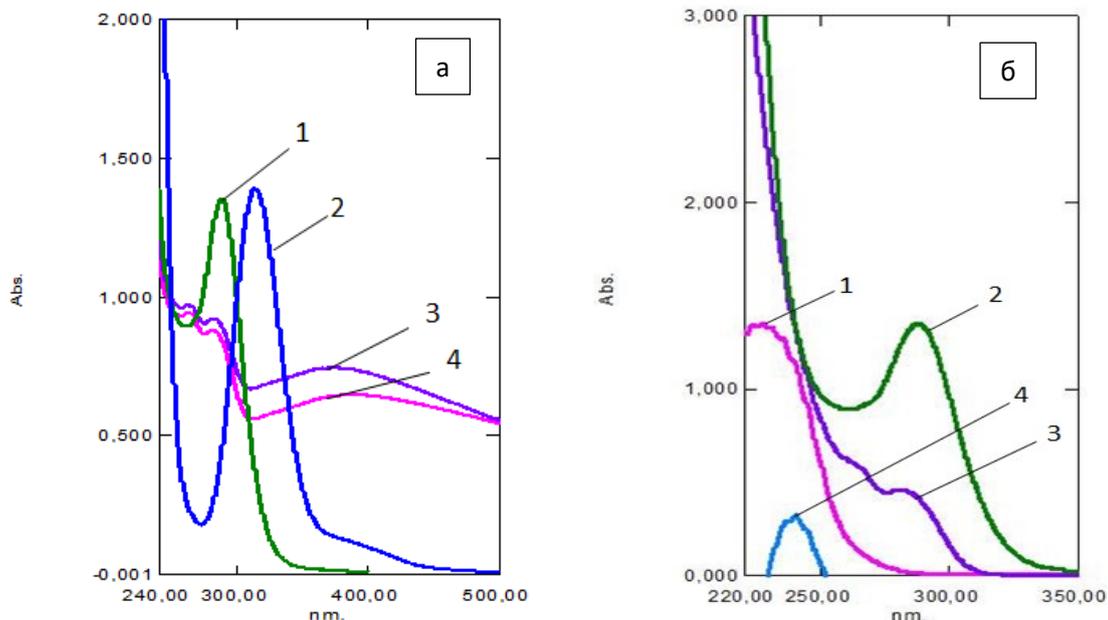


Рисунок 2 – УФ-спектры растворов реагентов:

- а** - ДТМ (50 мг/л) - 1,  $\text{HAuCl}_4$  (200 мг/л) - 2, ДТМ с  $\text{HAuCl}_4$  - 3, ДТМ с Au через 10 минут - 4;  
**б** -  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  (100 мг/л) - 1, ДТМ (50 мг/л) - 2, ДТМ с  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  - 3, ДТМ с  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  относительно раствора ДТМ – 4

Характеристическая длина волны  $\lambda$  для раствора  $\text{HAuCl}_4$  соответствует 312 нм (рисунок 2а кривая 1), для ДТМ – 288 нм (рисунок 2а кривая 2). В ходе реакции ДТМ с  $\text{HAuCl}_4$  (рисунок 2а кривая 3) наблюдалось снижение оптической плотности раствора в области 288 нм, соответствующей характеристическому максимуму поглощения раствора ДТМ. Отсутствие пика поглощения при длине волны 312 нм, характерного для раствора  $\text{HAuCl}_4$ , и появление нового максимума в области 365-370 нм указывает на образование комплексного соединения ДТМ с золотом (рисунок 2а кривая 3). Характер спектра смеси ДТМ с  $\text{HAuCl}_4$  по истечении 10 минут не изменился (рисунок 2а кривая 4), что свидетельствует об устойчивости комплекса в растворе.

В УФ-области спектра максимум поглощения  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  – 230 нм (рисунок 2б кривая 1). Характеристический спектр смеси ДТМ с  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  представлен на рисунке 2б кривая 3. Отмечено снижение оптической плотности раствора в области 288 нм, соответствующей характеристическому максимуму поглощения раствора ДТМ. При этом раствор ДТМ с перренатом аммония, снятый относительно раствора ДТМ, показал смещение пика 230 нм в сторону 240 нм (рисунок 2б кривая 4), что свидетельствует об образовании комплексного соединения ДТМ с рением.

Таким образом, методом УФ-спектроскопии установлена способность реагента ДТМ к комплексообразованию с золотом и рением в водных растворах: комплексное соединение ДТМ-Au имеет максимум поглощения в области 364-370 нм, ДТМ-Re – максимум поглощения при 240 нм.

## Изучение адсорбции ДТМ на сульфидных минералах

Анализ спектральных кривых ИК-Фурье-спектроскопии пирита и арсенопирита (рисунок 3) после контакта с раствором ДТМ (рисунок 3а) показал, что на пирите при всех соотношениях  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и ДТМ идентифицирована серия полос, положение максимумов которых идентично ИК-спектру ДТМ (698, 920, 1217, 1350, 1492, 1537  $\text{cm}^{-1}$ ), что указывает на адсорбцию реагента (рисунок 3б).

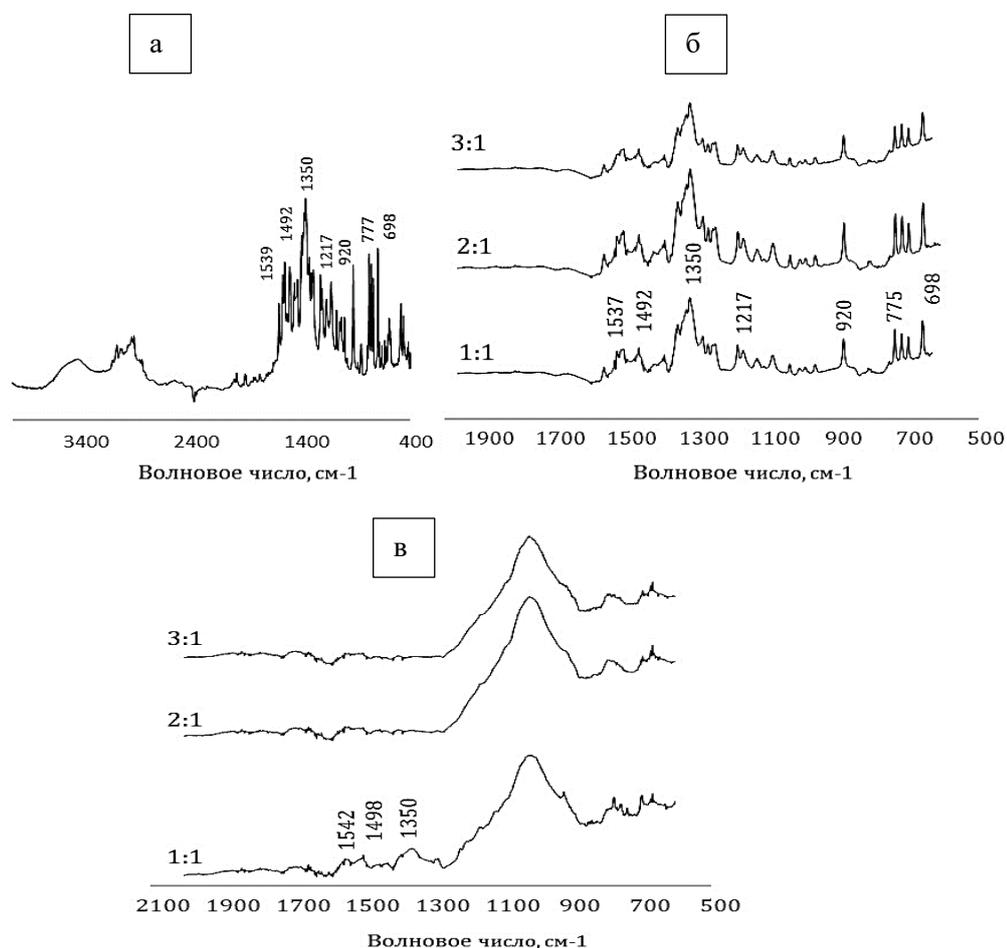


Рисунок 3 – ИК – спектры: **а** – дитиопирилметана; **б** - пирита после взаимодействия с реагентами при отношениях (масс., г.)  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и ДТМ 1:1, 2:1, 3:1; **в** - арсенопирита после взаимодействия с реагентами при отношениях (масс., г.)  $\text{NH}_4\text{SCN}$  и ДТМ 1:1, 2:1, 3:1

Спектральные данные, полученные для арсенопирита, позволили установить, что адсорбция ДТМ на его поверхности (полосы 1350, 1498, 1542  $\text{cm}^{-1}$ ) идентифицируется при весовом соотношении роданида аммония и ДТМ равном 1:1 (рисунок 3в). Таким образом, методом ИК-спектроскопии установлено закрепление ДТМ на поверхности пирита и арсенопирита.

Методом УФ-спектрофотометрии получены количественные зависимости адсорбции реагента ДТМ от концентрации в растворе на природных минералах: пирите, арсенопирите и молибдените, а также на пирите и арсенопирите с искусственно нанесенным золотом.

Изотермы адсорбции ДТМ на пирите, арсенопирите и молибдените приведены на рисунке 4. Адсорбция ДТМ на природном пирите при концентрации 5 мг/л составляет 0,07 мг/г, с увеличением концентрации ДТМ в растворе до 50 мг/л наблюдается выполаживание изотермы адсорбции, адсорбционный слой достигает насыщения (рисунок 4а). На пирите с золотом при концентрации 5 мг/л адсорбция ДТМ составляет 0,17 мг/г, превышая адсорбцию на природном пирите в 2,5 раза при той же концентрации реагента в растворе. С увеличением концентрации ДТМ до 50 мг/л адсорбция реагента на пирите с золотом повышается до 0,26 мг/г, что свидетельствует о селективном взаимодействии ДТМ с золотом.

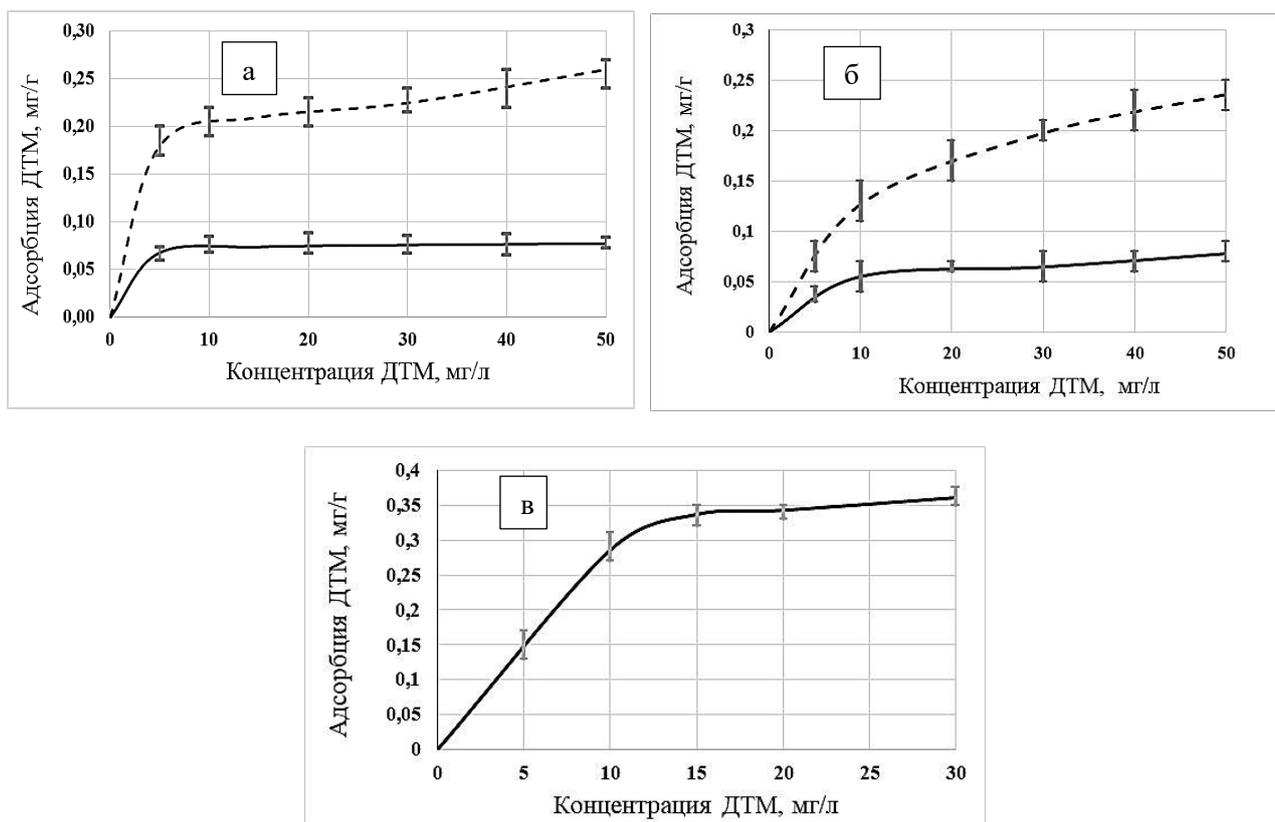


Рисунок 4 – Изотермы адсорбции ДТМ:

**а** – на пирите (сплошная линия) и пирите с золотом (пунктирная линия);

**б** - на арсенопирите (сплошная линия) и арсенопирите с золотом (пунктирная линия);

**в** - на молибдените

Изотерма адсорбции ДТМ на образцах арсенопирита и арсенопирита с золотом указывает на избирательное воздействие реагента. С увеличением концентрации ДТМ с 10 до 50 мг/л (рисунок 4б) адсорбция на арсенопирите с золотом возрастает от 0,11 до 0,24 мг/г и более чем в 3 раза превышает адсорбцию реагента на минерале без золота, которая практически не меняется с ростом концентрации реагента.

Адсорбция ДТМ на молибдените (рисунок 4в) резко возрастает до 0,337 мг/г при изменении концентрации реагента до 15 мг/л, максимальная адсорбция составляет 0,361 мг/г. Таким образом, установлена высокая сорбционная активность реагента ДТМ на поверхности молибденита при низких 10-15 мг/л концентрациях ДТМ.

*Изучение адсорбционного слоя ДТМ на анилифах пирита, арсенопирита и молибденита методом растровой электронной и сканирующей лазерной микроскопии*

Изучены морфология и элементный состав поверхности природных минералов - арсенопирита, пирита, молибденита, арсенопирита и пирита с нанесенным золотом, после обработки 0,1 % раствором ДТМ. На фотографиях, полученных лазерным микроскопом (рисунок 5а) на поверхности природного арсенопирита после контакта с ДТМ обнаружены округлые выделения реагента. С помощью рентгеновского спектра (рисунок 5б) новообразований помимо пиков As, S и Fe характерных для арсенопирита, выявлен высокий пик углерода (C), что свидетельствует об адсорбции реагента ДТМ на арсенопирите. На аншлифе арсенопирита (рисунок 5в) вокруг скоплений золотых частиц крупностью от 0,5 до 5 мкм РЭМ-анализом обнаружены новообразования и с помощью рентгеновских спектров установлена адсорбция реагента ДТМ (рисунок 5г).

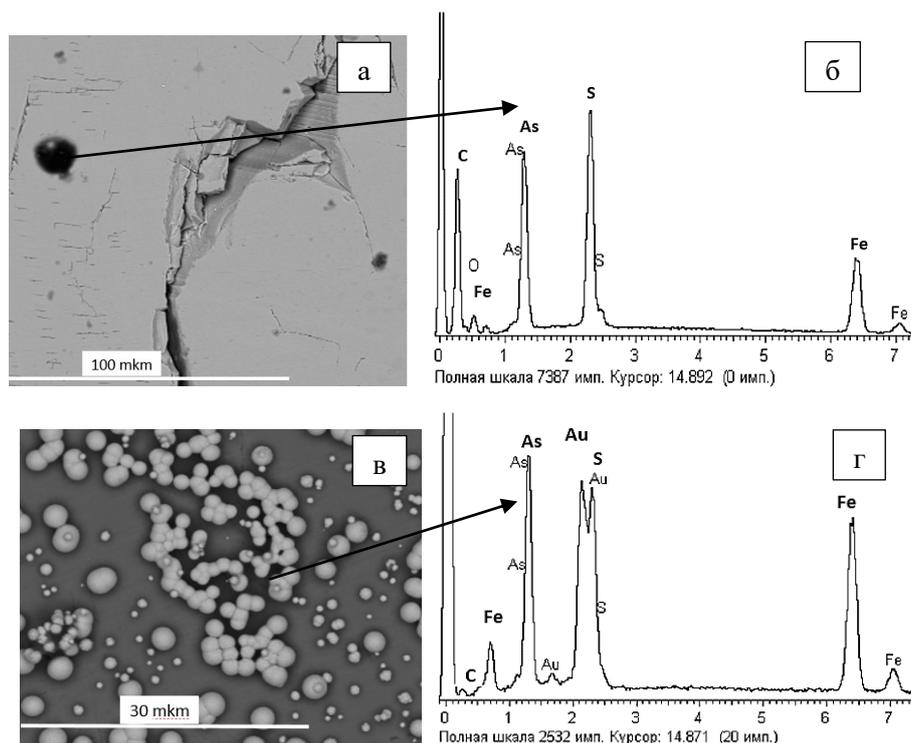


Рисунок 5 – РЭМ-микрофотографии участка аншлифа природного арсенопирита– а и его рентгеновский спектр– б; участка аншлифа арсенопирита с нанесенным золотом- в и его рентгеновский спектр – г после контакта с 0,1 % раствором реагента ДТМ

На поверхности природного пирита, пирита с золотом и молибденита методом РЭМ также обнаружены новообразования реагента, не характерные для поверхности минералов до

обработки. В энергодисперсионных спектрах присутствуют пики С и N, свидетельствующие об адсорбции на поверхности природного пирита, пирита с золотом и молибденита органического вещества – ДТМ.

Аншлифы минералов после контакта с раствором ДТМ многократно отмывали дистиллированной водой и исследовали методами лазерной и растровой электронной микроскопии. В результате микроскопических исследований подтверждена адсорбция ДТМ на поверхности природных минералов и минералов с нанесенным золотом. Прочность закрепления образующихся соединений с ДТМ на поверхности сульфидов свидетельствует о химической форме адсорбции реагента.

*Влияние ДТМ на электродный потенциал и силу отрыва пузырька воздуха от поверхности пирита и арсенопирита*

В растворах сложного ионно-молекулярного состава потенциал минерального электрода является комплексной величиной, отражающей суммарный заряд поверхности минерала и может служить косвенным показателем адсорбции реагентов. Изменение электродных потенциалов пирита и арсенопирита на 15-60 мВ подтвердило адсорбцию реагента ДТМ на минералах.

Методом измерения силы отрыва пузырька воздуха от поверхности аншлифов арсенопирита и пирита (1x1 см) установлено изменение гидрофобности минералов. С увеличением концентрации ДТМ величина силы отрыва пузырька воздуха от поверхности арсенопирита возрастает с  $18 \cdot 10^{-5}$  до  $26 \cdot 10^{-5}$  Н и пирита с  $24 \cdot 10^{-5}$  до  $29 \cdot 10^{-5}$  Н. Таким образом, реагент ДТМ повышает гидрофобность поверхности пирита и арсенопирита и оказывает положительный эффект на флотиримость данных сульфидов.

**В главе 4** «Флотационные испытания реагента ДТМ в условиях мономинеральной и рудной флотации» изучены флотационные свойства дитиопирилметана и разработаны реагентные режимы флотации с применением реагента ДТМ. Дитиопирилметан апробирован в условиях мономинеральной флотации арсенопирита, пирита, молибденита, флотации золотосодержащих руд Олимпиадинского и Уконинского месторождений и медно-молибден-порфировой золото- ренийсодержащей руды Находкинского рудного поля.

В результате сравнительной мономинеральной флотации природного арсенопирита и арсенопирита с золотом (рисунок 6) установлено повышение выхода, как природного арсенопирита, так и арсенопирита с золотом до 65 и 78 % соответственно. При концентрации ДТМ (const=5 мг/л) и бутилового ксантогената калия (БКК) (0-15 мг/л) выход золотосодержащего арсенопирита на 40 % выше, чем при использовании одного БКК (15 мг/л).

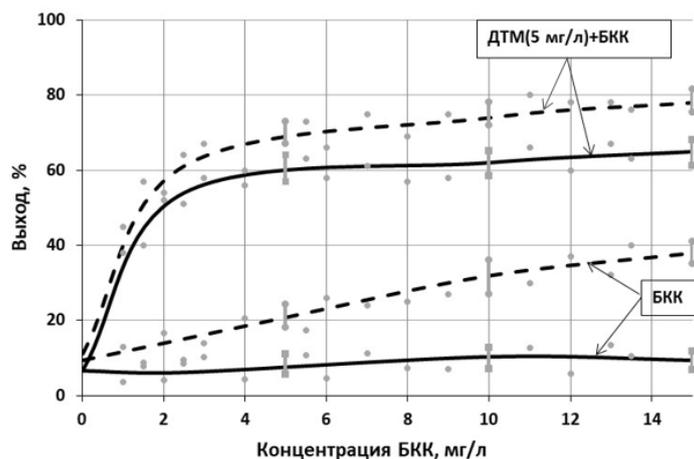


Рисунок 6 – Результаты сравнительной мономинеральной флотации арсенопирита (сплошная линия) и арсенопирита с нанесенным золотом (пунктирная линия) при изменении концентрации БКК и сочетании ДТМ с БКК (ДТМ=const 5 мг/л, БКК 0-15 мг/л)

Установлено, что в присутствии БКК (10 мг/л) максимальный выход пирита составляет 80 %, пирита с золотом 89 %. Совместное введение ДТМ и БКК увеличивает флотирuemость минералов на 8-10 %.

При флотации мономинеральной фракции молибденита реагентами БКК:керосин (1:1) и в присутствии ДТМ:БКК:керосин (0,5-2:1:1) установлено, что введение дитиопирилметана (const=2 мг/л) приводит к повышению выхода молибденита на 4,1- 9,5 %. Максимальная разница во флотирuemости молибденита зафиксирована при соотношении ДТМ:БКК:керосин - 1:1:1.

Апробация реагентных режимов с применением ДТМ проведена на пробах руды трех месторождений. В базовом эксперименте рудной флотации в качестве реагента собирателя применяли БКК (100 г/т) для золотосодержащих руд Олимпиадинского (содержание Au 2,5 г/т) и Уконинского месторождений (содержание Au 5,66 г/т), и БКК (10 г/т) с керосином (10 г/т) при флотации медно-молибден-порфировой золото- ренийсодержащей руды Находкинского рудного поля (содержание Au 0,63 г/т, Re 0,12 г/т, Mo 0,0044 %, Cu 0,54 %). Флотацию проводили в открытом цикле с получением концентрата и хвостов.

Флотационные испытания на Олимпиадинской руде подтвердили высокую эффективность применения ДТМ. Введение ДТМ (10 г/т) совместно с БКК (100 г/т) обеспечивает значительное повышение качества концентрата по золоту с 8,8 до 28,5 г/т, увеличение извлечения на 9,3 % и сокращение выхода концентрата в 3 раза (таблица 1).

При флотации руды Уконинского месторождения получен концентрат с содержанием 20,09 г/т и извлечением 96,91 % (таблица 1), выход составил 27,11 % при применении в качестве собирателя БКК (100 г/т). Максимальное извлечение золота 97,39 % достигнуто при расходе ДТМ 50 г/т, получен концентрат с выходом 23,71 % и содержанием золота 22,78 г/т.

Таблица 1 – Технологические показатели флотации золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения

№ п/п	Реагентный режим	Продукт	Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
<b>Олимпиадинское месторождение</b>					
1	БКК 100 г/т МИБК 100 г/т	Концентрат	20,97	8,80	73,55
		Хвосты	79,03	0,84	26,45
		Исходное	100,0	2,51	100,0
2	ДТМ 10 г/т БКК 100 г/т МИБК 100 г/т	Концентрат	7,13	28,35	82,85
		Хвосты	92,87	0,45	17,15
		Исходное	100,0	2,44	100,0
<b>Уконинское месторождение</b>					
1	БКК 100 г/т МИБК 100 г/т	Концентрат	27,11	20,09	96,91
		Хвосты	72,89	0,24	3,09
		Исходная руда	100,00	5,62	100,00
2	ДТМ 50 г/т БКК 100 г/т МИБК 100 г/т	Концентрат	23,71	22,78	97,39
		Хвосты	76,29	0,18	2,61
		Исходная руда	100,00	5,73	100

На медно-молибден-порфировой руде Находкинского рудного поля установлено, что применение ДТМ:БКК:керосин - 1:1:1 позволило увеличить извлечение основных целевых металлов в концентрат коллективной флотации. Результаты флотации представлены на рисунке 7.

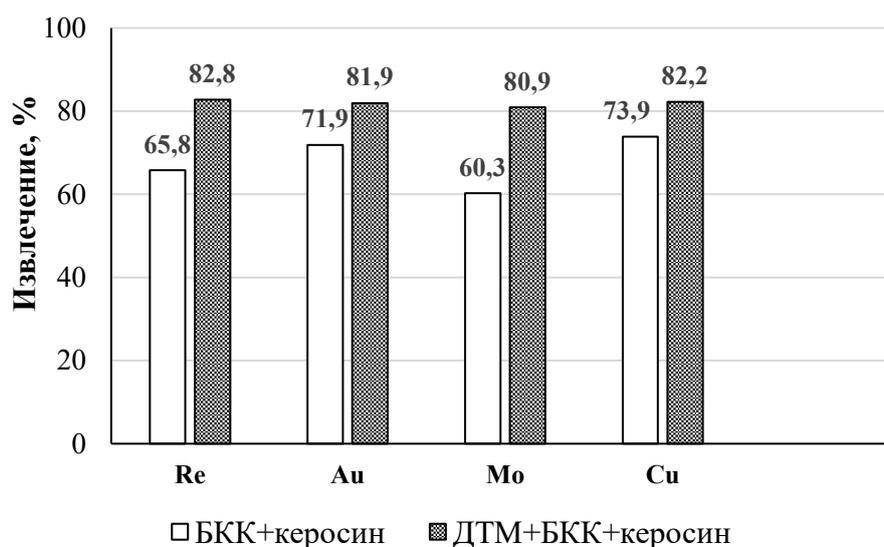


Рисунок 7 – Гистограмма зависимости извлечения Re, Au, Mo и Cu при флотации медно-молибден-порфировой руды от реагентного режима

В условиях разработанного реагентного режима извлечение рения повысилось на 16,99 %, золота на 9,97 %, молибдена на 20,61 % и меди на 8,24 %. Следует отметить, что применение ДТМ привело также к снижению потерь рения в 2 раза, золота в 1,5 раза, молибдена в 2 раза и меди в 1,5 раза с хвостами флотации.

Таким образом доказана эффективность разработанных реагентных режимов в условиях флотации комплексных золото- и ренийсодержащих руд.

Ожидаемый экономический эффект от применения новых реагентных режимов с ДТМ при условной производительности обогатительной фабрики 10 млн.т руды/год для руды Олимпиадинского месторождения составит 7,9 млрд. руб., для медно-молибден-порфировой золото- и ренийсодержащей руды Находкинского рудного поля – 4,07 млрд. руб.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертации на основании выполненных теоретических и экспериментальных исследований решена актуальная научная задача обоснования механизма действия нового селективного реагента 1-фенил-2,3-диметил-пиразолон-5-тиона при флотации сульфидных минералов, содержащих золото и рений, что позволило разработать эффективные реагентные режимы, обеспечивающие повышение технологических и технико-экономических показателей обогащения, имеющая важное значение при переработке комплексных золото- и ренийсодержащих руд.

Основные научные и практические результаты заключаются в следующем:

1. На основе комплекса современных физических и физико-химических методов экспериментально установлено образование комплексного соединения реагента 1-фенил-2,3-диметил-пиразолон-5-тион с золотом и рением на поверхности сульфидных минералов и в растворе:

– методом УФ-спектрофотометрии установлена способность реагента ДТМ к комплексообразованию с золотом и рением в водных растворах: комплексное соединение ДТМ-Au имеет максимум поглощения в области 364-370 нм, ДТМ-Re – максимум поглощения при 240 нм;

– ИК-Фурье-спектроскопией идентифицировано закрепление ДТМ на поверхности пирита и арсенопирита после контакта минералов с раствором ДТМ по наличию серии полос, положение максимумов которых соответствует ИК-спектру ДТМ. Методом УФ-спектрофотометрии получены изотермы адсорбции реагента ДТМ на золото- и ренийсодержащих минералах. Доказано, что адсорбция ДТМ на пирите и арсенопирите с золотом превышает адсорбцию на природных минералах: на пирите с золотом в 2,5 раза, на арсенопирите с золотом более чем в 3 раза;

- установлена высокая сорбционная активность реагента ДТМ на поверхности молибденита при низких 10-15 мг/л концентрациях ДТМ;

- методами электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа подтверждена адсорбция дитиопирилметана на поверхности золотосодержащего пирита и арсенопирита, в виде трудно растворимого комплексного соединения с золотом. Прочность закрепления образующихся соединений с ДТМ на поверхности сульфидов свидетельствует о химической форме адсорбции реагента.

2. Методом мономинеральной флотации подтверждена селективность действия дитиопирилметана по отношению к золотосодержащим сульфидам. Разница в выходе золотосодержащего пирита и арсенопирита в концентрат мономинеральной флотации составляет 8 % и 20 % соответственно, по сравнению с выходом минералов, не содержащих золото. При флотации молибденита дитиопирилметаном в сочетании с бутиловым ксантогенатом калия и керосином выход минерала в концентрат возрастает на 4,1-9,5 % по сравнению с базовым режимом без ДТМ.

3. Разработаны реагентные режимы флотации с использованием 1-фенил-2,3-диметил-пиразолон-5-тион, которые обеспечивают повышение извлечения золота и рения из комплексных руд. Апробация новых реагентных режимов на золотосодержащих рудах Олимпиадинского и Уконинского месторождений и комплексной медно-молибден-порфировой золото- и ренийсодержащей руде показала:

- при флотации руды Олимпиадинского месторождения применение ДТМ совместно с БКК повышает извлечение золота в концентрат на 9,97 % и содержание на 19,55 г/т;

- на руде Уконинского месторождения извлечение золота в концентрат повышается на 0,48 % при введении ДТМ в качестве дополнительного собирателя к БКК;

- на медно-молибден-порфировой руде Находкинского рудного поля установлено, что применение ДТМ:БКК:керосин - 1:1:1 позволяет увеличить извлечение основных целевых металлов в концентрат коллективной флотации. Извлечение рения повышается на 16,99 %, золота на 9,97 %, молибдена на 20,61 % и меди на 8,24 %, при этом потери рения с хвостами коллективной флотации снижаются в 2 раза, золота в 1,5 раза, молибдена в 2 раза и меди в 1,5 раза.

4. Ожидаемый экономический эффект от применения новых реагентных режимов с ДТМ при условной производительности обогатительной фабрики 10 млн.т руды/год для руды Олимпиадинского месторождения составит 7,9 млрд. руб., для медно-молибден-порфировой золото- и ренийсодержащей руды Находкинского рудного поля – 4,07 млрд. руб.

#### **Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:**

*Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК*

1. 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.

2. Матвеева Т.Н., Гетман В.В., Каркешкина А.Ю. Исследование адсорбционных и флотационных характеристик реагента дитиопирилметана для извлечения золота из упорных золотомышьяковых руд // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. –2020. –№ 4. – С. 157-163.

3. Матвеева Т.Н., Чантурия В.А., Гетман В.В., Каркешкина А.Ю., Громова Н.К. Применение нового композиционного реагента для флотационного выделения целевых минералов в коллективный медно-молибденовый концентрат // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2021. – № 11. – С. 80-94.

#### *Патент*

4. Чантурия В.А., Иванова Т.А., Матвеева Т.Н., Гетман В.В., Зимбовский И.Г., Каркешкина А.Ю. Способ флотационного отделения сфалерита и минералов меди от сульфидов железа Патент на изобретение RUS 2705280 от 06.11.2019.

#### *Публикации в других изданиях*

5. Гетман В.В., Каркешкина А.Ю. Исследование дитиопирилметана при флотации сульфидных минералов // II Международная научно-практическая конференция «Наука и инновационные разработки-Северу» посвященная 25-летию Политехнического института (филиала) «Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова» в г. Мирном: сборник материалов конференции в 2-х частях. –2019. – часть 1. – С. 185-187.

6. Иванова Т.А., Рязанцева М.В., Гетман В.В., Каркешкина А.Ю., Исследование адсорбционных и флотационных свойств дитиопирилметана // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXIV Международной научно-технической конференции. Екатеринбург, 2019. С. 144-147.

7. Матвеева Т.Н., Гетман В.В., Каркешкина А.Ю. Повышение эффективности флотационного извлечения золота из упорной золотосодержащей руды с применением реагента дитиопирилметана // В сборнике: проблемы и перспективы комплексного освоения и сохранения земных недр. Москва, –2020. – С. 39-42.

8. Каркешкина А.Ю., Гетман В.В. Аналитические реагенты группы пиразолов во флотационном обогащении сульфидных руд // Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья: материалы Международной конференции Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН –2020. – С. 176-178.

9. Матвеева Т.Н., Гетман В.В., Каркешкина А.Ю. Применение реагента дитиопирилметана для повышения извлечения золота из труднообогатимых золотосодержащих руд // В сборнике: Проблемы освоения недр в XXI веке глазами молодых. – 2021. – С. 7-10.

10. Каркешкина А.Ю., Гетман В.В. Изучение физико-химических свойств дитиопирилметана на пиритах Березовского и Кургашинканского месторождений // Материалы Международной конференции «Проблемы комплексной и экологической

безопасной переработки природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения - 2021) Владикавказ С. 263-266.

11. Каркешкина А.Ю. Исследование гидрофобных и электрохимических свойств золотосодержащих сульфидных минералов в присутствии реагента дитиопирилметана // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XXVII Международной научно-технической конференции. Екатеринбург, 2022.С. 85-88.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российской Федерации в лице Министерства науки и высшего образования РФ № 13.1902.21.0018 (соглашение 075-15-2020-802).