

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ КОМПЛЕКСНОГО ОСВОЕНИЯ НЕДР
ИМ. АКАДЕМИКА Н.В. МЕЛЬНИКОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИПКОН РАН)

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»

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Матвеева Тамара Николаевна

Москва – 2022

Содержание

ВВЕДЕНИЕ

ГЛАВА 1. Современное состояние технологии обогащения золото- и ренийсодержащих руд и поиска эффективных реагентов для флотационного извлечения золота и рения из комплексного минерального сырья.....	11
1.1 Основные типы золотосодержащих руд.....	13
1.2 Технологии флотационного извлечения золота из золотосодержащих руд.....	17
1.3 Современные реагенты для флотации золотосодержащих руд	22
1.4 Флотационное извлечение рения из медно-молибденовых и медно-порфириновых ренийсодержащих руд.....	28
1.5 Новый класс флотационных реагентов – класс пиразолов.....	35
Выводы по главе 1.....	40
ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования.....	42
2.1 Обоснование выбора реагента дитиопирилметана в качестве собирателя минералов, содержащих золото и редкие металлы.....	42
2.2 Синтез дитиопирилметана.....	46
2.3 Выбор минеральных и рудных объектов.....	47
2.4 Методы исследования.....	52
2.4.1 УФ-спектрофотометрия.....	52
2.4.2. Инфракрасная Фурье спектроскопия.....	53
2.4.3 Потенциометрический метод исследования.....	54
2.4.4 Измерение силы отрыва пузырька воздуха от поверхности минерала.....	54
2.4.5 Аналитическая растровая электронная и лазерная сканирующая микроскопия.....	56
2.4.6 Методика нанесения золота на природные минералы.....	57
2.4.7 Мономинеральная и рудная флотация.....	58
ГЛАВА 3. Исследование механизма взаимодействия дитиопирилметана с	

сульфидными минералами, содержащими золото и рений.....	61
3.1 Изучение физико-химических свойств растворов дитиопирилметана...	61
3.2 Изучение комплексообразующих свойств дитиопирилметана с золотом и рением в растворе.....	64
3.3 Изучение адсорбции дитиопирилметана на сульфидных минералах....	67
3.4 Влияние дитиопирилметана на адсорбцию бутилового ксантогената на пирите и арсенопирите.....	75
3.5 Изучение адсорбционного слоя дитиопирилметана на аншлифах пирита, арсенопирита и молибденита методом растровой электронной и сканирующей лазерной микроскопии.....	76
3.6 Влияние дитиопирилметана на электродный потенциал и силу отрыва пузырька воздуха от поверхности пирита и арсенопирита.....	81
Выводы по главе 3.....	84
ГЛАВА 4. Флотационные испытания реагента дитиопирилметана в условиях мономинеральной и рудной флотации.....	87
4.1 Мономинеральная флотация.....	87
4.2 Рудная флотация пробы золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения.....	91
4.3 Рудная флотация пробы золотосодержащей руды Уконинского месторождения.....	94
4.4 Флотация пробы комплексной медно-молибденовой золото- ренийсодержащей руды Находкинское рудного поля.....	96
Выводы по главе 4.....	99
ГЛАВА 5. Оценка экономической эффективности применения нового реагентного режима.....	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	105
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	107
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	125

ВВЕДЕНИЕ

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 [116, 144].

Изменение структуры минерально-сырьевой базы, обусловленное истощением и выработкой богатых месторождений, характеризуется вовлечением в переработку минерального сырья, отличающегося сложным вещественным составом, низким содержанием и близостью технологических свойств выделяемых компонентов. Анализ современных методов флотационного обогащения комплексных труднообогатимых руд показал, что применение селективных реагентов является одним из основных способов повышения извлечения минералов целевых металлов.

Решение обозначенной проблемы является актуальной научной задачей, а при росте биржевых цен на благородные металлы и рений, весьма перспективной и экономически обоснованной. Согласно принятой Правительством РФ Стратегии развития цветной металлургии России на 2014-2020 гг. и на перспективу до 2030 г. в ближайшие годы предполагается реализация ряда проектов развития Дальнего Востока, Якутии и Арктики по разработке месторождений с очень высоким уровнем переработки руды. Учитывая комплексный состав золотосодержащих (золото, серебро, медь, цинк, свинец, вольфрам и т.д.) и медно-молибденовых руд (содержат золото, серебро, кадмий, селен, рений), особую значимость имеет глубокая переработка этого вида сырья с получением концентратов стратегических металлов высокого качества.

В настоящее время более 95 % всех сульфидных руд, содержащих цветные, редкие и драгоценные металлы, обогащаются методом флотации. Наибольшее применение для флотации таких руд получили собиратели сульфгидрильного типа. Как правило, на обогатительных фабриках применяют традиционный

сульфгидрильный собиратель – бутиловый ксантогенат, который является эффективным собирателем всех сульфидных минералов, однако, и не обладает достаточной селективностью при получении разноименных концентратов. Все это приводит к снижению качества концентратов по содержанию целевых металлов, ухудшению технологических показателей обогащения в целом и большим потерям целевых металлов с отвальными хвостами.

Большой вклад в изучении механизма взаимодействия собирателей с золотом и редкими металлами внесли российские и зарубежные ученые: И.Н. Плаксин, И.А. Каковский, В.А. Глембоцкий, В.И. Рябой, В.А. Чантурия, О.С. Богданов, П.М. Соложенкин, М.И. Манцевич, Г.В. Седельникова, А.Ф. Taggart, М.С. Fuerstenau, Р. Somasundaran, J.A. Finch, G.W. Smith, К.В. Quast. и др., а также исследования, проведенные в институтах ИПКОН РАН, Механобр, Гинцветмет, МИСиС, Гиредмет, Иргиредмет. Несмотря на достижения в области создания новых флотационных реагентов и внедрения отдельных видов реагентов на предприятиях отрасли, разработка отечественных собирателей селективных по отношению к минералам, содержащих благородные и редкие металлы остается крайне востребованной производством в условиях снижения качества минерального сырья, возросших требований к качеству концентратов и санкционных ограничений.

Изыскание эффективных флотореагентов, способных путем целенаправленного воздействия на минералы, содержащие благородные и редкие металлы, обеспечить повышение качества концентратов и рост извлечения целевых металлов из труднообогатимых золотосодержащих и комплексных медно-молибденовых руд.

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 (ДТМ) в качестве селективного реагента-собираателя для повышения флотационного извлечения золото- и ренийсодержащих минералов при обогащении комплексных руд.

Материалы и методы исследований. Исследования проводились на природных образцах пирита и арсенопирита, молибденита, а также на сульфидах с искусственно нанесенным золотом. В качестве источника золота применяли раствор золотохлористоводородной кислоты $H(AuCl_4)$, источника рения – раствор перрената аммония (NH_4ReO_4). Рудные объекты: труднообогатимые руды – малосульфидная золотомышьяковистая руда Олимпиадинского месторождения (Красноярский край), золотосодержащая руда Уконинского месторождения (Забайкальский край) и медно-молибден-порфировая золото- ренийсодержащая руда Находкинское рудного поля.

Методы исследований:

- УФ-спектрофотометрия растворов флотационных реагентов и жидкой фазы минеральных суспензий (спектрофотометр Shimadzu UV-1700);
- инфракрасная Фурье-спектроскопия измельченных фракций минералов после контакта с растворами реагентов (спектрометр Shimadzu IR-Affinity, приставка Diffus IR, Pike Technologies)
- потенциометрический метод измерения электродных потенциалов (МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-513);
- метод измерения силы отрыва пузырька воздуха от поверхности минерала для определения гидрофобно-гидрофильных свойств минералов;
- аналитическая растровая электронная микроскопия (РЭМ/РСМА, микроскоп LEO 1420VP оснащенный энергодисперсионным микроанализатором Oxford INCA Energy350);
- конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (микроскоп VK-9700, KEYNCE);
- метод восстановительной адсорбции металлического золота на поверхности пирита и арсенопирита из раствора золотохлористоводородной кислоты;

- мономинеральная и рудная флотации (механические лабораторные флотомашины НПК «Механобр–техника» ФМЛ 1 (237 ФЛ), ФМЛ 3 (240 ФЛ));
- седиментационный анализ шламовых фракций измельченной руды;
- химический анализ образцов минералов, проб руды и продуктов флотации;
- методы математической статистики для анализа экспериментальных данных.

Научная новизна работы. Установлен механизм селективного взаимодействия реагента 1–фенил–2,3–диметил–пиразолон–5–тиона (ДТМ) 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 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 (ДТМ) 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 на 9,3 % извлечение золота в концентрат при флотации Олимпиадинской руды, на 0,48 % при флотации руды Уконинского месторождения, золота, рения, молибдена и меди при флотации комплексной медно-молибден-порфировой руды на 9,97 %, 16,99 %, 20,61 % и 8,24 % соответственно. Ожидаемый экономический эффект от применения новых реагентных режимов при условной производительности обогатительной фабрики 10 млн.т руды/год для руды Олимпиадинского месторождения составит 7,9 трлн. руб., для медно- молибден-порфировой руды Находкинского рудного поля – 4,07 трлн. руб.

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 минералов, содержащих золото и рений, в условиях применения реагента ДТМ и бутилового ксантогената, 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. Разработанный реагентный режим флотации с использованием 1-фенил-2,3-диметил-пиразолон-5-тион обеспечивает 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 прирост извлечения золота и рения в концентрат составил 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 медно-молибден-порфировой руде Находкинского рудного поля. Полученные результаты подтверждены Актом о проведении лабораторных испытаний золотосодержащей руды Уконинского месторождения (Приложение А).

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 школы 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.

Автор выражает признательность и глубокую благодарность научному руководителю диссертационной работы, доктору технических наук Т.Н. Матвеевой; академику РАН, доктору технических наук, профессору В.А.

Чантурия; кандидату технических наук В.В. Гетман, кандидату технических наук Т.А. Ивановой за руководство, помощь и сотрудничество на протяжении всей работы.

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории Теории разделения минеральных компонентов научного отдела Проблем комплексного извлечения минеральных компонентов из природного и техногенного сырья: заведующему лабораторией, кандидату технических наук В.Г. Миненко, кандидату технических наук М.В. Рязанцевой, кандидату геолого-минералогических наук Е.В. Копорулиной за помощь и поддержку.

ГЛАВА 1. Современное состояние технологии обогащения золото- и ренийсодержащих руд и поиск эффективных реагентов для флотационного извлечения золота и рения из комплексного минерального сырья

Золото (Au) – драгоценный металл, являющийся в настоящее время мировым финансовым инструментом. Россия является одним из мировых лидеров по добыче золота, занимая второе место по объемам производства, уступая лишь Китаю (2021 г.). Из 5 крупнейших золотодобывающих стран, в двух (США и Канада) добыча золота снизилась, в трех (Китай, Россия и Австралия) несколько выросла (2021 г.). Вероятнее всего, в ближайшие 5–10 лет Россия может занять 1-е место в мире по объемам добычи золота, перейдя порог в 400 т в год [64].

За 30 лет добыча золота из коренных месторождений России выросла в 8,5 раза с 30 тонн до 252 тонн [4]. Дальнейший рост производства возможен за счет поэтапного вывода на проектную мощность новых рудных месторождений, включая крупные объекты, например, – месторождение Сухой Лог. А также за счет роста добычи золота из труднообогатимых месторождений, доля которых составляет более 20 %.

Большая часть минерально-сырьевого потенциала российского золота находится в неблагоприятных районах, разработка которых требует крупных капиталовложений. Многие месторождения не осваиваются по причине неудовлетворительной инфраструктуры и проблем в технологии извлечения золота. Большие запасы золота в месторождениях компенсируются его низким содержанием в руде. Но за последние четыре года доля разведанных запасов в стране не возрастает: началась стагнация, фактически на баланс ставится столько же, сколько добывают.

Наиболее крупные из коренных месторождений, поставленные на государственный баланс за последние годы – Кедровое (46,2 т золота, среднее содержание 1,91 г/т), Токкинское (23,5 т золота, среднее содержание 1,09 г/т), Врезанное (2,7 т золота, среднее содержание 0,7 г/т), Болотистое (17,7 т золота, среднее содержание 0,73 г/т), Кондюжское (15,6 т золота, среднее содержание

1,29 г/т) [101,38,65,6]. Совсем недавно отработка объектов с содержанием золота меньше 1 г/т считалась нерентабельной.

В ближайшие годы прирост золотодобычи будет связан именно с разработкой труднообогатимых руд (по прогнозу на 2020-2023 г. 1,4 % прироста за счет труднообогатимых руд и 0,3 % за счет рядовых руд) [140]. Эксперты Института геотехнологий подтверждают, что снижение показателей добычи драгоценных металлов за последние годы не связано со снижением темпов добычи, учитывая, что крупные горнодобывающие предприятия задумались о длительных перспективах развития и приступили к разработке месторождений с низким содержанием сырья, которые при другой ценовой конъюнктуре разрабатывать было бы невыгодно.

Переработку таких руд сложно или невозможно осуществлять традиционными способами, так как это приводит к существенным потерям ценного компонента [122]. В основном золото присутствует в виде мелкодисперсных и субмикроскопических форм в тесной связи с сульфидными минералами [100]. Одни из таких месторождений: Олимпиадинское в Восточной Сибири, Белая гора на Дальнем Востоке, золотосульфидные руды Майского месторождения, руды месторождения Сухой Лог.

Рений (Re) - редкий металл, который до последнего времени считался рассеянным. Его содержание в земной коре примерно в 5 раз меньше, чем золота [35,57,67]. Сверхнизкая распространенность рения в природе определяет трудности его извлечения и масштабы производства. К примеру, собственный минерал рения – джезказганит настолько редкий, что представляет собой не промышленную, а научную ценность.

После распада СССР в России практически не осталось надежной сырьевой базы первичного рения. Тем не менее, к настоящему времени в России учтены запасы рения в некоторых небольших месторождениях Бурятии (Мало-Ойногорское) и Хакасии [25,61]. Их разработка носит перспективный характер.

Медно-молибденовые порфиоровые руды являются наиболее важным в мире источником меди и молибдена, а также основными источниками золота и серебра.

На них также приходится примерно 85-90 % первичного производства рения, который восстанавливается в виде побочного продукта переработки молибденитовых концентратов [29].

В процессе обогащения руды рений концентрируется в 60 раз в коллективном флотационном продукте, причем до 80 масс. % его переходит в молибденовый, а до 20 масс. % - в медный концентраты. Общее извлечение рения при обогащении молибденитовых (медно-молибденитовых) руд сравнительно невысокое - до 45 масс. %. Это связано с большими потерями металла с хвостами флотации [113].

Рений применяется в нефтехимической промышленности, выступает важным элементом биметаллических катализаторов при крекинге и риформинге нефти, специальной металлургии. Также рений используют в производстве электронных приборов и электротехники (термопары, антикатоды, полупроводники, электронные трубки и т.д.). Не менее актуально использование данного элемента в аэрокосмической промышленности, рений незаменим для высокотехнологичных сфер промышленности.

1.1. Основные типы золотосодержащих руд

В **золото-пиритных рудах** тонкодисперсное золото обычно связано с пиритом, поэтому его выделяют флотацией вместе с пиритом [132]. Для получения отходов с отвальным содержанием золота удлиняют фронт контрольной флотации, с получением в каждой контрольной операции готового концентрата, который направляется на цианирование. Если тонковкрапленное в пирит золото не извлекается цианированием, то флотационный концентрат перед цианированием выжигают при температуре 650 – 700 °С с получением пористого недогарка, который обеспечивает раскрытие зёрен золота. Иногда, для уменьшения потерь золота с отвальными отходами, применяют цианирование. Однако, если в руде есть свободное золото, при выжигании оно поглощается легкоплавкими компонентами руды и при дальнейшей цианизации не

извлекается. В этом случае применяется схема, в которой цианизации подвергается гравитационный концентрат с растворением свободного золота. Отходы цианизации направляются на сульфидную флотацию с дальнейшим выжигом и цианизацией концентрата.

В сульфидных золотомедных рудах золото находится не только в свободном состоянии, но и тонко вкраплено в сульфиды (в основном в халькопирит) [98]. В рудах кроме сульфидов меди обычно присутствуют пирит, арсенопирит и пирротин, которые также содержат золото, но в меньшем количестве, чем халькопирит. Такие руды, после удаления из них свободного золота гравитационными процессами (отсадкой, обогащением на шлюзах) и измельчением до крупности 70 % класса – 0,2 мм, направляют на I коллективную флотацию, куда подают ксантогенат и сосновое масло. После измельчения продуктов флотации до крупности 95 % класса – 0,2 мм из них отсадкой удаляют свободное золото, а слив классификации идёт на II коллективную флотацию, которая также проводится с ксантогенатом и сосновым маслом.

Коллективный концентрат после очистных операций направляют на медную флотацию, где известью депрессируют пирит, но при пониженной щелочности, потому что в сильнощелочной среде депрессируется и золото. Полученный золото-медный концентрат после обезвоживания и сушки направляют на медеплавильный завод. Благородные металлы при электролитическом переделе черновой меди, которая создается при плавке, переходят в электролитические шламы, из которых благородные металлы извлекаются на специальных заводах. Пиритный концентрат направляется на цианирование для извлечения золота, содержащегося в нём. Общее извлечение золота по такой схеме составляет 90 – 91 % [98].

Золотомышьяковые (золото-арсеновые) руды являются наиболее тяжёлым объектом обогащения, потому что могут содержать до 10 % мышьяка в виде арсенопирита со значительным количеством золота тонкого, почти эмульсионного вкрапления. Кроме арсенопирита в рудах обычно содержится халькопирит. Эти руды очень трудно обогащаемы из-за наличия в них углистых

сланцев. Обогащение золото-мышьяковых руд производится по комбинированной гравитационно-флотационной схеме [87]. После выделения из исходной руды отсадкой с очисткой на концентрационных столах гравитационного концентрата отходы гравитационного цикла направляются на флотацию с выделением коллективного концентрата.

Особую сложность при флотации сульфидов представляют углеродистые вещества, которые переходят в концентрат и значительно повышают их выход, но снижают содержание золота. Кроме того, эти концентраты в дальнейшем не могут перерабатываться цианистым выщелачиванием, потому что углистые сланцы являются сорбентом золото-цианистого комплекса. В этом случае углистый концентрат из коллективного концентрата выделяют с добавлением извести, вспенивателя и керосина, а отходы флотации углистых сланцев с добавлением медного купороса разделяют на золото-пиритный и золото-арсеновый концентраты.

В полиметаллических рудах золото обычно находится в тонкодисперсном состоянии в сульфидных минералах, в первую очередь, в пирите и халькопирите, реже в галените и сфалерите и, кроме того, может находиться в свободном состоянии. Технология извлечения золота из полиметаллических руд состоит из улавливания свободного золота в цикле измельчения и более полного его извлечения с концентратами, в которых оно связано с основными ценными компонентами.

Из малосульфидных коренных руд в зависимости от крупности золото обычно извлекается по одно- или двух-стадийной гравитационно-флотационной схеме в комбинации с цианированием [50]. Однако цианирование неприемлемо для руд, в которых содержатся углеродистые вещества, а также сульфиды меди и сурьмы. Кроме того, цианированием не извлекается золото, которое тонко вкраплено в сульфидные минералы. В этом случае целесообразно применение флотации золота вместе с сульфидными минералами. При мелком и неравномерном вкраплении сульфидов и золота лучшие результаты могут быть получены при обогащении по стадийным флотационным схемам. Однако в

случае получения отходов с содержанием золота выше отвального их подвергают гравитационному обогащению в гидроциклонах или в отсадочных машинах с возвратом песчаной фракции или концентрата в начало процесса или в самостоятельный цикл цианирования.

При переработке коренных руд схема обогащения определяется крупностью зерен самородного золота, составом и характером вмещающих пород, наличием и характером сопутствующих минералов [68]. В соответствии с этим в схемах применяют различные комбинации процессов цианирования, гравитационного обогащения, флотации и радиометрической сепарации. На рисунке 1 представлены принципиальные схемы переработки золотосодержащих руд

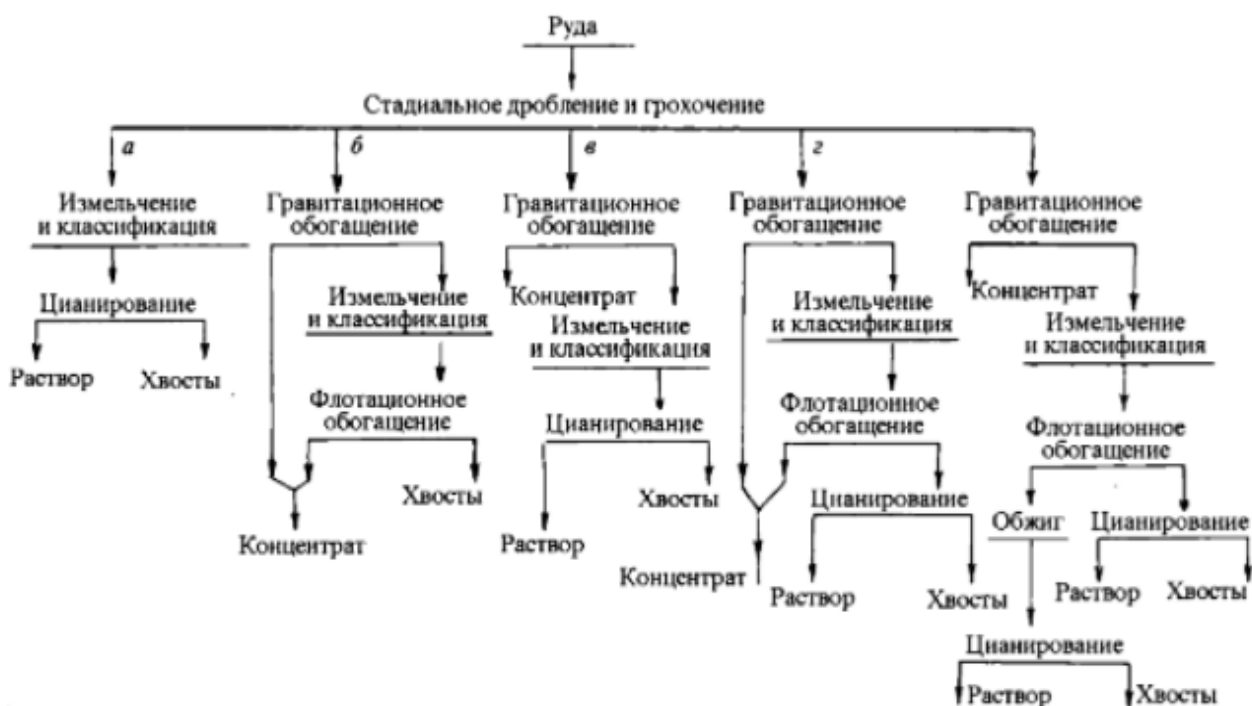


Рисунок 1 – Принципиальные схемы переработки золотосодержащих руд: а — с тонкодисперсным золотом; б — крупным и мелким золотом, связанным с сульфидами; в — крупным и тонкодисперсным золотом; г — крупным, мелким и тонкодисперсным золотом; д — крупным, мелким и тонкодисперсным золотом, частично связанным с сульфидами.

На выбор схемы обогащения значительное влияние оказывает вкрапленность золота (крупная, мелкая, тонкодисперсная или полидисперсная). При наличии

крупновкрапленного золота для его извлечения применяют обычно гравитационное обогащение; мелкое золото извлекается флотацией вместе с сульфидами; тонкодисперсное выделяется только гидрометаллургией (обычно цианированием). При наличии полидисперсной вкрапленности применяют сочетание гравитационных процессов с флотацией и гидрометаллургией. Радиометрическое обогащение используют в тех случаях, когда золото в рудах ассоциирует либо с кварцем (например, фотометрическая сепарация лежалых хвостов в ЮАР), либо с ураном (авторадиометрическая сепарация).

Однако, основным методом обогащения коренных руд золота является флотация [123]. Для наиболее полного извлечения золота флотацию применяют в сочетании с гравитацией и цианированием [86].

1.2 Технологии флотационного извлечения золота из золотосодержащих руд

Флотационный процесс является наиболее универсальным методом обогащения полезных ископаемых. В настоящее время более 95 % всех сульфидных руд, содержащих цветные, редкие и драгоценные металлы, обогащаются методом флотации.

Показатели флотационного процесса в существенной степени определяются типом и ассортиментом применяемых флотореагентов. Перечень наиболее важных флотационных реагентов разнообразен и насчитывает более 70 наименований. Их ассортимент обусловлен многообразием типов и вещественным составом перерабатываемых руд, необходимостью максимального извлечения всех ценных компонентов руды, вводом в переработку трудно обогащаемых «упорных» руд, снижением содержания металлов в перерабатываемых рудах, усложнением их состава и необходимостью сохранения при этом достигнутых показателей [105].

Для извлечения золота из упорных руд, в которых значительная часть металла (50-90 %) находится в упорной форме – тонко вкраплено в сульфиды и породообразующие минералы, покрыто пленками и рубашками и т.д.

требуются сложные технологии [146]. Применение традиционных технологий цианирования для таких руд и концентратов мало эффективно. Обогащение упорных руд обычно проводят по более сложным схемам и при более тонком помоле 85-95 % -0,074 мм. Извлечение золота в цикле обогащения руды составляет 85-90 % [60].

Большое практическое значение имеют технологии извлечения золота из полиметаллических руд с учетом получения селективных товарных концентратов цветных металлов. Решение подобного типа технологий рассмотрены на примере обогащения полиметаллической руды Ново-Широкинского месторождения с получением гравитационного золотосодержащего, медного, свинцового, цинкового и пиритного концентрата высокого качества. Сложным моментом при построении технологических схем обогащения полиметаллических руд, является необходимость применения большого числа операций перемешивания медных, свинцовых и цинковых концентратов и промежуточных продуктов, что всегда приводит к большим потерям золота. Наиболее радикальный путь решения этой проблемы – использование современных селективных собирателей, которые позволяют получать более качественные концентраты и минимизировать число перемешивательных операций [136].

Наибольший эффект от применения флотации обеспечивается при извлечении золота из руд с преимущественно сульфидной минерализацией [56]. К окисленным золотосодержащим рудам флотация применяется крайне редко, поскольку она не обеспечивает удовлетворительных показателей извлечения металла в концентраты, сильно уступая в этом отношении процессу прямого цианирования руды. Однако использование флотации оказывается очень полезным в процессе минералогических исследований для выделения из окисленных руд тонких зерен свободного золота для их последующего микроскопического исследования с целью установления крупности и морфологии золотин. Как правило, процесс флотации золотосодержащих руд производят в слабощелочной среде ($pH=7-9$). Для создания такой среды применяют соду или известь (последняя используется реже, т.к. обладает слабовыраженным

депрессирующим свойством по отношению к золотосодержащему пириту, а в некоторой степени и к самородному золоту).

Депрессия минералов пустой породы, в том числе глин, производится силикатом и (реже) сульфидом натрия [15]. Последний также применяется для сульфидирования поверхности частиц окисленных минералов (малахит, азурит, церуссит, англезит, смитсонит и др.) с целью придания им флотационной активности.

При флотации руд, содержащих цветные и благородные металлы, применяются собиратели сульфгидрильного типа: ксантогенаты, дитиофосфаты (аэрофлоты), дитиокарбаматы и меркаптаны [56, 18, 93].

Ксантагенаты обладают наибольшей флотационной активностью в слабо- и среднещелочных пульпах при $\text{pH}=7-9$. В кислых и сильнощелочных пульпах они разлагаются. Весьма ценными свойствами ксантогенатов являются полное отсутствие у них пенообразовательных свойств, что позволяет использовать их как селективные реагенты, и то, что ксантогенаты не являются собирателями для пустой породы: окислов, силикатов, алюмосиликатов и солеобразных минералов щелочноземельных металлов.

На большинстве обогатительных фабрик, перерабатывающих золотосодержащие сульфидные руды в России, применяется бутиловый ксантогенат калия (БКК), который не во всех случаях обеспечивает максимальную эффективность при флотации сульфидов. Недостатком ксантогенатов является то, что они проявляют высокие собирательные свойства практически ко всем сульфидным минералам, но не являются селективными собирателями по отношению к золоту.

Диалкилдитиофосфаты (аэрофлоты) являются солями дитиофосфорной кислоты. Полярная группа дитиофосфатов построена аналогично полярной группе ксантогенатов, только в состав ее входит не углерод, а фосфор: $\text{ROS}=\text{P}-\text{SMe}$, или $(\text{RO})_2\text{PS}_2\text{MeRO}$, где R – ароматический или алифатический углеводородный радикал [89].

Аэрофлоты находят широкое применение для флотации медных минералов, особенно при селективной флотации, когда требуется отделение флотируемых минералов от пирита. Они также используются при флотации серебро- и золотосодержащих руд, иногда в смеси с другими реагентами, например, ксантагенатом. Тонкие зерна минералов лучше флотируются с применением аэрофлотов, чем ксантагенатов. Дитиосфаты устойчивы в кислой среде. Механизм их действия при флотации аналогичен механизму действия ксантогенатов.

Дитиокарбаматы - соли неустойчивых дитиокарбаминовых кислот (амидов дитиоугольных кислот) общей формулы $RR'NC(=S)SH$, где R и R' - органические радикалы или H. Являются эффективными собирателями для извлечения золота из упорных руд. Реагенты этого класса более селективные по сравнению с ксантогенатом по отношению к золотосодержащим минералам [2,108].

Раствор меркаптобензотиазола в воде с едкой щелочью называют капатксом. Меркаптобензотиазол наряду с собирательными свойствами обладает некоторыми пенообразующими свойствами. Находит также применение при флотации меди и цинка, окисленных свинцовых руд как самостоятельно, так и с небольшими добавками ксантагената или аэрофлота без предварительной сульфидизации.

Меркаптобензотиазол применяется только в щелочных пульпах. Его натриевая соль легко растворима в воде и поэтому не требует длительного перемешивания пульпы перед флотацией.

В некоторых случаях для получения золотосульфидного концентрата могут быть использованы амины. Достоинством их является то, что они не затрудняют последующее цианирование концентрата, как это присуще ксантогенатам.

В зарубежной практике наиболее широкое применение нашли фенольные дитиофосфаты: этиловый, смесь этилового и вторичного бутилового, вторично бутиловый, изопропиловый, изобутиловый.

Даже при большом объеме исследований по испытанию новых зарубежных реагентов на отечественных обогатительных предприятиях, можно отметить

только единичные случаи их практического использования, в том числе и по причине их дороговизны. Наиболее широкое практическое распространение получили только зарубежные высокомолекулярные полимерные флокулянты, используемые в процессах сгущения концентратов и промпродуктов.

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

Анализ современного состояния рынка флотационных реагентов, применяемых при обогащении руд, содержащих цветные и благородные металлы, показал, что в укрупненной структуре потребления флотореагентов доминирующее положение занимают модификаторы (депрессоры, регуляторы и активаторы), суммарная доля которых составляет свыше 70%; примерно 25% приходится на собиратели, остальное – пенообразователи [69,85].

Основной объем реагентов используется при обогащении медно-никелевых руд – 42%. Свыше 25% флотореагентов применяется при переработке неметаллического и горно-химического сырья, на долю медных и медно-цинковых руд приходится до 20%.

Сотрудничество исследователей, производителей и горно-перерабатывающих предприятий способно привести к инновационному прорыву в создании эффективных малоотходных технологий глубокой переработки минерального сырья [78,85].

Большой вклад в изучении механизма взаимодействия собирателей с золотом внесли российские и зарубежные ученые: И.А. Каковский, И.Н. Плаксин, В.А. Глембоцкий, В.И. Рябой, В.А. Чантурия, О.С. Богданов, Г.В. Седельникова, П.М. Соложенкин, Е.Л. Чантурия, М.И. Манцевич, В.А. Бочаров, Т.Н. Матвеева, D.R. Nagaraj. 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 реагентов и в связи с постоянно усиливающейся тенденцией снижения качества перерабатываемого сырья по содержанию золота и тонким (от десятков до тысячных долей микрона) взаимным проращением золота с сульфидами и породообразующими минералами до сих пор не предложены универсальные эффективные реагенты-собиратели, обеспечивающие селективное взаимодействие с золотом с целью выделения золотосодержащих сульфидов.

1.3 Современные реагенты для флотации золотосодержащих руд

В последние 10—15 лет в ИПКОН РАН под руководством академика В.А. Чантурия и в НИТУ «МИСиС» под руководством профессора В.А. Бочарова и В.А. Игнаткиной проводятся целенаправленные и фундаментальные исследования по поиску, экспериментальному обоснованию применения новых селективных собирателей к золоту и сульфидам цветных металлов и разработке эффективных технологий флотации [14,16,17,47,70,76,84,103].

В ИПКОН РАН при исследовании флотационной активности новых реагентов, впервые предложено использовать измельченные сульфидные минералы, на поверхность которых нанесены платина, серебро или золото в виде наночастиц [45,77,82,119].

На пирите, активированном золотом (3 мг золота на 1 г пирита), оценивали флотационную активность известного ионогенного собирателя диэтилдитиокарбамата натрия (ДЭДТК) и нового, полученного на его основе собирателя 2-оксипропилового эфира диэтилдитиокарбаминовой кислоты (ОПДЭТК). В реальных условиях флотации, в водной среде в интервале pH 4—9, оба реагента с достаточной скоростью способны образовывать трудно растворимые в воде комплексные соединения с золотом. Как показали исследования, флотируемость золотосодержащего пирита в присутствии ОПДЭТК повысилась на 10—14% по сравнению с результатами, полученными с

ДЭДТК, при этом сорбция ОПДЭТК после контакта с минералом, обогащенным золотом, на порядок выше, чем на необработанном пирите [80,81,120,125].

Известно, что для золота характерна способность к комплексообразованию с кислородсодержащими, серосодержащими и фосфорсодержащими лигандами, аммиаком и аминами.

Для исследований флотационных свойств по отношению к золоту были выбраны азотсодержащий реагент МТХ и фосфорсодержащий реагент диизобутилдитиофосфинат натрия (ДИФ). Сорбент МТХ класса дитиазинов — это пергидро- 1,3,5-дитиазин-5-ил-метан, технический продукт, который содержит 70—85% основного вещества, доступный органический аналитический реагент, синтезируется из недорогого сырья и может быть произведен в России. Реагент ДИФ проявил себя как эффективный и селективный для металлов платиновой группы при флотации сульфидных медно-никелевых руд.

Применение ДИФ и МТХ способствуют существенному повышению показателей флотации золотосодержащего продукта по сравнению с результатами флотации одним ксантогенатом [127].

Ранее авторами [126,130] установлено, что при использовании БКК снижение флотируемости арсенопирита наблюдается при предварительном контактировании его с диметилдитиокарбаматом (ДМДК). Известно, что дитиокарбаматы щелочных металлов химически более активны, нежели ксантогенаты, и что они образуют значительно более труднорастворимые соединения с катионами тяжелых металлов. Выигрывая в конкуренции с ксантогенатами, дитиокарбаматы адсорбируются на поверхности сульфидов и за счет наличия в их молекуле коротких углеводородных радикалов создают слабогидрофобное покрытие, что облегчает флотационное разделение с использованием традиционных неорганических депрессоров. Авторы испытали этот метод снижения флотируемости арсенопирита в режиме предварительного дозирования ДМДК в каждую операцию флотации. Согласно полученным данным, в присутствии ДМДК извлечение золота повышается на 2,4%.

Извлечение мышьяка в концентрат 1 основной флотации уменьшается на 6%. Общее снижение извлечения мышьяка составило 7% [130].

Экспериментально обоснована возможность флотационного разделения золотосодержащих пирита и арсенопирита с близкими технологическими свойствами на основе использования новых комплексообразующих реагентов 2-оксипропилового эфира диэтилдитиокарбаминовой кислоты (ОПДЭТК) и растительного экстракта класса фенолоксикилот (реагент ЭКД) [125]. На основе изучения условий комплексообразования и сорбционной активности указанных реагентов по отношению к золотосодержащим сульфидам была установлена комплексообразующая способность реагента ОПДЭТК по отношению к золоту в условиях флотации. Определена избирательная адсорбция ОПДЭТК на пирите, арсенопирите и пирротине: адсорбция на пирите существенно выше, чем на арсенопирите. Предложенный реагентный режим позволит обеспечить селективное выделение ценных компонентов в разноименные концентраты при одновременном сокращении на 5-7% безвозвратных потерь золота с хвостами флотации [128].

Экспериментально обоснована способность новых селективных собирателей класса дитиокарбаматов - морфолиндитиокарбамата (МДТК) и S-цианэтил N, N-диэтилдитиокарбамата (ЦЭДЭТК) к образованию комплексных соединений с золотом на поверхности сульфидных минералов с низкоразмерным золотом в условиях флотации. Адсорбция МДТК на халькопирите без золота происходит за счет образования морфолиндитиокарбамата меди. На халькопирите и арсенопирите с низкоразмерным золотом формируются комплексы МДТК-Au и ЦЭДЭТК-Au. МДТК и ЦЭДЭТК повышают флотируемость золотоносных сульфидов относительно не содержащих золота минералов, что оказывает положительный эффект при флотационном получении Au-Cu концентратов с пониженным содержанием As и Fe [79].

В ИПКОН РАН разработана методика флотационного выделения тонкоизмельченных минеральных частиц, содержащих ценные компоненты, в присутствии термоморфных полимеров [129,143,145]. При нагревании пульпы до

температуры фазового разделения ($T_{ф.р.}$), содержащей такой термочувствительный полимер, происходит изменение структуры полимера, приводящее к переходу его агрегатного состояния из жидкого в твердое, а также к изменению параметров гидрофильности/гидрофобности молекулы. Тонкие частицы ценных металлов, закрепившиеся на полимере, после нагрева пульпы выделяются с пенным продуктом флотации.

В связи с тем, что ассортимент термочувствительных флотореагентов недостаточен, а синтез термочувствительных полимеров на основе N-изопропилакриламида и N-акрилоксисукцинимида сопряжен с рядом сложностей, предложен доступный водорастворимый полимер - поливинилкапролактан (ПВК). Современными физико-химическими методами исследования определены условия применения реагента ПВК во флотационном процессе. Применение реагента ПВК совместно с бутиловым ксантогенатом калия (БКК) при флотационном обогащении хвостов контрольной коллективной флотации Ново-Широкинской руды позволило повысить содержание золота в концентрате до 4 г/т, снизить в 2 раза содержание золота в отвальных хвостах при одновременном повышении извлечения золота до 65,1 %, что на 37 % больше по сравнению с показателями обогащения, полученными с одним БКК [22,73].

Из зарубежной практики известно, что собиратели фирмы "MRL": S-703, F-100 обеспечивают высокую селективность флотации золота и его минеральных форм. Исследования [18] показали, что реагент S-703, представляющий собой смесь (алкилдитиофосфатов, диалкилдисульфида, алкилового эфира полипропиленгликоля), селективен по отношению к минералам меди и золоту (прирост извлечения до 10 %); извлечение пирита при этом, напротив снижается. Предполагается, что прирост извлечения золота происходит, как за счет свободного золота, так и за счет сростков с минералами меди, в том числе тонкодисперсного золота; флотируются и открытые сростки золота с пиритом. Реагент S-703 применяют самостоятельно, но чаще в сочетании с ксантогенами при значении pH пульпы 9-12. Сочетание S-703 и ксантогенатов проверено на рудах различных месторождений и получены достаточно хорошие показатели. S-

703 повышает извлечение золота на 2-3 % и серебра на 4-6 %. Синтезированные в «Гинцветмете» собиратели СИГ и СГМ, с различными комбинациями собирателей и других компонентов, исследованы в лабораториях МИСиС и «Гинцветмета». В результате получен прирост извлечения золота и минералов меди, и снизилось извлечение и содержание пирита в концентратах. Комплексообразующий реагент F-100 показал возможность селективного извлечения сфалерита от пирита; получен прирост извлечения золота. Результаты флотации сульфидной золотосодержащей руды в зависимости от типа регулятора и его расхода показали, что наиболее благоприятной щелочной средой для извлечения свободного самородного золота и его сростков с сульфидами является содовая среда, в которой даже при рН около 9,5 (расход соды 5 кг/т) извлечение золота не снижается, но отмечена высокая флотоактивность пирита. При применении избытка извести (рН более 10,5) извлечение золота снижается с 60 % до 30 %. Применение смеси собирателя СИГ и ксантогената в соотношении 1:1 на медноколчеданной руде, содержащей 1,39 % меди, 2,45 г/т золота и 45,7 % серы, позволяет получить в лабораторных опытах прирост извлечения в сравнении с ксантогенатом: меди на 5 %, золота 4,5 %.

Исследованиями на медно-колчеданной руде с содержанием меди 1,5 %, цинка – 6,7 %, золота 2 г/т, серы 45 % также подтверждена эффективность применения собирателя СИГ и ксантогената при соотношении 1:1. В условиях схемного замкнутого опыта на медно-цинковой руде получен прирост извлечения меди – 1 %, цинка – 6,7 %, золота 4 %.

Исследования синтезированных новых селективных собирателей СГМ-1, СГМ-2, СГМ-5 позволили установить их селективность по отношению к пириту и более высокие флотационные свойства в отношении флотируемости золота, минералов меди и цинка. В условиях схемных замкнутых опытов получен прирост извлечения металлов: золота до 7,5-9,5 %; серебра до 2,7-6,1 %; меди – до 0,9- 1,9 %; цинка – до 3,5-4,5 % при сопоставимом качестве концентратов. В промышленных условиях с учетом производственных факторов прирост

извлечения золота, серебра, меди и цинка может быть ниже: 4-5 %, 1,5-6 %; 0,5-0,9 %; 1,5- 2 % соответственно [18].

В АО «Институт металлургии и обогащения» (Алматы, Казахстан) Проведены исследовательские работы по синтезу новых композиционных реагентов направленного действия, разработке новых реагентных режимов на основе их применения для обогащения упорных золотосодержащих руд. Синтезированы селективные реагенты: композиционный ксантогенат (КК) и композиционный аэрофлот (КА) с получением смесей КС-1, КС-2, КС-3 на их основе при различных их соотношениях для флотационного извлечения сульфидных минералов с тонкой вкрапленностью золота из труднообогатимых руд [90]. Сырьем для получения КК и КА являлась композиционная смесь спиртов СЗН7–С6Н13–ОН, выделенная из осушенной спиртовой фракции сивушного масла с содержанием в ней изоамилового спирта более 60 %.

Проведено исследование возможности флотационной переработки хвостов гравитации золотосодержащей руды с применением композиционных реагентов КС-1, КС-2, КС-3 на примере руды Васильковского месторождения (Казахстан).

Рациональный состав золота в исследуемой пробе золотосодержащей руды показывает, что основная масса золота находится в самородном виде – 32,06 %. В сростках с сульфидами и породой находится 9,16 %, значительная часть золота ассоциирована с сульфидами – 18,32 %, ассоциирована с породой – 10,31 %, в кварце – 8,02 %. Более 15 % золота находится в тонкодисперсном менее 5 мкм самородном виде, которое теряется в процессе обогащения.

На основе комплексных исследований выбраны реагенты. Показано, что при флотации хвостов гравитации руды расход композиционных реагентов снижается на 20–33 % в зависимости от применяемого композиционного реагента. Наиболее эффективное влияние оказал реагент КС-3, результат подтвержден в исследовательской лаборатории золотоизвлекательной фабрики ТОО «Altyntau Kokshetau»: извлечение и содержание золота в концентрате повышается на 10–13,7 %, расход реагента снижается на 30–33 % [110].

Новые реагенты предложены китайскими исследователями [151]. Так, реагенты Florrea C2214 - представляют собой смесь диизобутила и дитиофосфата натрия, Florrea C2216 - диизоамила и дитиофосфата натрия, Florrea C2000 (аналог реагента Z200) - изопропилэтил тионакарбомат. Florrea C2216 является селективным собирателем для меди, цинка и золота, а Florrea 9200 – для медносвинцово-цинковых руд. Кроме того, Florrea 2000, Florrea 2345 и Florrea 9200 - аналоги ксантогената.

Учитывая зарубежный опыт производства и применения большого разнообразия реагентов-собираателей и постоянное усложнение минерального состава, текстуры и качественное обеднение минерального сырья, решение проблемы обеспечения отрасли эффективными реагентами-собираателями необходимо решать на фундаментальной основе использования современных физико-химических методов и аналитической химии.

1.4 Флотационное извлечение рения из медно-молибденовых и медно-порфириновых ренийсодержащих руд

Медно-молибденовые и медно-порфириновые руды содержат золото, серебро, кадмий, селен, рений, поэтому, особую значимость имеет глубокая переработка этого вида сырья с получением концентратов стратегических металлов высокого качества.

Рений является одним из редчайших элементов земной коры. Первое упоминание о находке микронных включений металлического рения в вольфрамитовых метасоматизированных гранитоидах одного из редкометальных месторождений Забайкалья принадлежит М.Б. Рафальсону и Н.Д. Сорокину (1976). Спустя несколько десятилетий А.Ф. Грачевым с соавторами (2008) был описан самородный рений в переходном слое глини на границе мела и палеогена в разрезе Гамс, Восточных Альп (Австрия). Годом ранее были опубликованы статьи о находках самородного рения в сульфоарсенидах Капитановского ультрабазитового массива Среднего Побужья Украинского щита (Бобров и др.,

2007; Гурский и др., 2007). Этими тремя находками исчерпывается информация о самородном рении в континентальной коре Земли [63].

Минералы рения в земной коре также редки. На сегодня известны, пять сульфидов. Джеккаганит ($\text{ReMoCu}_2\text{PbS}_6$), обнаруженный в медистых песчаниках одноименного месторождения (Косяк, 1968; Поплавко и др., 1977), является наиболее известным минералом рения (Генкин и др., 1994). Рениит — дисульфид рения (ReS_2) с 74.30 мас. % Re (Знаменский и др., 2005), описанный как новый минерал на рениевом фумарольном поле вулкана Кудрявый, Медвежья Кальдера, Курилы (Россия), неоднократно упоминался исследователями (Korzhinsky et al., 1994; Самотоин и др., 1995; Znamenskii, Yakushev, 2000). Однако впервые природный дисульфид рения был установлен на вулкане Усу (Япония) (Bernard, Dumortier, 1986). Таркианит $(\text{Cu,Fe})(\text{Re,Mo})_4\text{S}_8$ с 53.61 мас. % Re обнаружен в медно-никелевом концентрате месторождения Хитура (Финляндия) (Kojonen et al., 2004). Также известен “джеккаганит” – сульфид железа, меди и рения (с содержанием 10.50–36.47% Re) в медно-молибден-порфириновых рудах месторождения Кальмакыр (Узбекистан) (Туресебеков и др., 2007).

Os–Cu рениит (<60.25 мас. % Re) описан в медносульфидных рудах в составе кварцито-песчаников месторождения Воронов Бор, Карелия (Лавров, Кулешевич, 2010). Небольшую группу составляют минеральные фазы сульфидов рения и Mo–Cu–Fe–Ni, имеющих в основном научный интерес, в магматических месторождениях медно-никелевых руд, в мафит-ультрамафитовых комплексах Швеции (Ekström, Hålenius, 1982), Канады (Mitchell et al., 1989), Монтаны (Tarkian et al., 1991), Карелии (Barkov, Lednev, 1993) и Финляндии (Kojonen et al., 2004; Peltonen et al., 1995). Особо следует отметить присутствие фазы Re–Fe–Pb–Bi в медно-никелевых рудах группы Крейтон, Садбери (Канада) (Dare et al., 2010), которая ранее упоминалась в составе богатых пирротинном сульфидов массива Талнотри на ЮЗ Шотландии (Power et al., 2004).

В настоящее время установлены следующие сульфидные фазы рения: ReS, ReS_2 , Re_2S_5 , ReS_3 и Re_2S_7 (Самсонов, Дроздова, 1972). Природное соединение ReS_2 известно в минералогии как рениит (Знаменский и др., 2005). Если рассмотреть

кинетику восстановления Re_2S_7 , то она выглядит следующим образом: происходит восстановление Re_2S_7 до ReS_3 , ReS_3 до Re_2S_5 , а Re_2S_5 до ReS_2 (при 200 °C) и ReS_2 до Re (при 650–700 °C). Все изученные сульфиды рения представлены микровключениями (1-3 мкм и менее) или находятся в дымах фуморол (вулкан Кудрявый), имеют только минералогическое значение из-за крайне низкой концентрации. Собственных рудных месторождений рений не образует [63].

Рений изоморфно входит в некоторые сульфидные минералы других элементов (халькопирит, молибденит) и получают, в основном, в качестве побочной продукции при переработке молибденовых и медных концентратов. В мировой добыче меди, молибдена и рения месторождения порфирирового типа занимают ведущее положение [27]. В общих запасах меди промышленно развитых стран на долю порфирировых руд приходится около 65%. Около 95% добычи молибдена также связано с разработкой этих месторождений [59]. Однако неравномерное соотношение халькопирита и молибденита, увеличение доли тонковкрапленного молибдена и постоянное снижение содержания ценных компонентов в целом, приводят к потерям меди, молибдена т, золота, других редких и благородных металлов с отвальными продуктами и разноименными концентратами до 25 - 30 % [12].

В процессе обогащения руды рений концентрируется в 60 раз в коллективном флотационном продукте, причем до 80 масс. % его переходит в молибденовый, а до 20 масс. % - в медный концентраты. Общее извлечение рения при обогащении молибденовых (медно-молибденовых) руд сравнительно невысокое - до 45 масс. %. Это связано с большими потерями металла с хвостами флотации. Так, молибденовые концентраты, получаемые при обогащении медно-порфирировых руд, содержат 0,02 - 0,17 % рения [20].

Медно-порфирировые руды характеризуются относительно крупной вкрапленностью сульфидов в порообразующие минералы при взаимном тесном прорастании сульфидов. Это обстоятельство вызывает необходимость применения стадийных схем обогащения [148]. По этим схемам при сравнительно грубом измельчении руды до 45-55 % класса – 0,074 мм

получают коллективный медно-молибденовый концентрат и отвальные хвосты. Грубый коллективный медно-молибденовый концентрат после доизмельчения до 90-95 % класса – 0,074 поступает на доводку (2-3 перечистки). После этого коллективный концентрат направляется на селективную флотацию. Иногда применяют схемы, включающие контрольную флотацию в рудном цикле с перечисткой концентрата, получаемого в этой операции (фабрика «Пинто Вэлли» США) рисунок 2.

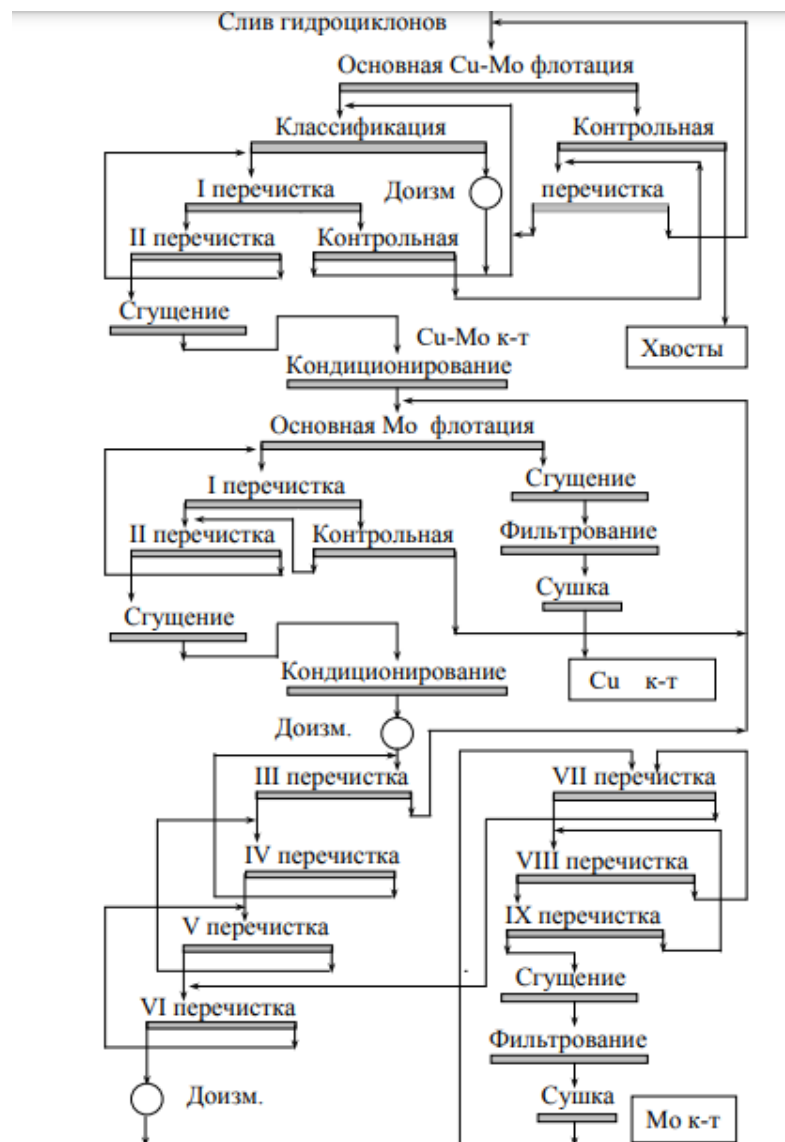


Рисунок 2 – Технологическая схема флотации медно-молибденовых руд на фабрике Пинто Вэлли (США) [99]

При обогащении медно-молибденовых руд получают медные

концентраты с содержанием 21-32 % меди при извлечении 75-95 % и молибденовые концентраты с содержанием 40-57 % молибдена при извлечении от 45-55 % до 80-86 % [1].

Молибденит обладает высокой флотационной активностью и может флотироваться селективно одним вспенивателем, но при низком его содержании селективная флотация экономически нецелесообразна. Поэтому на всех обогатительных фабриках, перерабатывающих медно-молибденовые руды, применяют схему коллективной флотации. В зависимости от соотношения медных минералов и пирита получают медно-молибденовый или медно-молибденово-пиритный концентраты, которые подвергаются последующему разделению с получением медного, молибденового и, в случае необходимости, пиритного концентратов.

В коллективной флотации около 60 % зарубежных фабрик в качестве собирателя применяют ксантогенаты или их смеси с различной длиной углеводородного радикала. Также нашли применение более селективные по отношению к пириту собиратели: дитиофосфаты, алкилтионокарбаматы, эфиры ксантогеновых кислот [48,115,134]. Для зарубежных фабрик характерно применение в разных циклах флотации нескольких собирателей или композиций отдельных собирателей [49,91,92,149,150]. В качестве дополнительного собирателя для молибденита на большинстве фабрик применяют аполярные масла (дизельное топливо, керосин, индустриальное масло и др.) [49].

Технико-экономические показатели обогащения медных порфириновых руд в значительной степени зависят от эффективности разделения коллективных концентратов. Селекция коллективных концентратов является сложным флотационным процессом из-за существенного различия в содержании минералов меди и молибдена. Нередко возникают технологические проблемы в связи со свойствами минералов пустой породы.

Выбор способа разделения зависит от многих факторов, основными из которых являются: вещественный и минеральный состав коллективного

концентрата, реагентный режим рудной флотации, флотоактивность минералов, энергетические затраты, экологические требования [13].

Методы разделения коллективных концентратов основаны, как правило, на депрессии сульфидов меди и пирита и флотации молибденита [8,66]. Лишь в отдельных случаях, при наличии флотоактивной породы, депрессируют молибденит [147].

Коллективом ООО «Института Гипроникель» были протестированы руды Орекитканского (молибденовые руды) и Ак-Сугского месторождений (медно-молибденовые руды) [54]. Среди испытываемых реагентов (собирателей №79, Aero MX 3601 и МБХ) и вспенивателей (ОПСБ и DSF-004) по результатам исследований рекомендованы по критерию эффективности: Aero MX 3601 и ОПСБ. При сравнении ксантогената и Aero MX 3601 в системе «суммарная эффективность обогащения Cu и Mo – расход собирателя», оказалось, что зарубежный реагент значительно слабее ксантогената. Коллективом «Института Гинцветмет» совместно с предприятием «Эрдэнэт» опробована технология коллективной флотации с использованием модифицированных аэрофлотов. В результате полупромышленных испытаний зафиксировано повышение извлечение меди и молибдена в коллективный концентрат с применение изобутилового аэрофлота [114].

Авторами [111] предложен новый реагент собиратель ЯН-1. На медно-молибденовой руде месторождения Кальмакыр (Узбекистан), исходное содержание Cu – 0,5 %; Mo – 0,0055 %, показана эффективность применения реагента. Получен черновой коллективный концентрат с содержанием Cu – 4,2–10,82 % и Mo – 0,028–0,052 %. При этом извлечение меди в черновой концентрат колеблется от 87,21 до 93,17 % и молибдена от 53,16 до 83,72 %.

В ИПКОН РАН в качестве селективного реагента-собирающего для флотационного извлечения Cu и Mo в коллективный Cu-Mo концентрат исследован новый композиционный реагент КР, представляющий собой тонкоэмульгированный раствор керосина с S-P-содержащим компонентом [71,124]. Электронодонорные атомы серы и фосфора в структуре реагента

предопределяют его склонность к комплексообразованию и избирательной адсорбции, а алкильные радикалы обеспечивают высокую собирательную активность по отношению к извлекаемым сульфидам Cu и Mo. Важным преимуществом композиционного реагента по сравнению с традиционными реагентами-собирающими является его индифферентность по отношению к пириту, что положительно влияет на качество коллективного медно-молибденового концентрата. Применение КР в цикле коллективной флотации позволило увеличить извлечение молибдена на 2,75 % и меди на 13,61 % в концентрат, при этом сократить потери ценных компонентов с отвальными хвостами [83].

Автором [88] обоснована и подтверждена возможность использования смеси Кумкольской нефти и дизельного топлива в качестве аполярного собирателя при флотации медно-молибденовой руды, обеспечивающая увеличение извлечения молибдена.

Переработка медно-молибденовых ренийсодержащих промпродуктов осуществляется путем окислительного обжига с возгонкой рения, содового выщелачивания обожженного продукта с последующим выделением из растворов молибдата кальция (извлечение Mo 96%). Возогнаный рений улавливается в системе очистки газов и извлекается ионнообменной сорбцией на модифицированных углях и жидкостной экстракцией трибутилфосфатом в товарные перренаты калия или аммония (извлечение Re 90%), дальнейшую переработку которых в порошкообразный рений осуществляют хлорированием.

Перспективным источником получения рения в России являются молибденовые концентраты. По запасам молибдена Россия уступает только Китаю, США, Чили и Перу [10]. Суммарные балансовые запасы 30 месторождений составляют ~ 1420 тыс. т Mo.

В настоящее время в России добычу и переработку Cu-Mo руд осуществляет Сорский ГОК. Среднее содержание меди – 0,136%, молибдена – 0,069%. Товарная продукция представлена молибденовым и медным концентратом. Также извлекаются золото и серебро. В перспективе получение кадмия, селена и рения.

Отмечается, что наибольшие потери Mo, Cu и Re происходят с хвостами коллективной флотации и являются следствием непостоянства вещественного состава руды, соотношения халькопирита и молибденита, ростом доли первичных сульфидов меди и тонковкрапленного молибденита, наличием флотоактивного пирита. Так, например, с хвостами Сорской обогатительной фабрики теряется ~39 % меди и ~15 % молибдена [9]. Высокие показатели извлечения ценных компонентов в коллективный концентрат могут быть достигнуты применением новых композиций флотационных реагентов, селективно изменяющих гидрофобные свойства целевых минералов.

Авторами [95,96,106,107] предложены эффективные реагенты для извлечения рения из растворов «ионной» флотацией – четвертичные аммониевые, арсониевые и фосфониевые основания. Показана эффективность применения реагентов как дополнительных собирателей и в процессе минеральной флотации. Установлена возможность количественного извлечения (на 96-99 %) рения из разбавленных растворов (5-100 мг/л) сложного ионного состава с применением тетрафенилфосфоний (арсоний) хлорида и тетраоктиламмоний нитрата.

1.5 Новый класс флотационных реагентов – класс пиразолов

Исследованиями, выполненными в ИПКОН РАН [37,40,42,45,46,117,121] на примере аналитических реагентов группы пиразолов, таких как аминифеназон (АМД, $C_{13}H_{17}N_3O$), диантипирилметан (ДАМ, $C_{23}H_{24}N_4O_2$) было показано, что эти вещества могут применяться как селективные флотационные реагенты-собиратели, адсорбируясь на минералах в слабокислых, нейтральных и даже в слабощелочных средах, то есть в условиях, приближенных к флотационным [52]. Их способность образовывать труднорастворимые комплексные соединения с ионами тяжелых металлов может быть использована для направленного изменения поверхностных физико-химических свойств сульфидных минералов [55].

Был изучен аналитический реагент – аминофеназон (АМД) в качестве нового селективного реагента по отношению к сульфидам меди и цинка, повышая их флотационную активность [121]. Фотометрическим методом установлено, что реагент АМД на поверхности сфалерита химически адсорбируется, образуя устойчивые гидрофобные комплексные соединения с цинком в широком диапазоне рН среды вплоть до рН 10,5. Сорбция АМД составляет $14,8 \cdot 10^{-5}$ мг/г при рН среды 3,5 и $2,22 \cdot 10^{-5}$ мг/г при рН 10,5 при исходной концентрации АМД 20 мг/л. Установленная адсорбция реагента на сфалерите, является следствием образования устойчивого гидрофобного комплексного соединения АМД с цинком на минеральной поверхности. В лабораторных условиях было получено комплексное соединение АМД с цинком.

Экспериментальные данные ИК-Фурье спектроскопии свидетельствуют о том, что после контакта с реагентом АМД на поверхности сфалерита прочно закрепляется вещество, спектры которого подобны спектрам синтезированного комплекса АМД с цинком. Роданид аммония и уксусная кислота, а также серноокислая медь при концентрациях, не превышающих 200 мг/л, способствуют закреплению АМД на поверхности минерала [117].

С помощью лазерной микроскопии, аналитической растровой электронной микроскопии, оснащенного рентгеновским микроанализатором и ИК-фурье спектроскопии сделан вывод о химической форме сорбции реагента АМД на поверхности халькопирита. Фотометрическими исследованиями показано, что реагент АМД при концентрациях 5-60 мг/л адсорбируется на мономинеральном порошке халькопирита. Максимальная сорбция АМД при рН 10 составила $3,69$ мг/м².

В результате экспериментов, проведенных методами УФ-спектроскопии и лазерной микроскопии установлено, что реагент АМД не адсорбируется на поверхности пирита. Снижение концентрации АМД в водной фазе суспензии пирита вызвано не адсорбцией АМД на его поверхности с образованием комплексов АМД с железом, а является следствием интенсивного окисления реагента в присутствии пирита (трехвалентного железа) [40].

В работе [121] установлена высокая флотационная активность АМД по отношению к халькопириту. Мономинеральная флотация халькопирита показала, что извлечение минерала с увеличением расхода собирателя находится на уровне эталонной флотации с бутиловым ксантогенатом. При повышении рН пульпы флотационная активность АМД по отношению к халькопириту снижается незначительно, при этом пирит в присутствии АМД при рН 10 и выше не флотируется, и его извлечение не превышает 2 %. По сравнению с бутиловым ксантогенатом АМД является более селективным собирателем. При применении АМД показатели мономинеральной флотации сфалерита находятся на невысоком уровне, извлечение не превышает 34 %. Для повышения технологических показателей мономинеральной флотации предложено использовать активаторы флотации сфалерита. Введение медного купороса при расходе АМД 100 г/т привело к повышению извлечения сфалерита с 34 до 82 % при извлечении пирита 5,2 %; использование роданида аммония в качестве регулятора комплексообразования позволило повысить извлечение сфалерита до 91 % при снижении извлечения пирита до 3,8 %.

В экспериментах на свинцово-цинковой сульфидной руде при использовании сочетания собирателей (БКК и АМД) достигнуто повышение извлечения меди в медный концентрат на 7,5 %, извлечения цинка в цинковый концентрат на 4% при снижении содержания железа в концентрате; уменьшены потери меди и цинка с отвальными хвостами [40].

Собирательное действие ДАМ основано на образовании нерастворимых соединений на поверхности сульфидных минералов (галенит, халькопирит, сфалерит), тогда как пониженная собирательная способность реагента по отношению к сульфидам железа связана с образованием растворимого соединения с железом [42]. Показана возможность образования комплексных соединений ДАМ с медью, свинцом, цинком, оловом и серебром в водной среде в широком диапазоне рН в условиях, близких к флотационным. Для получения соединений ДАМ с оловом, медью, свинцом и железом в слабокислой, нейтральной и щелочной водной среде были использованы $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

$\text{CuCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, соответственно. При мольном отношении ДАМ:Ме – 1:2 и 2:1 получены труднорастворимые в воде соединения со свинцом и оловом белого цвета. Окрашенные соединения получены при взаимодействии ДАМ с медью, серебром и железом. При взаимодействии с железом образовалось соединение красного цвета. Однако мгновенное изменение цвета раствора не сопровождалось образованием осадка, что может свидетельствовать о появлении растворимого в воде соединения с железом. Введение роданида аммония NH_4CNS при взаимодействии ДАМ с ионами металлов и снижение рН среды приводило к ускорению процесса комплексообразования с исследуемыми металлами. С помощью УФ-спектрофотометрии, ИК-Фурье спектрометрии охарактеризованы полученные комплексные соединения [46].

Методом измерения силы отрыва пузырька воздуха от минеральной поверхности в присутствии ДАМ (40 мг/л) показана селективная способность реагента. Предварительное введение ДАМ приводит к повышению силы отрыва, а, следовательно, гидрофобности поверхности халькопирита и галенита по сравнению с действием ксантогената, тогда как на гидрофобность арсенопирита и касситерита ДАМ не оказывает заметного влияния. Взаимодействие ДАМ с пиритом приводит к снижению его гидрофобности. Таким образом, избирательное изменение гидрофобных свойств сульфидов и касситерита может быть использовано для улучшения их разделения при флотации.

В оловосодержащих сульфидных рудах серебро является изоморфной примесью в сульфидах, часто в виде сереброносного галенита. В связи с этим исследовано действие реагента ДАМ на серебро, ассоциированное с галенитом (в работе применяли галенит, искусственно обогащенный серебром с помощью метода восстановительной адсорбции). Методом РЭМ установлена сорбция диантипирилметана как на участках с серебром, так и на поверхности галенита. Флотационными опытами установлена способность ДАМ сильнее гидрофобизировать поверхность серебросодержащего галенита, чем чистого

галенита.

Исследованиями показано, что в интервале рН 2 – 12 ДАМ, так же, как и ксантогенат, практически не влияет на флотационные свойства касситерита [45]. Как индивидуальный собиратель ДАМ достаточно активно флотирует халькопирит, сфалерит и галенит в широком диапазоне рН. Железосодержащие сульфиды (арсенопирит, пирит и пирротин) в присутствии ДАМ флотируются в исследованном интервале рН 6 – 12 гораздо хуже. Как индивидуальный собиратель ДАМ достаточно активно флотирует халькопирит и галенит в широком диапазоне рН. Железосодержащие сульфиды (арсенопирит, пирит и пирротин) в присутствии ДАМ флотируются в исследованном интервале рН 6 – 12 гораздо хуже.

При флотации в щелочной среде проявляется селективное действие ДАМ: флотируемость пирита в присутствии ДАМ существенно снижается, в то время как флотируемость халькопирита понижается незначительно. Флотируемость сфалерита снижается лишь при рН >11, в этой области рН при расходе ДАМ 100 г/т разница в извлечении халькопирита и пирита составляет 35%, галенита и пирита – 40%, сфалерита и пирита – 60%. Таким образом, при увеличении расхода ДАМ происходит заметное повышение выхода галенита и халькопирита, при этом выход пирита, пирротина и арсенопирита не повышается [45].

Реагенты-регуляторы существенно повышают разницу в извлечении галенита, сфалерита и пирита при флотации. Добавление при флотации реагентов-регуляторов существенно повышает разницу в извлечении галенита, сфалерита и пирита. Установлено, что по сравнению с бутиловым ксантогенатом, ДАМ является более селективным собирателем по отношению к галениту и сфалериту. Введение небольших добавок БКК или таких модификаторов, как медный купорос (CuSO_4), роданид аммония (NH_4CNS) или пиросульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), приводит к результатам, значительно превосходящим результаты, полученные с одним бутиловым ксантогенатом. Так введение CuSO_4 (400 г/т) и ДАМ (100 г/т) незначительно повышает извлечение сфалерита, но при этом извлечение пирита резко снижается -

разница составляет 69 % [52].

Известно, что серосодержащие производные пиразола с одной или двумя C=S группами обладают рядом преимуществ по отношению к халькофильным элементам по сравнению с производными пиразола, содержащими карбонильные C=O группы [139].

Дитиопирилметан (ДТМ) относится к серосодержащим производным пиразолов – широко известным аналитическим реагентам. Основные области применения – это осаждение, соосаждение и экстракционно-фотометрические методы анализа [137,139]. По данным исследований [28,34,109,137], в аналитических методиках пиразолы взаимодействуют с ионами металлов преимущественно в сильноокислых средах.

Комплексообразованию переходных металлов с тиопиразолонами посвящены работы как зарубежных, так и отечественных ученых. В работах Долгорёва А.Б., Зибаровой Ю.Ф., Щербаковой Л.В., Акимова В.К., Ефремовой Л.В., Емельяновой И.А., Бусева А.И., Мальгиновой М.П., Дёгтева М.И., Чегодаевой С.В., Бикуловой А.Т., Потапова А.С., и др. изучены процессы комплексообразования платины, висмута, цинка, кадмия, кобальта и других металлов с дитиопирилметаном, тиопирином, диантипирилалканом и другими пиразолонами. Определены составы и устойчивость образующихся комплексов.

Выводы по главе 1

1. Снижение качества минерального сырья, поступающего на обогатительные фабрики, сложности вещественного состава золото и ренийсодержащих руд, тонкое взаимопрораствания сульфидов приводит к снижению качества получаемых концентратов по содержанию целевых металлов и большим потерям металлов с отвальными хвостами.

2. Анализ современных методов флотационного обогащения труднообогатимых комплексных руд показал, что применение селективных реагентов, способных к формированию устойчивых комплексов с ценными

металлами в условиях флотации является одним из способов повышения извлечения минералов, содержащих золото и рений.

3. Аналитические реагенты группы - пиразолов (АМД и ДАМ) являются селективными флотационными собирателями, сорбируясь на минералах в слабокислых, нейтральных и даже в слабощелочных средах, в условиях, приближенных к флотационным, образуя нерастворимые комплексные соединения на поверхности сфалерита и халькопирита (АМД), сфалерита, халькопирита и галенита (ДАМ). Анализ литературных данных показал, что реагенты группы пиразолов, такие как аминофеназон и диантипирилметан не образуют комплексные соединения с золотом и рением.

ГЛАВА 2. Объекты и методы исследования

2.1 Обоснование выбора реагента ДТМ в качестве собирателя минералов, содержащих золото и редкие металлы

В аналитической химии золота в качестве реагентов было изучено большое число органических соединений, среди которых: азосоединения, амины, дикетоны, тиокислоты, тиомочевина и ее аналоги и др. [19,62]. Большинство методов определения и концентрирования золота основано на реакциях в сильноокислой, хлоридной среде, или в среде органических растворителей, или при высокой температуре. В реальных условиях флотации взаимодействие реагента с поверхностью металла должно осуществляться в разбавленных растворах реагента. Поэтому для исследований были выбраны лишь те соединения, которые предположительно способны с достаточной скоростью, без специальных условий образовывать прочные комплексы с золотом в водной среде.

Автором работы [137] исследованы процессы комплексообразования ряда переходных металлов с тиолпроизводными пиразола. При этом определены устойчивости образующихся комплексов серебра(I), висмута(III), Pd(II) и других металлов с дитиопирилметаном. Рассчитаны энергия Гиббса процесса образования комплексов изученных металлов с дитиопирилметаном. Выявлены зависимости устойчивости дитиопирилметанатов от параметров жесткости катионов металлов, а также их радиуса, который позволил автору оценить реакционную способность серосодержащих производных пиразола. В результате исследований установлено влияние природы индикаторных электродов из драгоценных металлов (серебра, золота, палладия, платина) на величину изменения потенциала и концентрации металла комплексообразователя и органического лиганда на количественные взаимодействия некоторых ионов металлов с тиопиразолами.

В работе [5] приведены данные о комплексных соединениях тиопирина с платиной и рением. В результате проведенных исследований установлено, что дитиопирилметан является слабым органическим основанием и образует ионные ассоциаты. Показано, что тиопирин и его производные, как и соответствующие им пиразолоновые аналоги, способны образовать с платиной и рением два типа соединений: $Me(R)_mX_n$ (комплексы внедрения) и ионные ассоциаты $Me(R \cdot H) (n-m) [Me_mX_n]$. При образовании координационных соединений, характер связи металла-комплексобразователя с тиопирином и его производными изучен ИК-спектроскопическим методом, в результате которого показано, что координация комплексобразователя с органическим лигандом осуществляется через атомы серы (S).

Авторами [32] получен патент на способ спектрофотометрического определения молибдена. Отличительная особенность предлагаемого способа заключается в том, что молибден переводят в окрашенное комплексное соединение действием дитиопирилметана в водно-спиртовой среде при отношении фаз 4-0,5:1 и кислотности 4,0-6,0 н. по серной кислоте. Сущность способа поясняется результатами исследования комплексов. Указанные реагенты группы дитиопирилметана образуют прочные комплексные соединения с молибденом, характеристика которых представлена в таблице 1.

Таблица 1 - Характеристика комплекса ДТМ с молибденом

Название реагента	Свойства комплекса				
	ϵ	λ_{max} , нм	Чувствительность, мкг/мл	Кислотность H_2SO_4 , н	Мешающие элементы
Дитиопирилметан	28000	530	0,01	4,0-5,5	400-кратные Cu

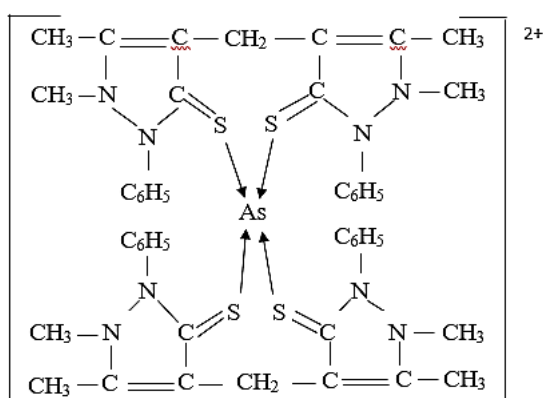
В кислых растворах производные дитиопирилметана образуют интенсивно окрашенные комплексные катионные соединения, наибольший интерес из которых представляет дитиопирилметан [30]. Характеристика образующихся соединений ионов металлов с ДТМ представлена в таблице 2.

Таблица 2 - Характеристика ионов металлов с дитиопирилметаном.

Элемент	Максимальная длина волны комплекса, нм	Молярный коэффициент поглощения	Состав	Среда (кислота)
Висмут	435	24700	1:2	2-6 н. серная
Молибден	535	12600	1:2	1,2-2 н. серная
Золото	370	3800	1:3 и 1:4	1,2 н. серная
Теллур	360	15700	1:3	1-3 н. серная
Палладий	500	11500	1:2	1-6 н. соляная
Сурьма	410	7800	1:3	1-6 н. соляная

Дитиопирилметан и его производные не поглощают в видимой области спектра и образуют окрашенные комплексные соединения со многими элементами, имеющими максимум адсорбции в диапазоне длин волн 360-560 нм., с высокими значениями молярных коэффициентов поглощения.

Акимовым В.К. и др. [4] изучено взаимодействие мышьяка(III) и (V) с некоторыми производными тиопирозолона в растворах серной кислоты. Установлено, что дитиопирилметан взаимодействуют с ионами мышьяка с образованием интенсивно окрашенных соединений. Предложено строение катионной формы комплекса мышьяка с дитиопирилметаном:



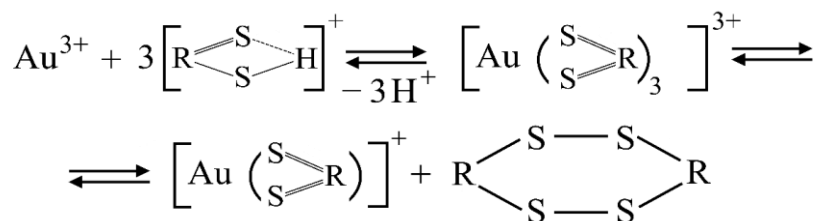
Показано, что в среде 1,0-3,5 М серной кислоты образуются окрашенные комплексные соединения с молярным соотношением мышьяка (III) и реагента,

равным 1:2. Показано, что используемые органические лиганды восстанавливают мышьяк (V) до мышьяка (III), который затем образует комплексы с избытком лиганда. Разработан фотометрический метод определения мышьяка в виде комплекса с дитиопирилметаном.

Авторами [138] установлено, что ионы благородных металлов образуют с ДТМ растворимые окрашенные соединения: оранжевого цвета с палладием, красно-вишневого с золотом, желтого с платиной, зеленого с осмием. Показана возможность применения ДТМ для потенциометрического титрования палладия, платины, осмия и золота. Найдены мольные соотношения Me:R в образующихся соединениях, интервалы определяемых концентраций элементов.

Как и другие серосодержащие реагенты, ДТМ обладает восстановительными свойствами и может участвовать в окислительно-восстановительных реакциях с ионами металлов. При взаимодействии осмия (+8), золота (+3), марганца (+7), хрома (+6), железа (+3) протекают окислительно-восстановительные реакции с восстановлением перечисленных элементов, некоторые из которых образуют комплексные катионы в их низших степенях окисления.

В работе [138] установлено, что 1-фенил-2,3-диметил-пиразолон-5-тион фактически образует комплексы с золотом, хромом, железом, марганцем и осмием в их низших степенях окисления. В случае ионов, вступающих в редокс-реакции с реагентами, лиганд расходуется не только на образование комплекса, но и на восстановление элементов. Например, суммарное соотношение Au:R=1:3 объясняется тем, что реагент расходуется не только на образование комплекса, но и на восстановление Au³⁺ до Au⁺. Фактически образуются комплекс Au⁺ с соотношением M:R=1:1 и дисульфид реагента. Предложена схема взаимодействия ионов золота с ДТМ:



Эта схема подтверждается оптическими и фазовыми изменениями. При введении первых порций 1-фенил-2,3-диметил-пиразолон-5тион желтый раствор золота (Au^{3+}) изменяет окраску на оранжевую с одновременным выделением осадка и сохранением практически постоянной величины потенциала золотого электрода. Осадок постепенно растворяется с образованием интенсивно окрашенного красно-вишневого раствора.

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 металлы.

Основная область применения дитиопирилметана – аналитическая химия (фотометрия, экстракция и экстракционно-фотометрические методы анализа). В фотометрии используется для определения осмия, мышьяка, теллура, платины, рения, олова и др., для экстракционного разделения платины и палладия. Дитиопирилметан применяют для оценки химического выхода носителя – неактивного золота – при нейтронно-активационном определении элемента в горных породах. Экстракционно-фотометрические методы анализа – основная область применения ДТМ. Образует комплексы с висмутом, ртутью, сурьмой, золотом, молибденом, мышьяком и др. Относится к 3 классу опасности.

2.2 Синтез дитиопирилметана

Дитиопирилметан ($\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_2$) - был получен на основе диантипирилметана (ДАМ) по методике [4]. При получении дитиопирилметана соблюдают следующие условия:

Температура окружающего воздуха - $20 \pm 5^\circ\text{C}$;

Относительная влажность - $80 \pm 5\%$;

Атмосферное давление - 84-106 кПа.

В круглодонную колбу емкостью 0,5–1 л с обратным холодильником, содержащую 0,25 моль диантипирилметана или его гомолога, приливали небольшими порциями 0,5 моль хлорокиси фосфора (2-кратный избыток). Реакционную смесь нагревали при 120–160 °С до полного растворения и выдерживали 2–3 часа. Избыток хлорокиси отгоняли в вакууме. Остаток растворяли в минимальном количестве этанола, диоксана или хлороформа при нагревании. Раствор промежуточного продукта в органическом растворителе переносили в стакан емкостью 1 л и приливали 100–250 мл насыщенного этанольного раствора гидросульфида калия. Реакционную массу перемешивали в течение 30 мин. При истечении времени из смеси выпадали кристаллы. Полученный продукт отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфид-ион. Затем его переносили в стакан емкостью 1 л и растворяли в минимальном количестве 12 М HCl. Раствор фильтровали, и фильтрат постепенно приливали к 20–10-кратному количеству дистиллированной воды. Выпавший дитиопирилметан или его гомолог отфильтровывали, промывали раствором аммиака с pH 8–9 до отрицательной реакции на хлорид-ион и 20–50 мл спирта. Высушивали на воздухе.

2.3 Выбор минеральных и рудных объектов

В качестве объектов исследования выбраны следующие образцы минералов: пирит Березовского месторождения, арсенопирит Дарасунского месторождения, молибденит Джекказганского месторождения, золотохлористоводородная кислота в качестве золотосодержащего вещества, а также перренат аммония в качестве ренийсодержащего сырья.

Подготовлены аншлифы пирита и арсенопирита размером 1*1 см для изучения методами лазерной сканирующей и аналитической растровой электронной микроскопии. Для проведения флотационных и сорбционных исследований были подготовлены мономинеральные фракции пирита,

арсенопирита, а также пирита и арсенопирита с искусственно нанесенным золотом, молибденита класса крупности $-0,16+0$ мм. Подготовка минералов осуществлялась вручную, измельчение проводили в ступке с агатовой гарнитурой марки «Pulverisette 2», с последующим отсеиванием на сите с ячейками 0,16; 0,063; 0,045 мм. Классы $-0,16+0,063$ мм, $-0,063+0,045$ мм отмывали от шламов тоньше 10 микрон. Для отделения шламов был использован метод седиментации [131]. Скорость падения частиц размером меньше 10 микрон рассчитывали по формуле Стокса (1):

$$V=5450 \cdot (\delta - 1) \cdot d^2, \quad (1)$$

где V – скорость падения, см/сек;

δ – плотность минерала, г/см³;

d – размер частиц, см.

Отмытые от шламов классы минералов были высушены на воздухе и подвергнуты химическому анализу. Результаты химического анализа пирита и арсенопирита приведены в таблице 3, молибденита в таблице 4. Элементный состав минералов был определен в ООО «Стюарт Геокемикл энд Эссей» атомно-эмиссионным анализом с индуктивно связанной плазмой.

Таблица 3 – Химический состав пирита Березовского месторождения, арсенопирита Дарасунского месторождения

Образец	Примесные фазы	Содержание							
		%						$\cdot 10^{-2}$ мг/г	г/т
		As	Cu	Ni	Al	Fe	S _{сульф}	S _{поверх}	Au
арсенопирит Дарасунский	алюмосиликаты	2,5	0,8	0,04	1-1,5	38,3	33,8	23,1	40
пирит Березовский	–	0,1	0,14	0,5	нет	38,7	45,5	19,2	10

Таблица 4. – Химический состав молибденита

Содержание, %											
Mo	S	F	Fe	W	Nb	Pb	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	BaO
58,02	35,50	1,05	0,75	0,25	0,17	0,06	2,59	1,11	0,09	0,34	0,04

В качестве рудных объектов, содержащих благородные металлы, выбраны золотосодержащие руды с различным исходным содержанием золота, это руда Олимпиадинского (Au 2,5 г/т) и Уконинского месторождения (Au 5,66 г/т), основными минералами в данных рудах являются пирит и арсенопирит, при этом Олимпиадинское месторождение является одним из крупных по запасам золота (650 т), а месторождение Уконик находится на стадии разработки и строительства ОФ, запуск производства намечен на 2023 г. [26]. В качестве рудного объекта, содержащего золото и рений выбрана медно-молибден-порфировая руда Находкинского рудного поля (Au 0,63 г/т, Re 0,12 г/т).

Проба руды Олимпиадинского месторождения представляет собой золотосодержащую арсенопиритную карбонатно-силикатную руду с выделениями пирротина, пирита, арсенопирита и антимонита. Основная масса золота представлена дисперсными частицами и рассредоточена в большом объеме метасоматических пород [23]. Исходная руда представляла собой крупнокусковой материал размером 200 мм. С помощью пресса, а также среднего и мелкого дробления в щековой и конусной дробилке крупность материала доводилась до -2+0 мм. Затем дробленую руду методом квартования делили на пробы по 200 г. Химический состав пробы Олимпиадинской руды представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты химического анализа пробы руды Олимпиадинского месторождения на основные элементы и золото по результатам анализов ME-ICP-OES и Au-AA25

Элементы, %	Au, г/т	Ag г/т	As	Bi	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	Hg
Кол-во	2,5	<5	0,118	<0,005	12,12	<0,001	0,002	0,006	2,28	<20
Элементы, %	Mg	Mo	Mn	Ni	P	Pb	S	Sb	Tl	Zn
Кол-во	3,42	<0,001	0,170	0,003	0,07	0,08	1,18	0,022	<0,005	<0,01

Руды Уконинского месторождения упорные, умеренно сульфидные, содержание сульфидов составляет около 30 % рудной массы. Основные минералы пирит, арсенопирит, галенит, сфалерит, кварц и карбонаты. Присутствуют две разновидности золота: тонкодисперсное, концентрирующееся в пирите и арсенопирите и самородное (свободное) [112]. Проба руды представляла собой крупнокусковой материал крупностью -19 мм. Руда подвергалась дроблению на щековой и конусной дробилке до крупности -2+0 мм и методом квартования поделена на навески по 400 г. Результаты химического анализа представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Результаты химического анализа руды Уконинского месторождения на основные элементы и золото по результатам анализов ME-ICPORE и Au-AA25

Элементы,	Au, г/т	Ag, г/т	As	Bi	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	Hg
Кол-во, %	5,66	38,09	2,71	<0.005	1,17	0,002	0,001	0,06	9,01	<20
Элементы,	Mg	Mo	Mn	Ni	P	Pb	S	Sb	Tl	Zn
Кол-во, %	0,94	<0.001	0,11	0,002	0,03	0,98	7,59	0,006	<0.005	0,15

Рудное поле Находка включает медно- молибден-порфировые проявления с участками благороднометальной эпитермальной минерализации. Главными рудными минералами проявлений являются пирит, борнит и халькопирит, молибденит, содержащий 0,1–1450 г/т Re [96,135]. Исходную пробу руды крупностью -10+0 мм подвергли дроблению на конусной дробилке до класса – 2 мм. Затем пробу методом квартования поделили на навески массой 250 г. Химический состав пробы медно-молибден-порфировой руды Находкинского рудного поля представлен в таблице 7. Исходное содержание золота в пробе по данным химического анализа составляет 0,63 г/т, рения – 0,12 г/т, молибдена 0,0044 %.

Таблица 7 - Химический состав пробы медно-молибден-порфировой руды Находкинского рудного поля

Компоненты	Au	Ag	Re	Cu	Pb	Zn	As	S	Fe	Mo
	г/т			%						
Количество	0,63	2,17	0,12	0,54	0,025	0,01	0,073	1,41	3,43	0,0044

Результаты фазового анализа пробы медно-молибден-порфировой руды Находкинского рудного поля представлены в таблице 8. Для анализа использовали волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр ARL 9900 WS. Качественный фазовый анализ выполняли, используя базу данных ICDD PDF-2 и программный пакет (ПП) Crystallographica Search-Match. Количественный фазовый анализа проводили в ПП Siroquant v3.

Таблица 8 – Результаты фазового анализа пробы медно-молибден-порфировой руды Находкинского рудного поля

Фаза	Состав	Массовая доля, %
Кварц	SiO ₂	27.9
Пирит	FeS ₂	1.5
Халькопирит	CuFeS ₂	1.3
Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	20.9
Ортоклаз	KAlSi ₃ O ₈	21.8
Хлорит	Al ₂ Mg ₅ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₈	5.9
Биотит	KMg ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₁ (OH)	1.6
Мусковит	KAl ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂	11.1
Сидерит	FeCO ₃	5.7
Доломит	CaMg(CO ₃) ₂	2.3

2.4 Методы исследования

2.4.1 УФ-спектрофотометрия

Качественный и количественный анализ содержащегося в растворе реагента ДТМ на мономинеральных фракциях пирита, арсенопирита, молибденита, а также пирита и арсенопирита, с искусственно нанесенным золотом, определяли методом УФ-спектрофотометрии. Метод спектрофотометрирования жидкой фазы в ультрафиолетовой области спектра осуществляли на спектрофотометре марки «Shimadzu UV-1700», который позволяет получать данные как в виде графически выполненного спектра, так и в виде численных значений максимумов и минимумов поглощения с указанием длины волны.

Подготовку растворов проводили следующим образом: навеску измельченного минерала массой 1 г помещали в стакан (объем 50 мл), добавляли раствор реагента выбранной концентрации (0, 10, 30 и 50 мг/л) с $\text{pH}=9,18$ и при помощи верхнеприводной мешалки перемешивали в течение 5 мин, затем минерал отделяли от жидкой фазы фильтрованием. Фильтрат помещали в кювету, центрифугировали и снимали спектр поглощения (в области длины волн 190-330 нм).

Характеристическая длина волны λ , при которой величина светопоглощения раствора изменяется пропорционально концентрации реагента соответствует максимальному значению коэффициента экстинкции ε , в случае с бутиловым ксантогенатом равняется 300,1 нм, для ДТМ 288 нм.

Концентрация реагента в жидкой фазе определяется по калибровочной прямой – зависимости значения величины светопоглощения раствора от исходной концентрации реагента. Адсорбцию реагентов ДТМ и БКК на минералах определяли по разнице исходной и остаточной концентрации реагента в жидкой фазе минеральной суспензии в соответствии с законом Буггера – Ламберта – Бера.

2.4.2 Инфракрасная Фурье спектроскопия

ИК-спектроскопия тип колебательной спектроскопии и является спектроскопическим методом, в котором исследуются колебания молекул. Поглощение веществом в области инфракрасного излучения происходит за счёт колебаний атомов в молекулах.

При проведении экспериментов по изучению сорбционной активности методом ИК – спектроскопии в качестве объектов исследований использовались: пирит и арсенопирит. Навеску минерала массой 1,00 г крупностью - 45 мкм помещали в камеру лабораторной флотационной машины и агитировали в дистиллированной воде при естественном рН и Т :Ж = 1 :3 в течение 1 минуты. Затем в пульпу одновременно подавали роданид аммония (NH_4SCN) и ДТМ, а значение водородного показателя среды (рН) доводили до $\sim 7,0$. По истечении 3 минут твердую фазу отделяли фильтрацией, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. При проведении адсорбционных экспериментов концентрация ДТМ составляла $1,18 \cdot 10^{-3}$ моль / л, в то время как концентрация NH_4SCN варьировалась таким образом, чтобы весовое отношение (г.) NH_4SCN и ДТМ составляло 1 : 1 , 2 : 1 или 3 : 1.

ИК – спектры регистрировали на ИК – Фурье спектрометре IR-Affinity (Shimadzu) в диапазоне обратных длин волн от 4000 см^{-1} до 400 см^{-1} со спектральным разрешением 4 см^{-1} в режиме диффузного отражения (приставка Diffus IR, Pike Technologies) [58,102]. Для каждого образца получено не менее 5 спектров, число сканов для каждой кривой – 100.

2.4.3 Потенциометрический метод исследования

Влияние тестируемых реагентов на электрохимические свойства пирита и арсенопирита изучали методом измерения электродных потенциалов [39]. Для электрохимических исследований были изготовлены 2 минеральных шлифа прямоугольной формы (1:1:0,5 см) из образца пирита Березовского

месторождения и арсенопирита Дарасунского месторождения. Шлифы минералов приклеивали токопроводящим клеем к медному проводу, который был присоединен к коаксиальному кабелю, подключенному к иономеру МУЛЬТИТЕСТ ИПЛ-513. Электродные системы включали: минеральные электроды, стеклянный электрод для измерения рН среды, платиновый - для измерения Eh раствора и хлор-серебряный в качестве электрода сравнения. Все грани минерала, кроме нижней, изолированы эпоксидной смолой.

Поверхность минерального электрода перед проведением измерений очищали от возможных загрязнений, протирая тонким абразивным порошком, нанесенным на увлажненную поверхность оргстекла. Затем промывали водопроводной и дистиллированной водой. Значение потенциала пирита в дистиллированной воде выдерживали на уровне 220-230 мВ, арсенопирита 114-124 мВ.

Реагент дозировали до определенной концентрации в емкость с электродной системой. Через время, необходимое для стабилизации показаний иономера, фиксировали значение электродного потенциала.

В работе были установлены зависимости величины электродного потенциала пирита и арсенопирита – основных носителей золота, от концентрации БКК и ДТМ.

По данным 10 параллельных измерений относительная ошибка результатов опытов при доверительной вероятности в 95 % не превышает 2 мВ.

2.4.4 Измерение силы отрыва пузырька воздуха от поверхности минерала

Измерения силы отрыва пузырька воздуха от поверхности минерала проводили на установке, состоящей из торсионных весов к которым посредством тонкой стальной нити присоединен поплавков. Поплавков покрыт слоем парафина и имеет вогнутую полусферической формы посадочную площадку, к которой снизу, с помощью иглы шприца подводится пузырек воздуха определенного размера.

Для исследования подготавливают шлиф исследуемого минерала размером 10:10 мм. Перед проведением измерений поверхность минерала очищали в смеси концентрированной азотной кислоты с 3 % раствором перекиси водорода, что позволяет полностью удалить органические загрязнения. Кислоту отмывали в проточной водопроводной воде, после чего ополаскивали дистиллированной водой. Поверхность минерала зачищали также на куске ткани с тонким абразивным порошком, затем промывали водопроводной и дистиллированной водой.

Образец минерала помещают в кювету, которую заполняют водой (200 мл) (определенной pH). Затем вращением ручки торсионных весов поплавок вместе с пузырьком воздуха подводят к поверхности минерала. После контакта пузырька с поверхностью и образования трехфазного периметра снимают показания по шкале торсионных весов (A1). Затем осторожно вращают ручку весов в обратную сторону и в момент отрыва пузырька от минерала опять снимают показания по шкале весов (A2). Отрыв пузырька воздуха от поверхности минерала контролируют визуально с помощью оптического микроскопа. Расчет силы отрыва производится путем вычитания значения A1 из значения A2. Измерения проводят не менее трех раз. Среднее арифметическое разностей показаний торсионных весов в пределах одной серии измерений принимают за силу отрыва пузырька воздуха от поверхности минерала. Ширина доверительного интервала при вероятности 95 % должна составлять не более 2 мН.

Чтобы оценить условия, при которых реагент-собиратель в большей степени способствует гидрофобизации поверхности минерала, необходимо проводить серию опытов при разном значении pH (для исключения влияния ионов кальция и создания среды с заданным pH лучше использовать водный раствор NaOH).

2.4.5 Аналитическая растровая электронная и лазерная сканирующая микроскопия

В работе был использован метод растровой электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального микроанализа (РЭМ/РСМА), с помощью которого возможно изучение сорбции реагентов и продуктов его окисления на поверхности пирита, арсенопирита, молибденита, пирита с искусственно нанесенным золотом и арсенопирита с искусственно нанесенным золотом. Исследования проводились на растровом электронном микроскопе (LEO 1420VP), оснащенный энергодисперсионным микроанализатором (Oxford INCA Energy 350).

Работа сканирующего электронного микроскопа основана на синхронизации развертки в электронно-лучевой трубке (мониторе) с разверткой первичного пучка электронов, сканирующих поверхность образца. При этом развертка монитора может модулироваться сигналом с любого из детекторов, установленных в РЭМ, а разница масштабов обеспечивает необходимое увеличение.

Качественный элементный анализ состава образца осуществлялся установленным на микроскопе рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA – 350. Анализ возможно осуществлять как в точке размером 2–5 мкм, так и по произвольно задаваемой площади. Также возможно получение карт и профилей распределения элементов по поверхности образца [104].

Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (КЛСМ) позволяет получить изображение поверхности в цветовой гамме с высоким разрешением. Конфокальная микроскопия — один из методов оптической микроскопии, обладающий значительным контрастом по сравнению с микроскопами классической схемы за счет использования диафрагмы, отсекающей поток фонового рассеянного света. В конфокальном микроскопе в каждый момент времени регистрируется изображение одной точки объекта, а полноценное изображение строится путем сканирования (движения образца или перестройки

оптической системы). Для того чтобы регистрировать свет только от одной точки после объективной линзы располагается диафрагма малого размера таким образом, что свет, испускаемый анализируемой точкой, проходит через диафрагму и будет зарегистрирован, а свет от остальных точек в основном задерживается диафрагмой.

Лазерная микроскопия позволяет проводить исследования на минеральной поверхности, в том числе и на аншлифах. С его помощью исследовались аншлифы пирита, арсенопирита, пирита с искусственно нанесенным золотом и арсенопирита с искусственно нанесенным золотом, а также идентификация закрепленного на поверхности реагента, с возможностью анализа его формы, размера и толщины пленки реагента.

Исследования проводились в центре изучения минерального вещества при ИПКОН РАН на лазерном сканирующем микроскопе KEYENCE VK-9700.

2.4.6 Методика нанесения золота на природные минералы

Нанесение золота на минерал проводилась по методике, разработанной в ИПКОН РАН [45,119]. Согласно методике, для получения золотосодержащего раствора точную навеску металлического золота растворяли в царской водке (3 части HCl на 1 часть HNO₃) в ультразвуковой ванне. Затем раствор несколько раз упаривали почти досуха для удаления азотной кислоты, нагревая на плитке с несколькими порциями концентрированной соляной кислоты. Полученные влажные соли растворяли в 0,1н HCl, до получения 2% раствора золота. Для получения раствора золота нужной концентрации пипеткой отбирали аликвоту полученного раствора и разбавляли дистиллированной водой до нужной концентрации.

Условия нанесения золота могут быть различными, в зависимости от желаемой плотности новообразований золота и толщины его слоя. Для разных задач мы варьировали исходную концентрацию золота или количество и крупность минерала. Если все золото адсорбировалось, то в процессе

перемешивания раствор почти обесцвечивается, а минерал становится более блестящим иногда с желтоватым отливом. Скорость осаждения и длительность процесса адсорбции на минеральных порошках определяли фотометрическим методом по остаточной концентрации золота в водном растворе по методике [24]. Растворы анализировали на спектрофотометре UV-1700 Shimadzu.

ПРИМЕР 1. Пирит (5,6 г) месторождения Березовское крупностью - $0,074+0,063$ мм, обесшламленный и высушенный на воздухе, перемешивали в растворе золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 (в 250 мл, содержащем 34 мг Au). Минерал контактировал с раствором золота 48 часов, из них 7 часов с перемешиванием с помощью механической мешалки.

После сорбции минеральный порошок отделяли, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Частицы пирита исследовали методом РЭМ-РСМА.

В ходе перемешивания, измеряли оптическую плотность водной фазы суспензии при 312,8 нм для определения остаточного содержания золота в растворе. Результаты анализа проб водной фазы минеральной суспензии на остаточное содержание золота, показали снижение оптической плотности раствора при λ 312,8 нм, свидетельствующее об уменьшении концентрации Au. За время опыта концентрация золота снизилась с 122 до 1,5 мг/л. Таким образом, на каждом грамме минерального порошка адсорбировалось в среднем по 5,6 мг золота.

2.4.7 Мономинеральная и рудная флотация

Сравнительную флотационную активность мономинеральных порошков пирита, арсенопирита, пирита с искусственно нанесенным золотом и арсенопирита с искусственно нанесенным золотом оценивали по выходу минерала в пенный продукт при использовании следующих реагентов: бутилового ксантогената калия (БКК), ДТМ, сочетания ДТМ с БКК. Флотационные исследования проводились в буферных растворах с $\text{pH}=9,18$ в

лабораторной флотомашине с объемом камеры 20 мл на навеске минералов 1 г крупностью $-0,16+0,063$ мм. Относительная ошибка по выходу концентратов параллельных опытов при доверительной вероятности в 95 %, не превышает 0,5 % [36].

Рудную флотацию проводили в лаборатории ИПКОН РАН на малосульфидной золотомышьяковистой руде месторождения Олимпиадинское, золотосодержащей руде месторождения Уконик и медно-молибденовой порфировой руде одного из месторождений, входящих в состав Находкинского рудного поля (Чукотка).

Флотационные исследования дитиопирилметана в качестве дополнительного реагента собирателя к бутиловому ксантогенату на руде Олимпиадинского и Уконинского месторождения проводили при естественной щелочности пульпы ($\text{pH}=8,6-8,9$), полученные результаты флотации с реагентом ДТМ сравнивали с эталонным опытом, в котором применяли стандартный реагент собиратель – бутиловый ксантогенат калия (БКК). Для медно-порфировой руды схема проведения лабораторных исследований отличалась подачей в измельчение жидкого стекла (500 г/т) в качестве депрессора пустой породы. В эталонном опыте применяли помимо БКК керосин [8,13].

Пробу руды подвергали измельчению до необходимой тонины помола в шаровой мельнице производства «МЕХАНОБР-ТЕХНИКА». Соотношение навески: мелющих шаров: воды было 1:6:0,5, затем вели флотацию в открытом цикле с получением концентрата и хвостов. Флотационные исследования проводили на лабораторной флотационной машине ФМЛ 1 (237 ФЛ) производства «МЕХАНОБР-ТЕХНИКА» с объемом камеры 0,5, 0,75, 1 л., с частотой вращения импеллера 46 с^{-1} . Расход воздуха при флотации равнялся 0,05 л/с. Исследования проводили на водопроводной технической воде.

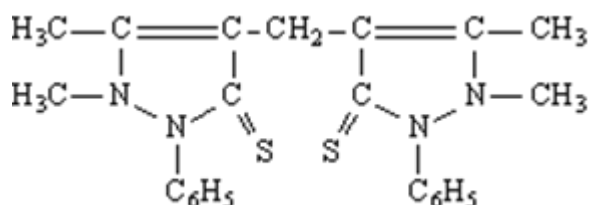
Для флотации были использованы 0,1 % раствор ДТМ, 1 % растворы БКК, керосина, метилизобутилкарбинола (МИБК), соснового масла. Время контакта с реагентами собирателями – 1 мин, с пенообразователем - 0,5 мин. Время флотации варьировалось в зависимости от типа руды.

После проведения флотационных испытаний, получившиеся продукты высушивались, взвешивались и после отбора представительной пробы направлялись на атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой в ООО «Стюарт Геокемикл энд Эссей» для определения содержания основных элементов.

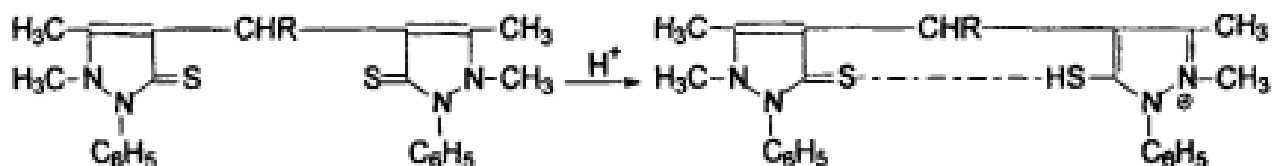
ГЛАВА 3. Исследование механизма взаимодействия дитиопирилметана с сульфидными минералами, содержащими золото и рений

3.1. Изучение физико-химических свойств растворов дитиопирилметана

Полное химическое название реагента дитиопирилметан – 1-фенил-2,3 – диметил-пиразолон – 5 тион. В качестве реакционного центра в гетероциклической молекуле ДТМ выступает N-C=S группа, обладающая высокой полярностью:



Реакционноспособной является протонизированная форма реагента, которая взаимодействует с металлами, с образованием комплексов внедрения или ионных ассоциатов. Процесс протонизации атома серы протекает в кислой среде по схеме [34]:



Для ДТМ характерна низкая растворимость в воде, умеренная растворимость в минеральных и органических кислотах, спиртах, диметилформамиде, бензоле, хлороформе и дихлорэтано. По данным [137] его растворимость в воде составляет всего $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а в уксусной кислоте – $68,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Поскольку низкая растворимость осложняет введение реагента во флотационную пульпу, то в работе предпринята попытка повышения растворимости ДТМ за счет добавления в воду доступных нетоксичных веществ, повышающих растворимость и ультразвуковой обработки.

Известно, что водорастворимые полимеры могут способствовать переводу гидрофобного реагента в растворимую форму без применения органических растворителей [41]. При введении водорастворимого катионного полимера ВПК402, уксусной кислоты или этанола установлены минимальные их концентрации, при которых ДТМ растворяется не разлагаясь, а УФ-спектры и флотационные свойства раствора реагента при этом остаются неизменными (рисунок 3а). УФ - спектры полученного образца ДТМ в воде и кислой среде имеют характерные максимумы: при 288, 286 нм соответственно, и 318, 254 и 247 нм в хлороформе, которые соответствуют литературным данным [137].

Проверена устойчивость растворов 1% раствора дитиопирилметана в (0,05 %) растворе уксусной кислоты. Через 10 дней УФ-спектр раствора оставался неизменным (рисунок 3б кривая 1).

Ультразвуковая обработка свежеприготовленного раствора ДТМ в уксусной кислоте той же концентрации привела, по всей видимости, к окислению реагента. Это подтверждается изменением спектра – исчез, характерный для ДТМ максимум при 288 нм, а вместо него появился слабовыраженный максимум при 266 нм. Также понизился пик в области 200 нм (рисунок 3б кривая 2). По этой причине от дальнейшего применения ультразвуковой обработки отказались [97].

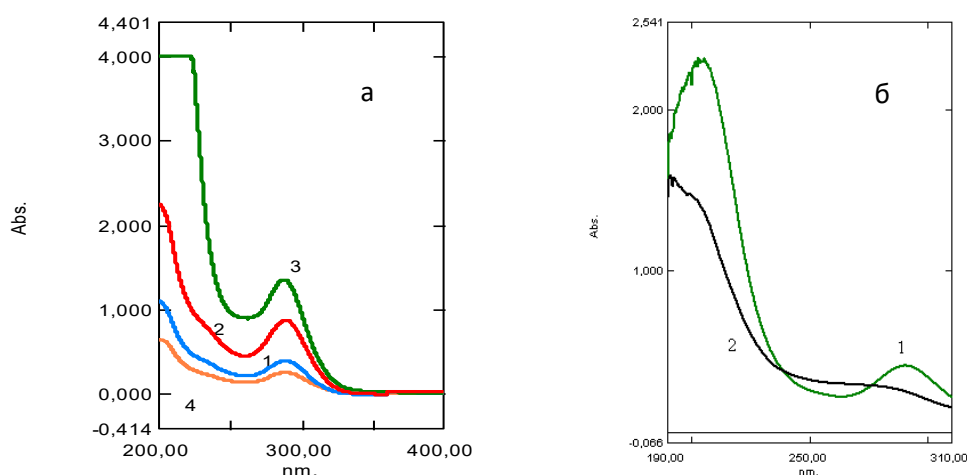


Рисунок 3 – УФ – спектры: **а** - в 0,63 мг/л ДТМ в воде –1; в растворе 50 мг/л полимера – 2; в этаноле – 3; в растворе уксусной кислоты – 4; **б** - в растворе уксусной кислоты после десяти суток – 1 и ультразвуковой обработки – 2

В результате проведенных исследований установлено, что наиболее технологичным является введение ДТМ во флотационную пульпу в виде 0,1 – 1,0 % раствора в уксусной кислоте или введение реагента в твердом состоянии в мельницу при измельчении руды перед флотацией [118,142]. Кроме того, фотометрическим методом показано, что ДТМ обладает важным для флотации свойством – устойчивостью в твердом состоянии и устойчивостью при хранении в растворах слабых кислот в отсутствие окислителей.

УФ-исследованиями установлено, что на характер спектра не влияет замена воды на раствор уксусной кислоты, этанол или введение в раствор водорастворимого полимера, а в буферном растворе (рН 9,18) спектр ДТМ идентичен спектру, полученному в воде, но максимум сдвинут в коротковолновую область при 286 нм (рисунок 4 а).

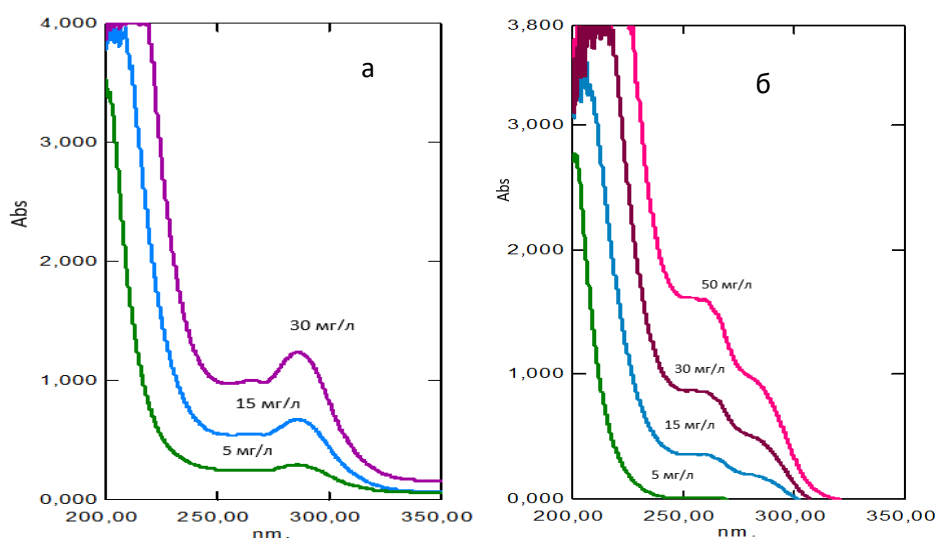


Рисунок 4 – Уф-спектры: **а** – буферных растворов ДТМ 5, 15 и 30 мг/л (рН 9,18) до перемешивания; **б** – после перемешивания с минеральным порошком FeS_2

Мягкое окисление ДТМ в водном растворе может привести к образованию дисульфида дитиопирилметана (ДСДТМ). Так в результате добавления хлорида Fe^{3+} , раствор ДТМ мутнеет из-за образования дисульфида дитиопирилметана [139]. В работе установлено, что в результате перемешивания раствора ДТМ (рН = 9,18) с минеральным порошком FeS_2 в течение 5 мин изменяется

характерный для реагента спектр (исчезает максимум при 286 нм и появляются новые максимумы при 266 и 204 нм) (рисунок 4 б). По всей видимости, это может быть следствием окисления ДТМ ионами Fe^{3+} , присутствующими на поверхности пирита, и образованием ДСДТМ.

В кислой среде в отсутствие окислителей дитиопирилметан образует устойчивые комплексы с ионами «мягких металлов» [11,30].

В литературных источниках не обнаружены сведения о реакционной способности ДТМ при рН 7 – 12 в условиях, характерных для флотации. Однако наличие двух гидрофобных заместителей в молекуле в сочетании с комплексообразующими свойствами ДТМ и возможностью образования ДСДТМ в пульпе предполагает собирательную активность реагента при флотации ряда сульфидных минералов. Склонность к окислению реагента ионами трехвалентного железа может привести к изменению гидрофобных свойств поверхности железосодержащих минералов и обеспечить селективное действие реагента.

3.2 Изучение комплексообразующих свойств дитиопирилметана с золотом и рением в растворе

В УФ-области спектра максимум поглощения ДТМ находится при 288 нм (рН 1-9). Характер зависимости оптической плотности от длины волны для растворов комплексного соединения также изменяется в зависимости от кислотности раствора [31,33].

Учитывая условия флотации сульфидных золотосодержащих руд, была исследована возможность комплексообразования ДТМ с Au в менее кислой среде с рН=4-6 и в присутствии роданида аммония (NH_4CNS), который ускоряет образование комплексов с производными пиразолов [133].

Условия эксперимента:

В пробирке с притертой пробкой смешивали в равных количествах раствор ДТМ (рисунок 5, кривая 1) и роданида аммония при концентрации каждого

компонента 50 мг/л, добавили равный объем золотосодержащего раствора и встряхивали. Сразу наблюдалось незначительное помутнение содержимого пробирки. УФ-спектры исходных соединений и реакционной смеси представлены на рисунке 5.

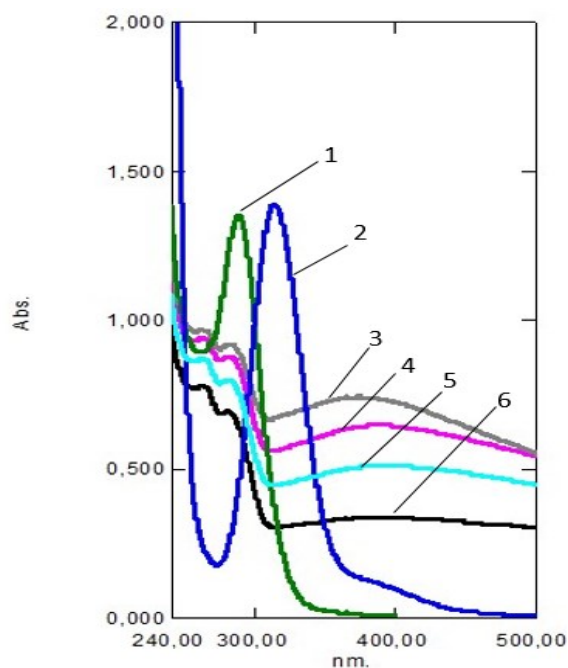


Рисунок 5 – Спектры поглощения ДТМ (50мг/л) - кривая 1, HAuCl_4 (200 мг/л) - кривая 2, смесь ДТМ с Au - кривая 3, через 10, 20 и 40 минут кривая 4, 5, 6 соответственно

В ходе реакции ДТМ с $\text{H}(\text{AuCl}_4)$ наблюдалось постепенное снижение оптической плотности раствора в области максимума 312-313 нм (рисунок 5, кривая 3, 4, 5, 6), который характеризует спектр раствора $\text{H}(\text{AuCl}_4)$ (рисунок 5, кривая 2), свидетельствующее об исчезновении или связывании ионов золота в растворе. На кривой 3 в области 365-370 нм обнаружен новый пик. Выявленный максимум в области 365-370 нм свидетельствует об образовании комплексного соединения (рисунок 5, кривая 3). По истечении времени через 10, 20 и 40 минут сняты спектры смеси ДТМ с $\text{H}(\text{AuCl}_4)$ (рисунок 5 кривая 4,5,6), характер кривой не изменился при этом по истечении 40 минут характеристический максимум в области 365-370 нм уже практически не выделялся.

Исследовано комплексообразование ДТМ с Re в водном растворе при pH=4-6 в присутствии роданида аммония [133]. В качестве ренийсодержащего объекта применяли перренат аммония (NH_4ReO_4) - соль, используемая для получения металлического рения. Перренат аммония - конечный продукт технологических схем извлечения рения из рудного и вторичного сырья.

В УФ-области спектра максимум поглощения ДТМ находится при 288 нм (рисунок 6а, кривая 2), NH_4ReO_4 – 230 нм (рисунок 6а, кривая 1). По условиям эксперимента в пробирке, с притертой пробкой, смешивали в равных количествах раствор ДТМ и роданид аммония при концентрации каждого компонента 50 мг/л, добавляли 100 мг/л перрената аммония и встряхивали. УФ-спектры исходных соединений и реакционной смеси представлены на рисунке 6.

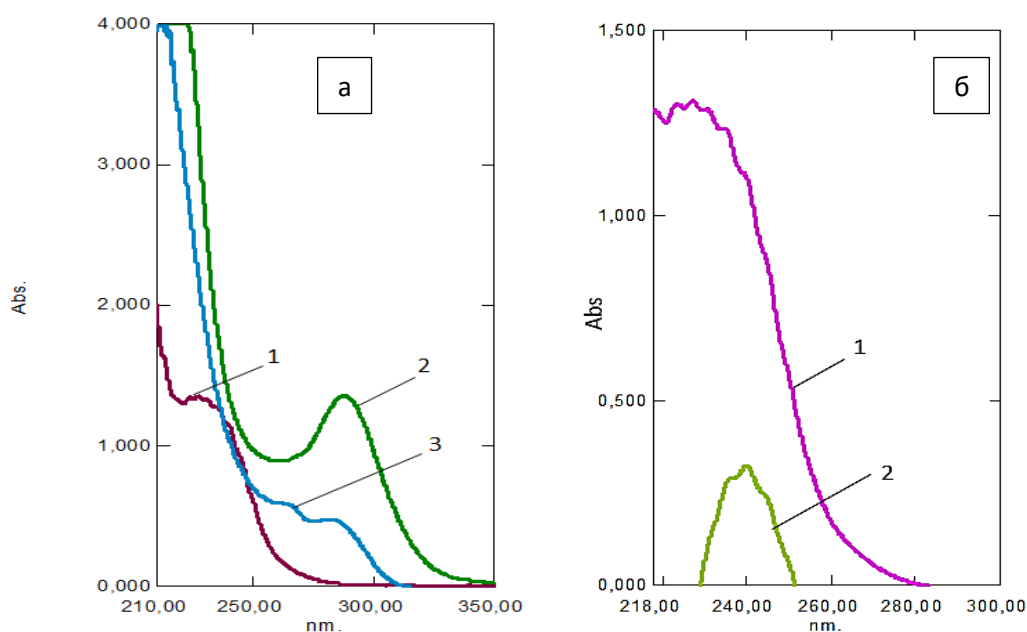


Рисунок 6 – Спектры поглощения NH_4ReO_4 (100 мг/л) - кривая 1, ДТМ (50 мг/л) - кривая 2, смесь ДТМ: NH_4CNS с NH_4ReO_4 - кривая 3 - а; спектры поглощения NH_4ReO_4 (100 мг/л) - кривая 1, NH_4ReO_4 +ДТМ: NH_4CNS по раствору ДТМ: NH_4CNS - кривая 2 - б

В ходе реакции наблюдалось постепенное снижение оптической плотности раствора в области максимума 288 нм (рисунок 6а, кривая 3), характерный для раствора ДТМ и в области 230 нм (рисунок 6б, кривая 2), характерный для раствора NH_4ReO_4 .

В результате анализа спектра смеси дитиопирилметана с перренатом аммония (рисунок 6а, кривая 3) максимум в области 266 нм, характерный для дисульфида ДТМ, практически не наблюдается. При этом раствор ДТМ: NH_4CNS с перренатом аммония, снятый по раствору ДТМ с роданидом показал смещение пика в сторону 240 нм (рисунок 6б, кривая 2), что свидетельствует о связывании ионов рения в растворе с реагентом ДТМ и образовании комплексного соединения, которое трудно обнаружить в растворе.

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

3.3 Изучение адсорбции дитиопирилметана на сульфидных минералах

ИК-спектроскопия

Анализ спектральных кривых, полученных для пирита и арсенопирита, показал адсорбцию реагента ДТМ на исследуемых минералах (рисунок 7, 8). В ИК – спектрах пирита при всех соотношениях NH_4SCN и ДТМ идентифицирована серия полос, положение максимумов которых идентично поглощению в спектре ДТМ (698, 920, 1217, 1350, 1492, 1537 cm^{-1}), что указывает на адсорбцию реагента (рисунок 7 б).

Спектральные данные, полученные для арсенопирита, позволили установить, что адсорбция ДТМ на его поверхности (полосы 1350, 1498, 1542 cm^{-1}) идентифицируется при весовом соотношении роданида аммония и ДТМ равном 1:1 (рисунок 8).

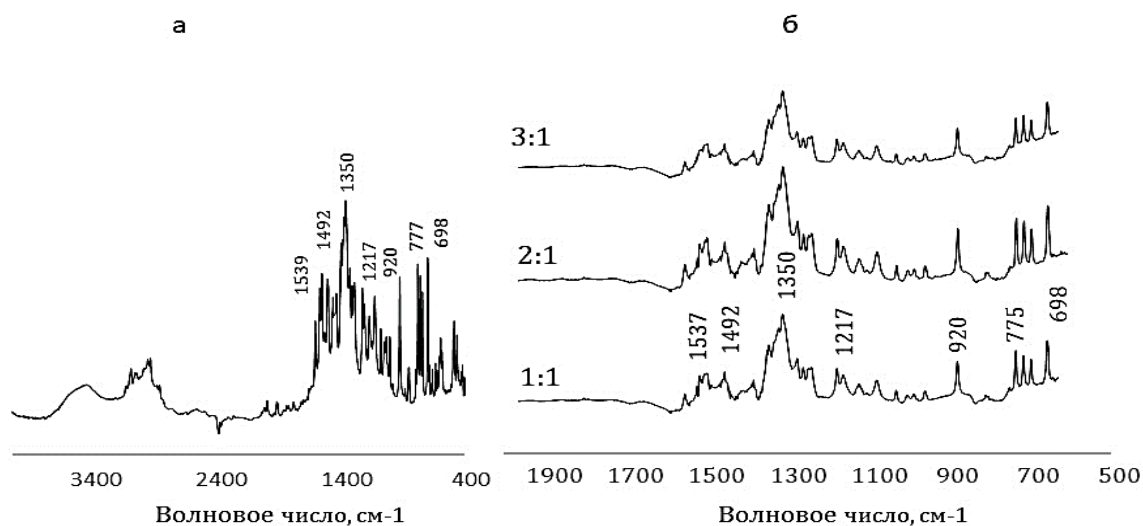


Рисунок 7 – ИК – спектр дитиопириметана (а) и участки ИК - спектров пирита Березовского месторождения после взаимодействия с реагентами (б) при отношениях (масс., г.) NH₄SCN и ДТМ 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1

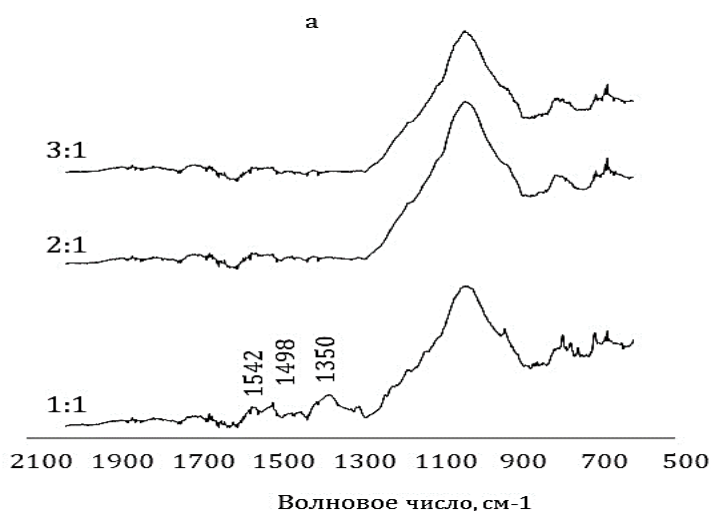


Рисунок 8 – Участки ИК – спектров арсенопирита после взаимодействия с реагентами при отношениях (масс., г.) NH₄SCN и ДТМ 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1

Таким образом, методом ИК-спектроскопии установлено закрепление ДТМ на поверхности пирита и арсенопирита [43].

УФ-спектрофотометрия

Методом УФ-спектрофотометрии исследованы сорбционные свойства реагента ДТМ на природных минералах: пирите и арсенопирите, а также на пирите и арсенопирите с искусственно нанесенным золотом и молибдените.

Характеристический максимум поглощения раствора ДТМ после взаимодействия с арсенопиритом отмечается при $\lambda = 286$ нм (рисунок 9 а, б), позволяющий количественно оценить адсорбцию реагента на минерале.

Отмечено, что после контакта раствора ДТМ с арсенопиритом (рН 9,18) меняется характерный для реагента спектр: помимо характеристического максимума при $\lambda = 286$ нм, появляется максимум при $\lambda = 266$ нм, соответствующий дисульфиду дитиопириметана (ДСДТМ).

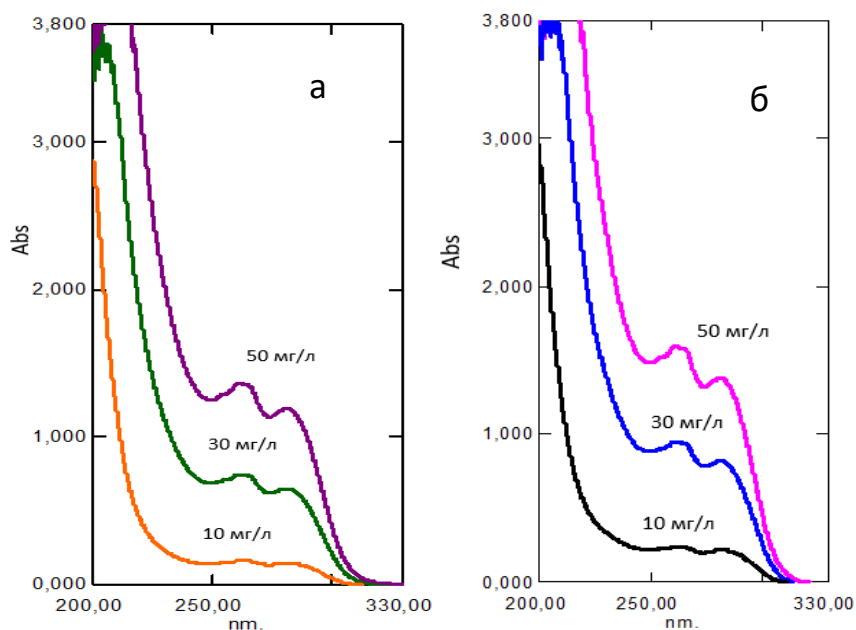


Рисунок 9 – УФ-спектры раствора ДТМ (с концентрацией 10, 30 и 50 мг/л) после контакта с арсенопиритом - а, после контакта с арсенопиритом с нанесенным золотом - б

На рисунке 10 представлены изотермы адсорбции ДТМ на природном арсенопирите и арсенопирите с нанесенным золотом [72].

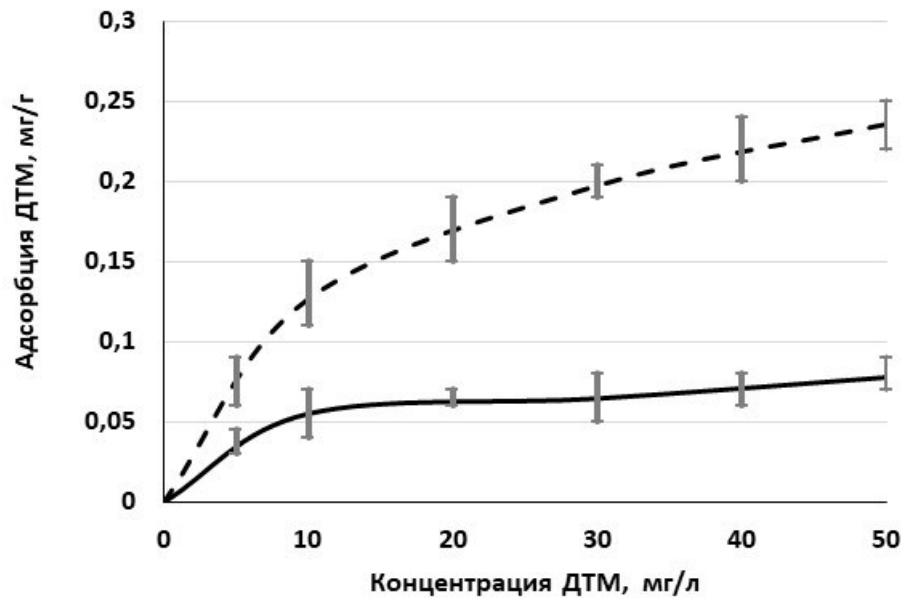


Рисунок 10 – Изотермы адсорбции ДТМ на чистом арсенопирите (сплошная линия) и арсенопирите с золотом (пунктирная линия)

Исследование адсорбции ДТМ на образцах арсенопирита и арсенопирита с нанесенным золотом указывает на избирательное воздействие реагента. С увеличением концентрации ДТМ с 10 до 50 мг/л (рисунок 10) адсорбция на арсенопирите с золотом возрастает от 0,11 до 0,245 мг/г и более чем в 3 раза превышает адсорбцию реагента на минерале без золота, которая практически не меняется с ростом концентрации реагента (с 0,05 до 0,07 мг/г).

При исследовании сорбционных свойств ДТМ по отношению к пириту [53], также отмечается появление максимума при $\lambda = 266$ нм (рисунок 11а, б), соответствующий дисульфиду дитиопириметана (ДСДТМ).

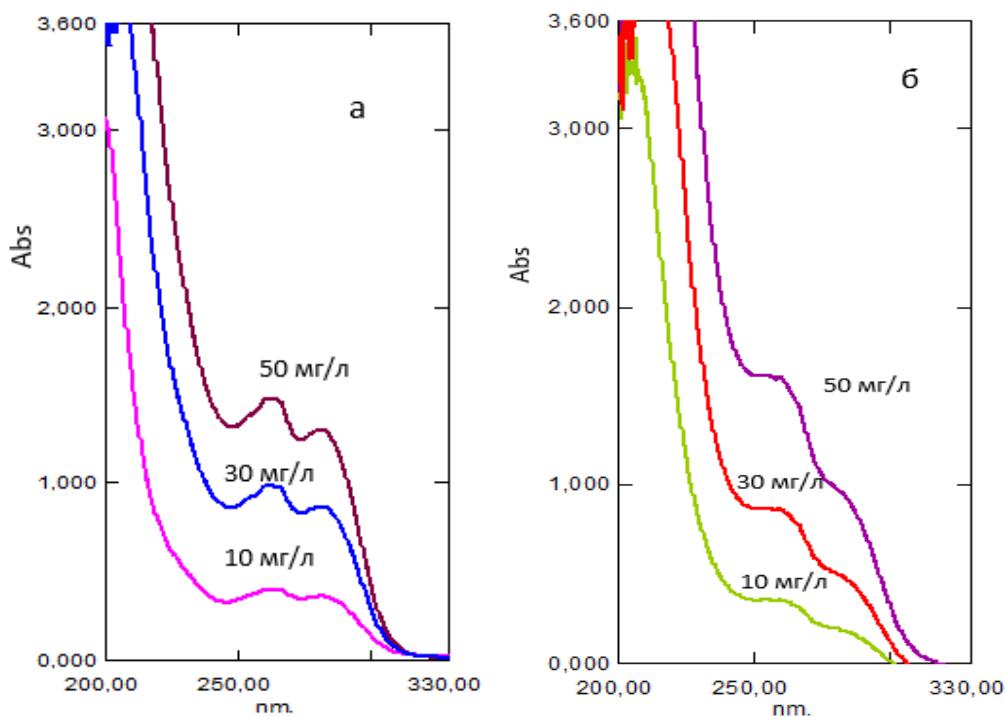


Рисунок 11 – УФ-спектры раствора ДТМ (с концентрацией 10, 30 и 50 мг/л) а- после контакта с пиритом, б- после контакта с пиритом с нанесенным золотом (концентрация ДТМ 10,30,50 мг/л)

Построены изотермы адсорбции ДТМ на природном пирите и пирите с нанесенным золотом, которые представлены на рисунке 12.

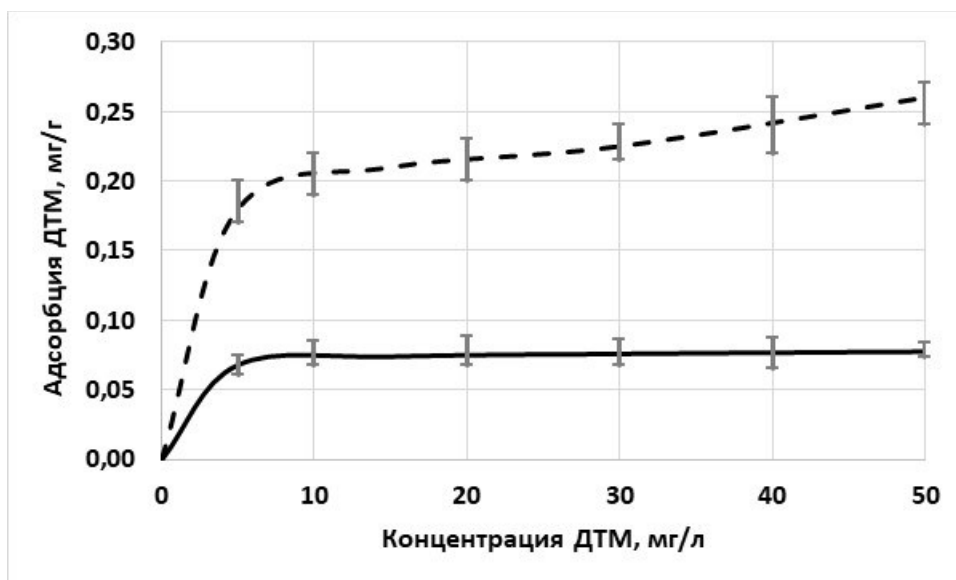


Рисунок 12 – Изотермы адсорбции ДТМ на чистом пирите (сплошная линия) и пирите с нанесенным золотом (пунктирная линия)

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 кривой адсорбции, адсорбционный слой достигает насыщения. На пирите с нанесенным 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 нанесенным золотом повышается до 0,26 мг/г, что может свидетельствовать о селективном взаимодействии ДТМ с золотом.

Анализ рисунков 11 и 12 показал, что изотермы адсорбции относятся к L-типу, т.е. к изотермам типа Ленгмюра [54]. Уравнение изотермы сорбции Ленгмюра выведено на основе молекулярно-кинетической теории и представлений о мономолекулярном характере процесса сорбции. Применяется для описания закономерностей химической сорбции.

Применительно к растворам уравнение имеет вид:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C_p}{(1 + K \cdot C_p)} \quad (2)$$

где K- константа сорбционного равновесия,

C_p – равновесная концентрация реагента в растворе,

A_{∞} - предельная величина сорбции.

Константы (K и A_{∞}) уравнения Ленгмюра рассчитывали графическим способом. Для этого уравнение (2) приведено к линейному виду:

$$\frac{C}{A} = \frac{1}{A_{\infty} \cdot C} + \frac{1}{A_{\infty}} C \quad (3)$$

Изотерма адсорбции ДТМ на пирите в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра представлена на рисунке 13 а.

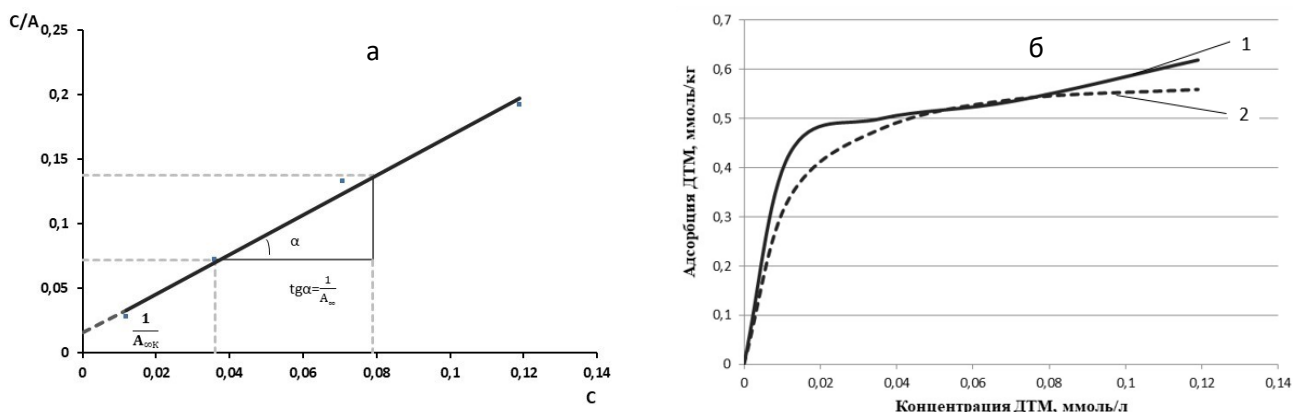


Рисунок 13 – Изотерма адсорбции ДТМ на пирите в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра – *а*, изотерма адсорбции Ленгмюра экспериментальная (1), рассчитанная по уравнению (2) – *б*

Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный:

$$\frac{1}{A_{\infty}K}$$

Тангенс угла наклона прямой равен:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{A_{\infty}}$$

Графически определили константы в уравнении Ленгмюра, вычислили величину адсорбции по уравнению (3), полученные результаты представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Расчетная величина адсорбции

C/A ммоль·кг/л·ммоль	Концентрация ДТМ, C ммоль/л	Адсорбция Ленгмюра, A ммоль/кг
0,028	0,012	0,34
0,072	0,036	0,48
0,132	0,071	0,54
0,192	0,119	0,56

В области концентраций 0,04-0,082 ммоль/л соответствие теории с экспериментом идеальное, при малых концентрациях ДТМ и концентрации более 0,082 ммоль/л расхождения объясняются тем, что не оправдываются оба допущения теории об однородности поверхности и отсутствии взаимодействия

молекул. В некотором интервале адсорбция происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на части ее, а именно на местах с примерно одинаковой теплотой адсорбции [54].

Аналогичный расчет был произведен для изотерм адсорбции ДТМ на арсенопирите, арсенопирите и пирите с нанесенным золотом и молибдените. Изотерма адсорбции для арсенопирита с золотом и молибденита идентична изотерме Ленгмюра, а для арсенопирита и пирита с нанесенным золотом имеет расхождения.

Методом УФ-спектрофотометрии определена зависимость адсорбции дитиопирилметана на молибдените от концентрации реагента в растворе (рисунок 14).

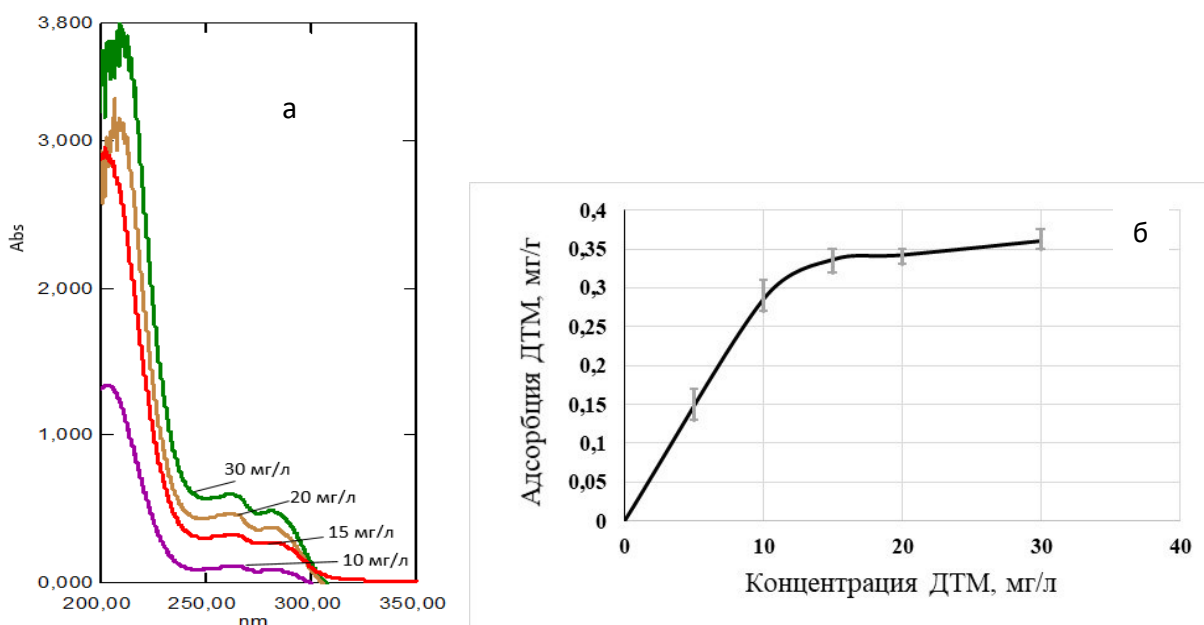


Рисунок 14 – УФ-спектры дитиопирилметана (10,15,20,30 мг/л) после контакта с молибденитом (а); изотерма адсорбции ДТМ на молибдените (б)

Адсорбция ДТМ на молибдените резко возрастает до 0,337 мг/г при изменении концентрации реагента до 15 мг/л, увеличение концентрации ДТМ с 15 до 30 мг/л приводит к незначительным изменениям адсорбции реагента, 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.

3.4 Влияние дитиопирилметана на адсорбцию ксантогената на пирите и арсенопирите

Одним из основных и распространенных реагентов собирателей при флотации золотосодержащих сульфидов является бутиловый ксантогенат калия (БКК). Целесообразно изучить влияние ДТМ на адсорбцию бутилового ксантогената калия на поверхности минеральных частиц пирита и арсенопирита. На рисунке 15 представлено влияние изменения концентрации ДТМ в пульпе на адсорбцию БКК на поверхности арсенопирита [21].

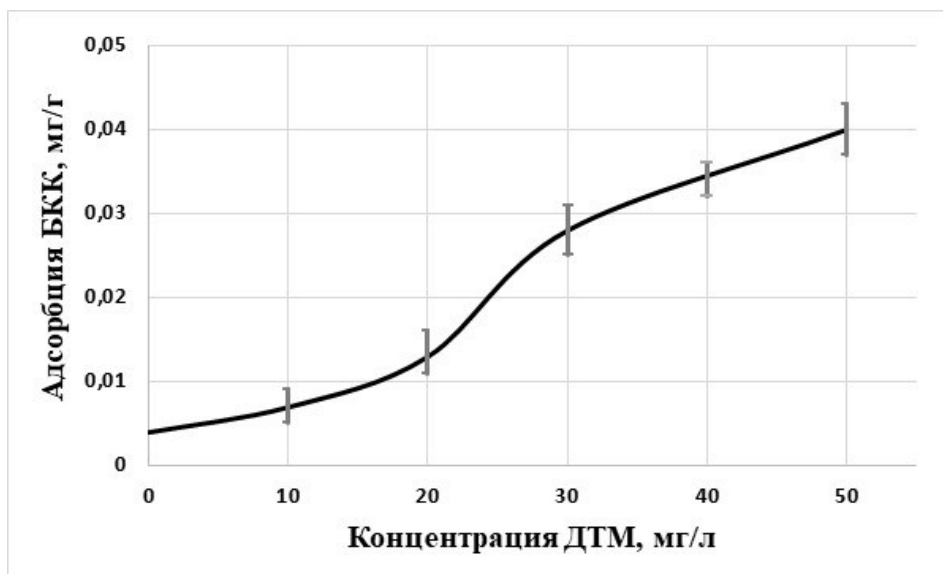


Рисунок 15 – Влияние концентрации дитиопирилметана в пульпе на адсорбцию бутилового ксантогената на мономинеральной фракции арсенопирита

Анализ полученных данных показал, что ДТМ повышает адсорбцию БКК на поверхности арсенопирита с 0,003 до 0,04 мг/г при увеличении концентрации ДТМ в растворе до 50 мг/л.

Аналогично исследованиям, проведенным на арсенопирите изучено влияние ДТМ на адсорбцию бутилового ксантогената калия на поверхности минеральных частиц пирита (рисунок 16).

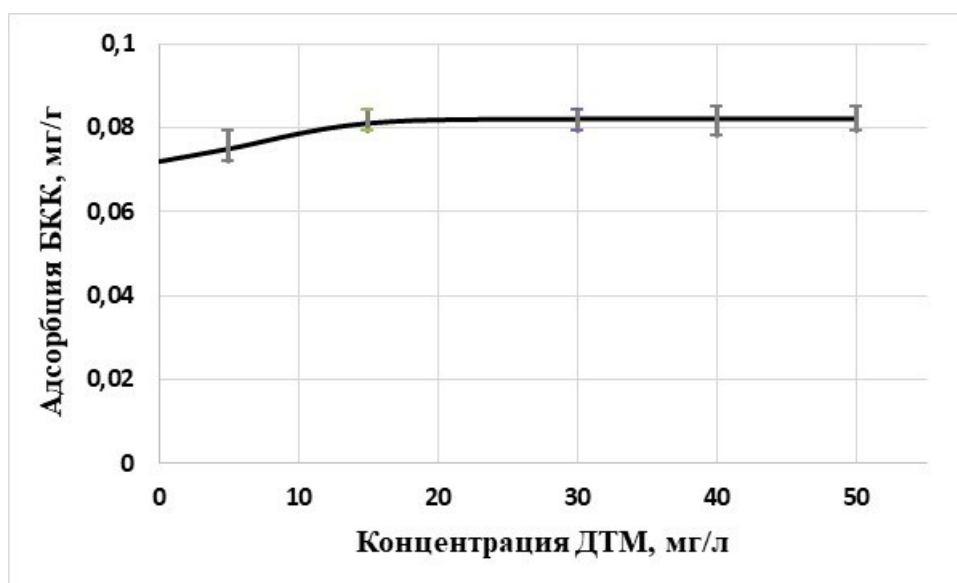


Рисунок 16 – Влияние концентрации дитиопирилметана в пульпе на адсорбцию бутилового ксантогената на мономинеральной фракции пирита

Изменение концентрации ДТМ до 50 мг/л незначительно влияет на адсорбцию БКК на поверхности пирита, о чем свидетельствуют полученные данные, представленные на рисунке 16. Максимальная адсорбция БКК 0,08 мг/г зафиксирована при концентрации ДТМ 15 мг/л, при увеличении концентрации до 50 мг/л кривая адсорбции выполаживается, адсорбционный слой достигает насыщения.

3.5 Изучение адсорбционного слоя дитиопирилметана на аншлифах пирита, арсенопирита и молибденита методом растровой электронной и сканирующей лазерной микроскопии

Морфология и элементный состав поверхности арсенопирита исследованы после обработки 0,1 % раствором ДТМ (рН 5,3). На фотографиях, полученных на лазерном и электронном микроскопах (рисунок 17 а, в) на поверхности

природного арсенопирита после контакта с ДТМ обнаружены округлые выделения реагента. С помощью рентгеновского спектра (рисунок 17 б) новообразований помимо пиков As, S и Fe характерных для арсенопирита, выявлен высокий пик углерода, что свидетельствует об адсорбции реагента ДТМ на арсенопирите.

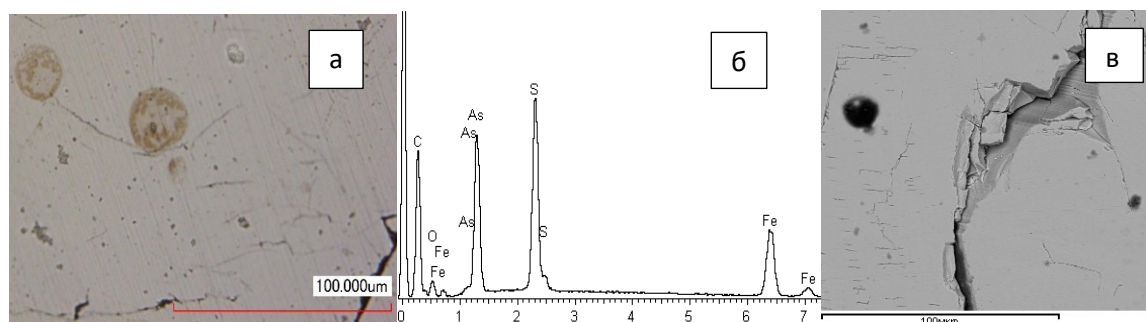


Рисунок 17 – Микрофотографии, полученные на лазерном микроскопе (КЛСМ) - а, электронном микроскопе - в и рентгеновский спектр – б, участка аншлифа арсенопирита после контакта с 0,1 % раствором реагента ДТМ. Метка 100 мкм

На аншлифе арсенопирита, с нанесенным золотом (рисунок 18 а) по методике, описанной в главе 2 раздел 2.4.6, РЭМ - анализом обнаружены новообразования золота крупностью от 0,5 до 5 мкм, распределенные по его поверхности и поверхности минеральных включений [41].

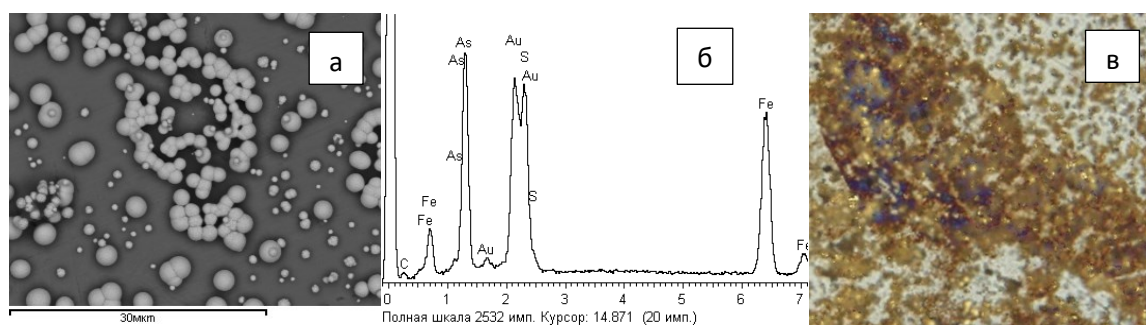


Рисунок 18 – Микрофотографии, полученные на электронном микроскопе - а, лазерном микроскопе - в и рентгеновский спектр – б, участка аншлифа арсенопирита с нанесенным золотом после контакта с 0,1 % раствором реагента ДТМ. Метка 30 мкм

На многих участках вокруг скоплений золотых частиц была визуально (по появлению темных пятен) и с помощью рентгеновских спектров обнаружена, предположительно, адсорбция реагента ДТМ (рисунок 18 б). Реагент сорбировался на поверхности Au^0 и вблизи скоплений микрообразований золота. Исследование поверхности аншлифа с помощью лазерного микроскопа подтвердило, что и на поверхности ярко-желтого золота появились новообразования, которые были идентифицированы по розовой окраске как комплексное соединение ДТМ с Au (рисунок 18 в).

Методом РЭМ-РСМА установлено, что после обработки поверхности аншлифа и минеральной фракции пирита реагентом ДТМ (0,1 % раствор pH 5,3) на поверхности минерала видны темные новообразования реагента, не характерные для поверхности минерала до обработки (рисунок 19 а, в). На рентгеновском спектре темных участков обнаружены пики Fe и S, характеризующие пирит и повышенное содержание углерода, что свидетельствует о сорбции ДТМ на поверхности пирита (рисунок 19 б).

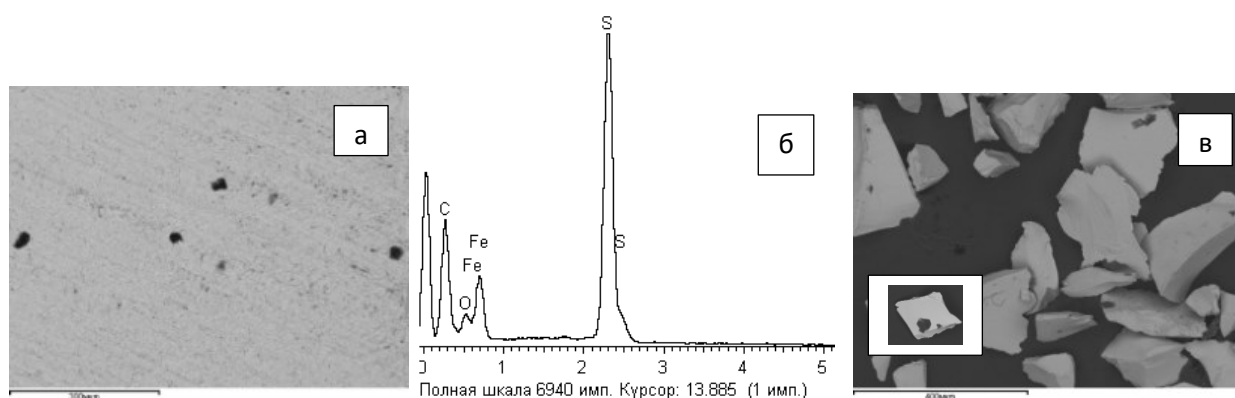


Рисунок 19 – Микрофотографии, полученные на электронном микроскопе после контакта с 0,1 % раствором реагента ДТМ участка аншлифа пирита - а, минеральной фракции пирита - в, и рентгеновский спектр - б. Метка 300 мкм

Для исследования возможности адсорбционного взаимодействия золота с дитиопириметаном на аншлиф пирита искусственно нанесено золото. На поверхности аншлифа пирита нанесенное золото распределено не равномерно, крупность частиц порядка 1 мкм (рисунок 20 а, б). На лазерном микроскопе

удалось увидеть красноватые участки ДТМ, адсорбированного на участках аншлифа со сплошным покрытием Au. Сквозь слой реагента видны блестящие участки золота (рисунок 20 в). Таким образом, установлена адсорбция дитиопирилметана на поверхности золота, нанесенного на аншлиф пирита.

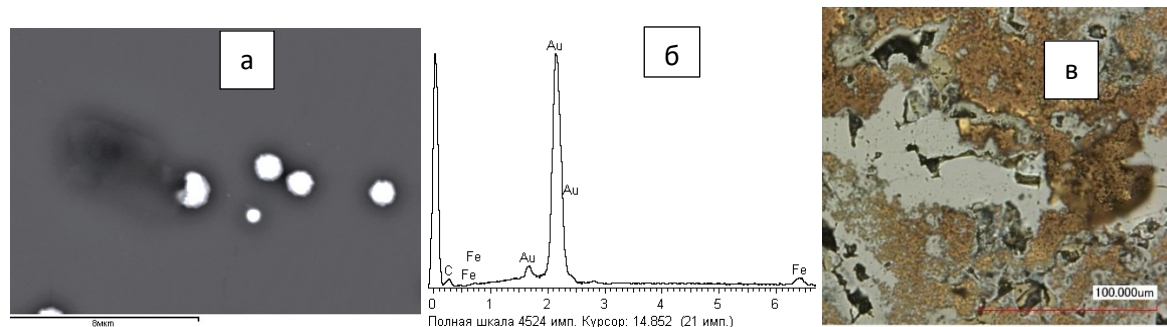


Рисунок 20 – Микрофотографии - а, в и рентгеновский спектр участка аншлифа пирита с золотом после обработки 0,03 % раствором ДТМ - б. Метка 7 мкм.

На рисунке 21 представлена микрофотография участка пирита с массивным покрытием золота.

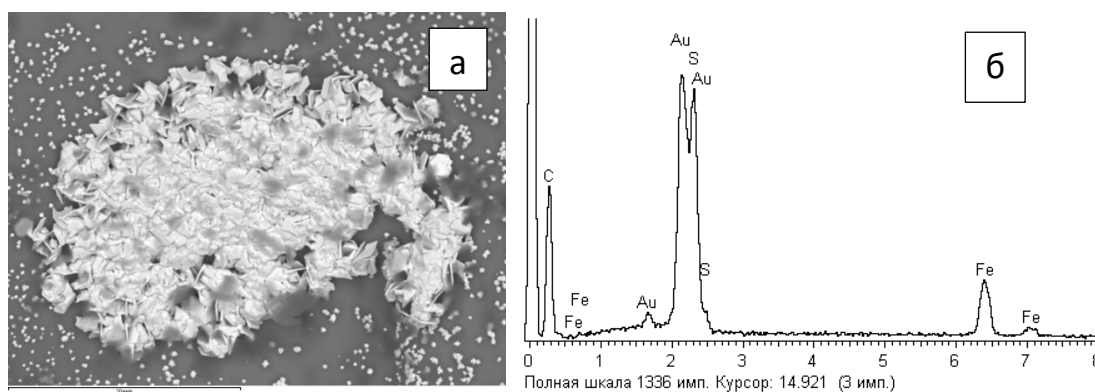


Рисунок 21 – Микрофотография аншлифа пирита с искусственно нанесенным золотом после обработки 0,1 % раствором ДТМ (а- микрофотография аншлифа, б- рентгеновский спектр участка аншлифа пирита с нанесенным золотом). Метка 30 МКМ

На участке с массивным покрытием золота наблюдаются темные хлопьевидные новообразования неправильной формы. Рентгеновский спектр

участка показал повышенное содержание углерода, что свидетельствует об адсорбции ДТМ на поверхности минерала с золотом.

На природном молибдените с помощью растрового электронного микроскопа, оснащенного рентгеновским микроанализатором, обнаружены темные участки неправильной формы (рисунок 22).

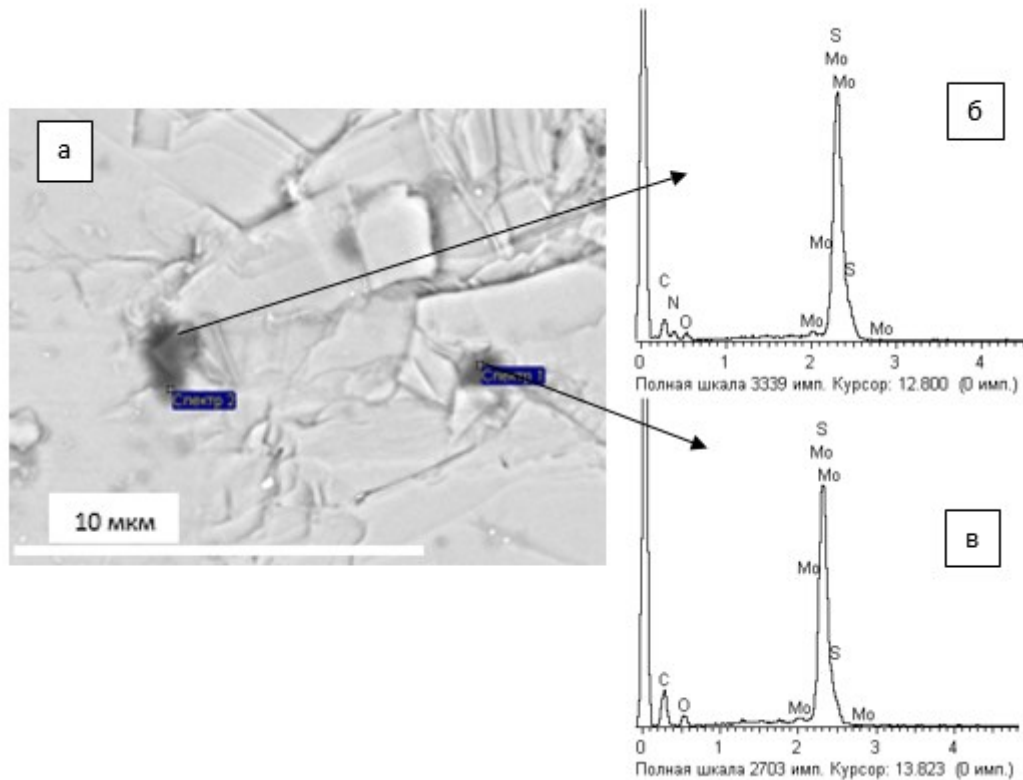


Рисунок 22 – РЭМ-снимок молибденита после обработки 0,1% раствором ДТМ – *а*, и рентгеновские спектры – *б*, *в*.

В энергодисперсионных спектрах участков поверхности минерала с характерными новообразованиями (темного цвета) присутствуют пики Mo и S, которые являются характерными для молибденита, а также пики C и N, свидетельствующие об адсорбции на поверхности 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 с нанесенным золотом, что доказывает прочность образующихся соединений с ДТМ на поверхности сульфидов и может свидетельствовать о химической форме сорбции реагента.

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

Косвенным показателем адсорбции реагентов может служить изменение электродного потенциала минеральной поверхности. При контакте сульфидов с водным раствором на границе раздела фаз возникает разность потенциалов, обусловленная несимметричным распределением заряженных частиц и образованием двойного электрического слоя. Причинами возникновения разности потенциалов являются:

- неэквивалентный переход ионов металла и серы с поверхности твёрдой фазы в раствор;
- избирательная адсорбция заряженных частиц или полярных молекул на поверхности сульфидов;
- ориентированная адсорбция поляризованных молекул воды, реагентов и др.

При окислении сульфидов в растворах, характеризующихся сложным ионно-молекулярным составом, электродный потенциал является комплексной величиной, отражающей суммарный заряд поверхности минерала.

Реагенты-комплексообразователи:

- бутиловый ксантогенат калия (БКК)
- дитиопирилметан (ДТМ)

Предварительно были сняты кривые изменения потенциалов пирита и арсенопирита в зависимости от pH раствора (рисунок 23). Электроды помещались в дистиллированную воду и проводили измерения в щелочной среде, создаваемой раствором NaOH, после чего электроды зачищались. Далее их вновь помещали в

дистиллированную воду и проводились измерения потенциалов в кислой среде, создаваемой HCl [51].

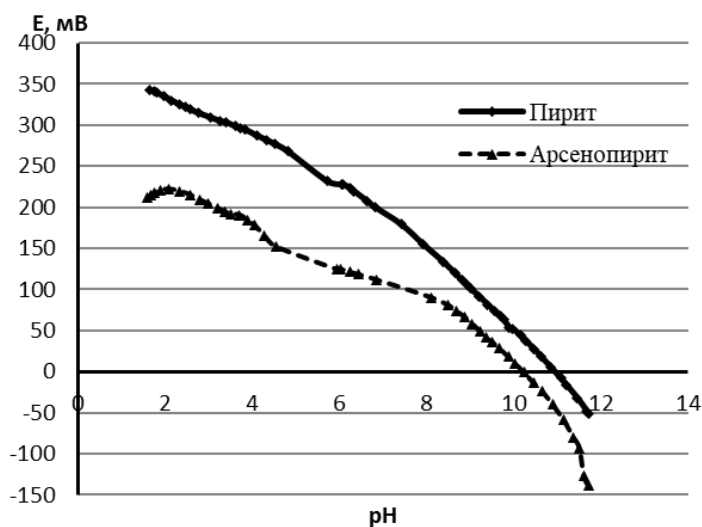


Рисунок 23 – Зависимость потенциала пиритного и арсенопиритного электрода от pH

Пирит имеет высокий положительный потенциал в диапазоне pH 2,0-11,0, который монотонно снижается с +350 мВ и при pH 11 переходит в отрицательную область значений, достигая -50 мВ (pH 12). Потенциал арсенопирита +200 мВ ниже, чем пирита, так же снижается при переходе в щелочную область и меняет знак заряда на отрицательный при pH 10. В целом можно заключить, что монотонно убывающий характер зависимости величины потенциалов пирита и арсенопирита от pH раствора свидетельствует об адсорбции отрицательно заряженных гидроксильных ионов на их поверхности, образовании гидроксидов железа и, как следствие, снижении флотуемости указанных минералов в исследуемом диапазоне щелочности среды. Близость электрохимических свойств пирита и арсенопирита подтверждает невозможность регулирования селективностью их разделения путем изменения щелочности среды.

Измерение электродных потенциалов пирита и арсенопирита в растворах ДТМ и БКК проводили в буферном растворе (pH 6,86) с целью исключить влияние колебания pH жидкой фазы. Результаты представлены на рисунке 24.

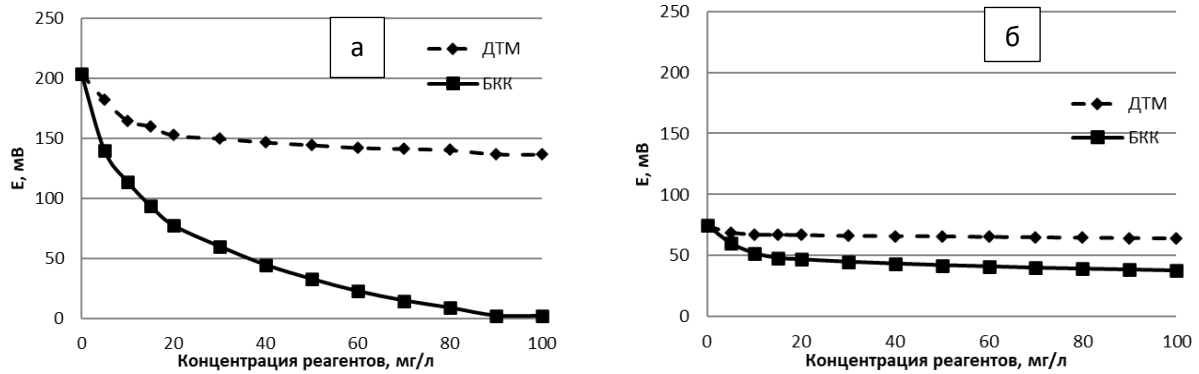


Рисунок 24 – Потенциал пирита (а) и арсенопирита (б) в растворе реагентов ДТМ и БКК

Показано, что наибольшее снижение потенциала пирита (с +200 до 0 мВ) наблюдается в растворе бутилового ксантогената – наиболее сильного сульфгидрильного собирателя (рисунок 24 а). В растворе ДТМ потенциал пирита изменяется на 50-60 мВ, что также свидетельствует об абсорбции реагента на поверхности минерала. В целом, пирит сохраняет устойчиво высокий положительный потенциал в растворах изученных реагентов, что свидетельствует о высокой сорбционной емкости этого минерала, способной компенсировать заряд других потенциалопределяющих ионов на его поверхности. Потенциал арсенопирита в растворе БКК снижается с +75 до +38 мВ, в растворе ДТМ на 10-15 мВ (рисунок 24 б), что также подтверждает адсорбцию реагентов на минерале.

Изучение гидрофобных свойств золотосодержащих сульфидных минералов в присутствии дитиопирилметана проводили методом измерения силы отрыва пузырька воздуха от поверхности аншлифов пирита и арсенопирита (1x1 см).

На рисунке 25 представлены результаты измерения силы отрыва пузырька воздуха от поверхности арсенопирита (а) и пирита (б) в присутствии ДТМ. Исследования проводили в буферном растворе рН 9,18. Шлиф минерала помещали в буферный раствор, по истечении 15 минут приступали к измерению силы отрыва пузырька воздуха от поверхности минерала. Концентрацию ДТМ изменяли от 0 до 100 мг/л.

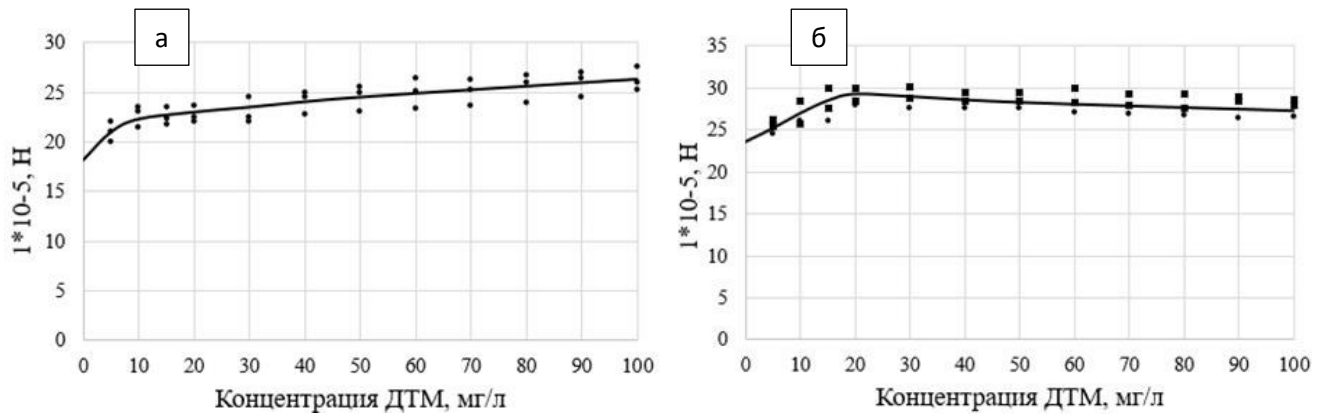


Рисунок 25 – Зависимость силы отрыва пузырька воздуха от поверхности арсенопирита (а) и пирита (б) от расхода ДТМ

Из рисунка 25 следует, что в присутствии реагента ДТМ происходит повышение величины силы отрыва пузырька воздуха от поверхности арсенопирита с 20×10^{-5} до 26×10^{-5} Н. Сила отрыва пузырька воздуха от поверхности пирита при введении ДТМ (5 мг/л) резко возрастает от 0 до 20×10^{-5} Н, и достигает максимальных значений 28×10^{-5} Н при концентрации ДТМ 30-40 мг/л.

Таким образом, реагент ДТМ усиливает гидрофобность поверхности пирита и арсенопирита и оказывает положительный эффект на флотуруемость данных сульфидов реагентом ДТМ.

Выводы по главе 3

1. В результате изучения свойств труднорастворимого комплексообразующего реагента дитиопириметана и условий его введения во флотационный процесс установлено, что наиболее технологичным является введение ДТМ во флотационную пульпу в виде 0,1 – 1,0 % раствора в уксусной кислоте или введение реагента в твердом состоянии в мельницу, при измельчении руды перед флотацией. Кроме того, фотометрическим методом было показано, что ДТМ обладает важным для флотации свойством – устойчивостью в твердом состоянии и при хранении в растворах слабых кислот.

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

– на основе изучения гидрофобных и электрохимических свойств золотосодержащих сульфидных минералов – пирита и арсенопирита в присутствии реагента ДТМ показано, что реагент ДТМ адсорбируется на пирите и арсенопирите и повышает их гидрофобность в условиях флотации;

– ДТМ сорбируется на поверхности пирита и арсенопирита, что подтверждено ИК-Фурье спектрами пирита и арсенопирита после агитации с ДТМ, в которых появились полосы идентичные поглощению в спектре ДТМ;

– показана адсорбция дитиопирилметана на природном и золотосодержащем арсенопирите, причем количество адсорбированного реагента на арсенопирите с искусственно нанесенным золотом в 3 раза выше, чем на арсенопирите без золота. Установлена адсорбция реагента ДТМ на пирите с искусственно нанесенным золотом, что доказывает селективное действие реагента ДТМ;

– в присутствии реагента ДТМ происходит повышение адсорбции БКК на поверхности арсенопирита, при этом реагент ДТМ не влияет на адсорбционные свойства БКК на поверхности пирита;

– методами электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа подтверждена адсорбция дитиопирилметана на поверхности золотосодержащих пирита и арсенопирита. Исходя из того, что аншлифы перед исследованиями на лазерной и растровой электронной микроскопии отмывались дистиллированной водой, можно сделать вывод о химической форме сорбции реагента ДТМ на поверхности сульфидов;

– УФ-спектроскопией установлено образование комплексного соединения ДТМ с золотом в растворе, которое имеет максимум светопоглощения в области длин волн 364-370 нм;

- методом аналитической сканирующей электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа установлена адсорбция дитиопирилметана на поверхности природного молибденита;
- Уф-спектроскопией установлена адсорбция ДТМ на природном молибдените, при малых концентрациях реагента адсорбция ДТМ на молибдените резко возрастает;
- фотометрическим методом в водном растворе обнаружено образование соединения ДТМ с рением с максимумом поглощения при 240 нм.

ГЛАВА 4. Флотационные испытания реагента дитиопирилметана в условиях мономинеральной и рудной флотации

4.1. Мономинеральная флотация

Изучение флотационных свойств реагента ДТМ по отношению к сульфидным минералам выполнено методом сравнительной мономинеральной флотации природных образцов минералов и минералов с нанесенным золотом при различных реагентных режимах: с ДТМ (100 г/т), с БКК (100 г/т), при совместном введении ДТМ (100 г/т) и БКК (100 г/т), результаты представлены на рисунке 26.

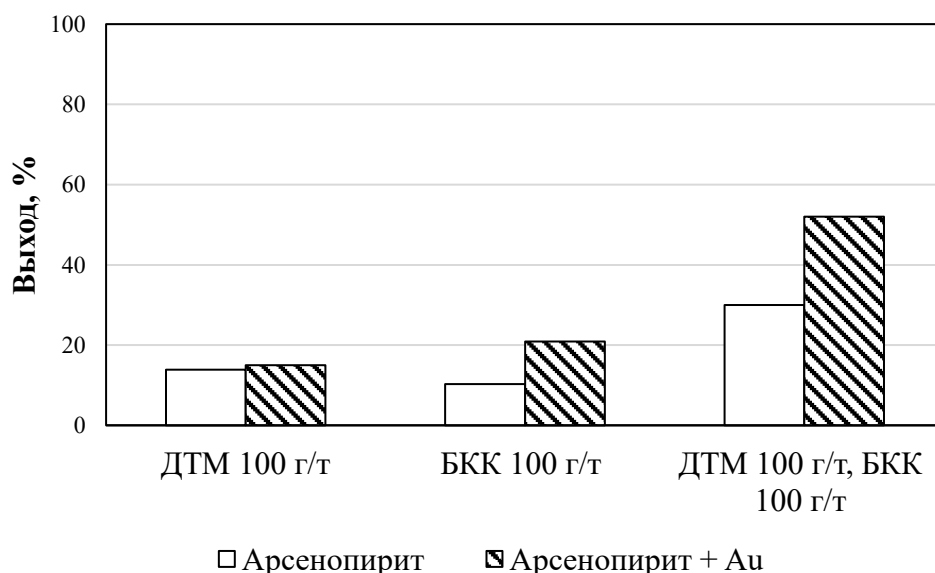


Рисунок 26 – Результаты сравнительной мономинеральной флотации арсенопирита и арсенопирита с золотом при применении ДТМ, БКК и ДТМ+БКК при рН=9,18

При применении в качестве собирателя ДТМ или БКК выход арсенопирита изменялся от 14–17 %, а арсенопирита с золотом от 18 до 21 % соответственно. Значительное повышение выхода арсенопирита с золотом до 50 % зафиксировано при сочетании ДТМ с БКК (ДТМ 100 г/т, БКК 100 г/т), в то время как выход

чистого арсенопирита повышается незначительно (до 30 %) по сравнению с показателями флотации, полученными с одним БКК или ДТМ (рисунок 26).

На рисунке 27 представлено влияние концентрации БКК на результаты сравнительной флотации природного арсенопирита и арсенопирита с нанесенным золотом и сочетание БКК с ДТМ [74].

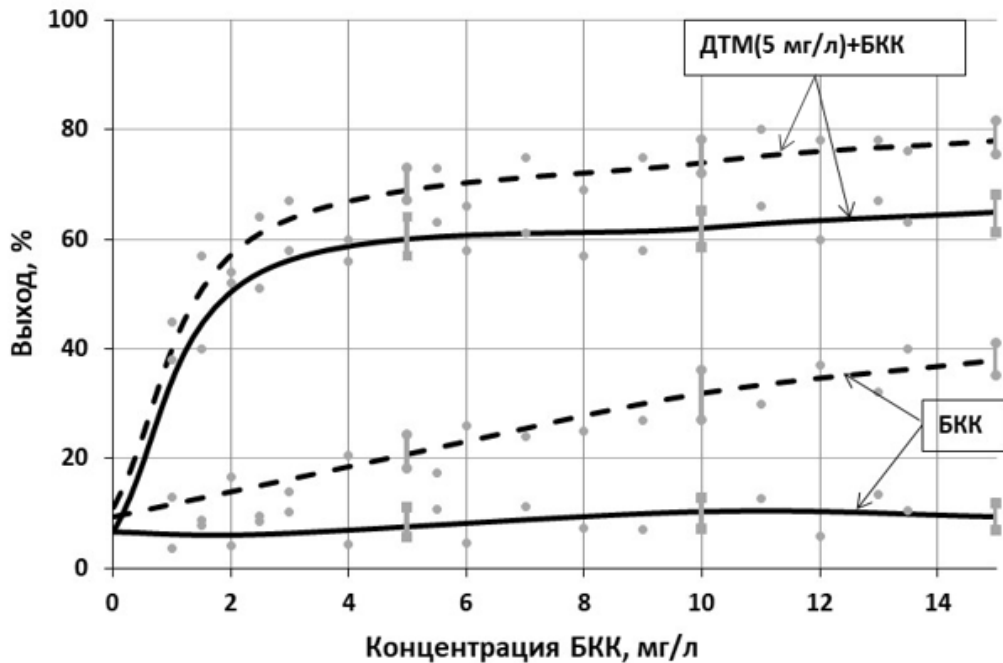


Рисунок 27 – Результаты сравнительной мономинеральной флотации арсенопирита (сплошная линия) и арсенопирита с нанесенным золотом (пунктирная линия) при изменении концентрации БКК и сочетании ДТМ с БКК (ДТМ=const 5 мг/л, БКК 0-15 мг/л)

При проведении исследований концентрацию БКК изменяли от 0 до 15 мг/л, в опытах при совместном введении ДТМ и БКК концентрация ДТМ оставалась постоянной и составляла 5 мг/л. В результате исследований установлено повышение выхода, как чистого арсенопирита, так и арсенопирита с нанесенным золотом до 65 и 78 % соответственно при применении ДТМ с БКК. Причем, выход золотосодержащего арсенопирита на 40 % выше, чем при использовании одного БКК (15 мг/л).

Результаты мономинеральной флотации пирита и пирита с нанесенным золотом в присутствии ДТМ (100 г/т), БКК (100 г/т), ДТМ (100 г/т) и БКК (100 г/т) представлены на рисунке 28.

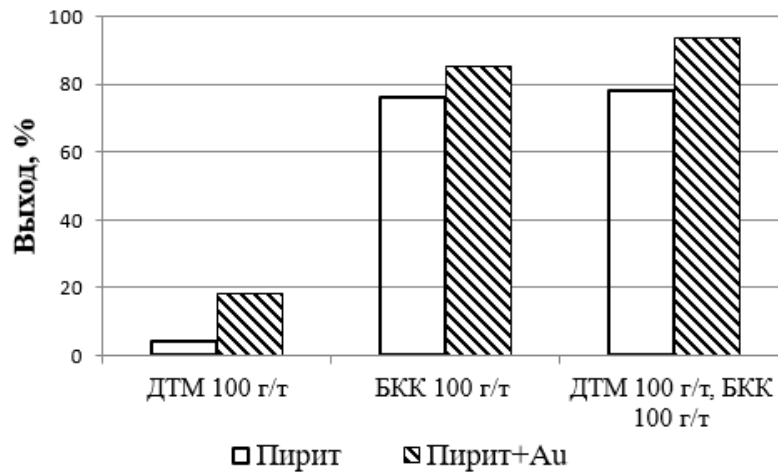


Рисунок 28 – Результаты сравнительной мономинеральной флотации пирита и пирита с нанесенным золотом при применении ДТМ, БКК и ДТМ+БКК при рН=9,18.

Так, ДТМ практически не влияет на флотационную активность пирита, выход составляет не более 3%, при этом выход пирита с нанесенным золотом выше и практически достигает 20 %. Показатели флотации при применении БКК возрастают как для пирита, так и для пирита с нанесенным золотом до 76 % и 85,5 % соответственно. Применение ДТМ и БКК позволяет повысить выход пирита до 78 %, а пирита с нанесенным золотом до 94 %. Установлено, что выход пирита с нанесенным золотом выше, чем выход чистого пирита.

На рисунке 29 представлены результаты мономинеральной флотации пирита и пирита с нанесенным золотом с БКК и сочетанием ДТМ с БКК. В опытах при совместном применении ДТМ и БКК концентрация ДТМ оставалась неизменной и составляла 5 мг/л, при этом концентрация БКК варьировалась с 0 до 10 мг/л.

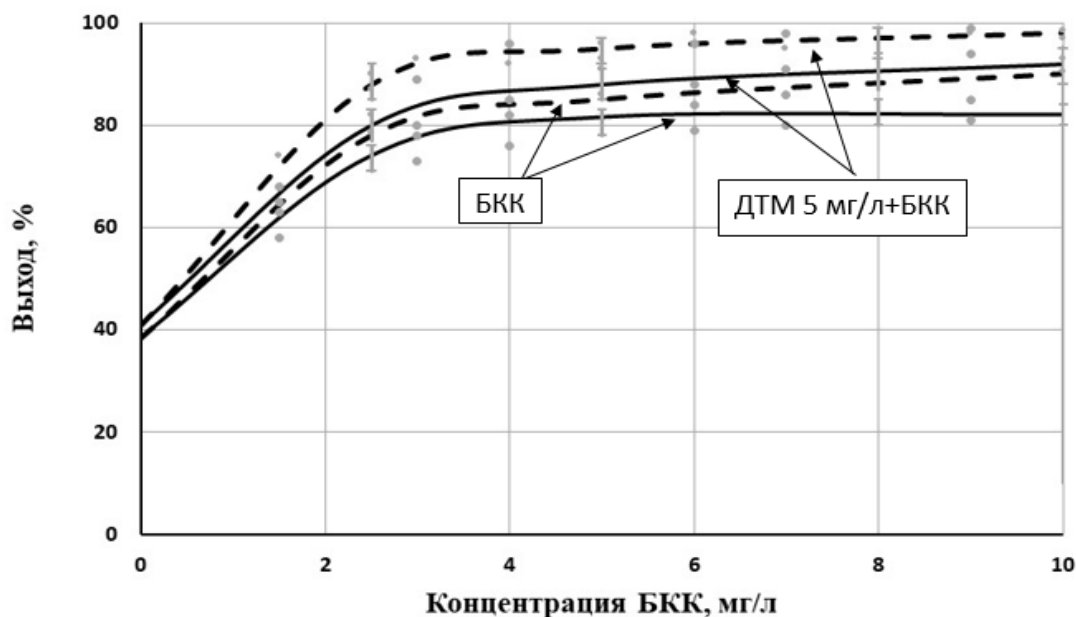


Рисунок 29 – Результаты сравнительной мономинеральной флотации пирита (сплошная линия) и пирита с нанесенным золотом (пунктирная линия) с БКК (0-10 мг/л) и сочетании ДТМ с БКК (ДТМ=const 5 мг/л, БКК 0-10 мг/л) при pH=9,18

Анализ результатов мономинеральной флотации пирита и пирита с нанесенным золотом показал, что при применении БКК в качестве собирателя достигнуты высокие показатели, так максимальный выход пирита составляет 80 %, пирита с нанесенным золотом 89 % при концентрации БКК 10 мг/л. Совместное введение ДТМ и БКК приводит к увеличению флотируемости минералов. Разница в выходе пирита составляет 10 % по сравнению с применением одного БКК, пирита с нанесенным золотом 8 %. Сохраняется тенденция, выявленная ранее, – выход пирита с нанесенным золотом выше выхода природного пирита при равном расходе реагента при флотации.

Проведена сравнительная мономинеральная флотация молибденита реагентами БКК и керосин [3] при соотношении 1:1 и при введении ДТМ в качестве дополнительного реагента собирателя при pH=10,5. При совместном введении реагентов ДТМ, БКК и керосина концентрация дитиопирилметана не изменялась и составляла 2 мг/л. Результаты мономинеральной флотации представлены на рисунке 30.

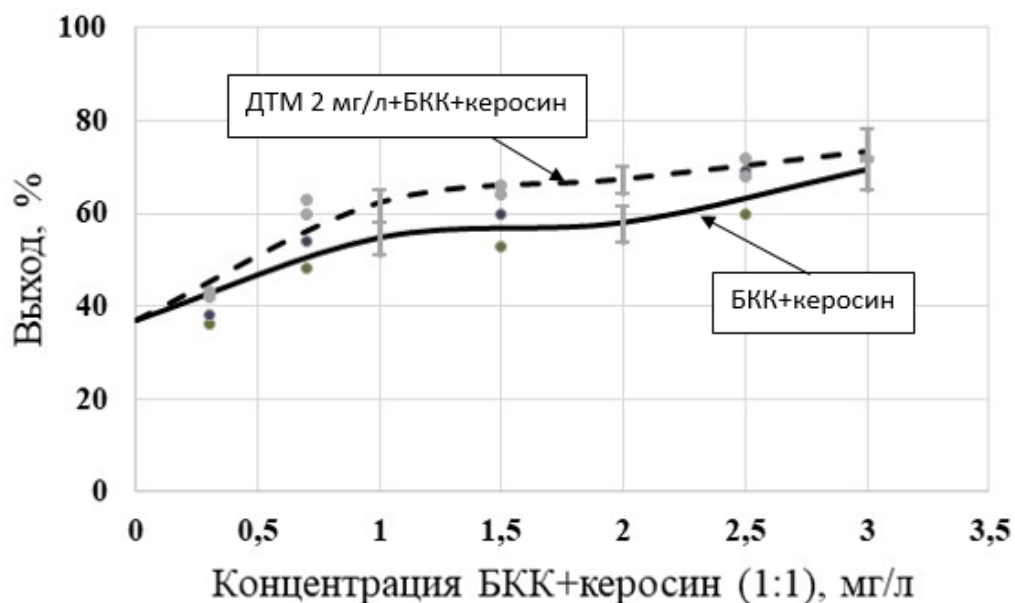


Рисунок 30 – Результаты сравнительной мономинеральной флотации молибденита с БКК+керосин 1:1 (сплошная линия) и БКК+керосин (1:1) с дитиопирилметаном (const=5 мг/л) (пунктирная линия)

При изменении концентрации БКК+керосин до 3 мг/л выход молибденита возрастает с 38,9 % до 69,4%. Введение дитиопирилметана (2 мг/л) приводит к повышению выхода молибденита с 38,9% до 73,5%, что говорит о собирательных свойствах реагента ДТМ. Разница в выходе при применении ДТМ в качестве дополнительного реагента собирателя к БКК и керосину составляет 4,1 %.

4.2 Рудная флотация пробы золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения

Тестирование реагента ДТМ в качестве дополнительного собирателя к БКК проведено на золотосодержащей руде Олимпиадинского месторождения. Среднее содержание золота в пробе 2,5 г/т.

Оптимальная степень помола для флотации Олимпиадинской руды определена исследованием гранулометрического состава руды при различном времени измельчения: 10, 20, 30 минут. В таблице 10 приведен гранулометрический состав продуктов при различном времени измельчения.

Таблица 10 – Гранулометрический состав продуктов измельчения

Руда	Время измельчения, мин	Содержание классов, %		
		+0,071 мм	-0,071+0,045 мм	-0,045 мм
Исходная руда	10	28,49	19,08	52,43
	20	14,30	21,74	63,96
	30	3,47	19,17	77,36

На рисунке 31 представлены результаты исследования измельчаемости пробы руды в виде диаграммы. По оси "x" отложено время измельчения руды, по оси "y" – процентное содержание классов -0,071 и -0,045 мм.

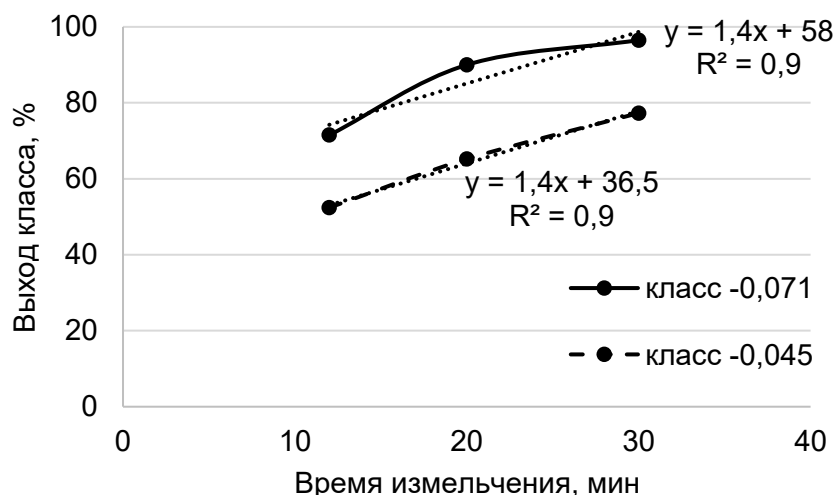


Рисунок 31 – Зависимость между продолжительностью измельчения руды и содержанием в ней классов -0,071мм (сплошная линия) и -0,045 мм (пунктирная линия)

По данным рисунка 31 для достижения крупности 85 % класса -0,071 мм, необходимой для проведения флотации, время измельчения составляет ~20 минут (таблица 11).

Таблица 11 – Ситовая характеристика измельченной руды

Класс, мм	+0,1	-0,1+0,071	-0,071+0,045	-0,045	итого
Выход, %	1,89	12,41	21,74	63,96	100,00

Схема проведения опытов по флотации золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения представлена на рисунке 32.

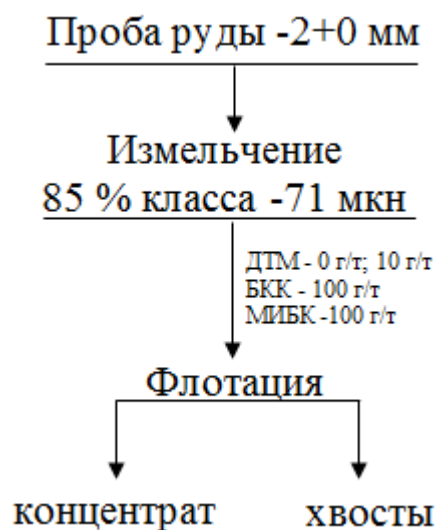


Рисунок 32 – Схема флотации пробы Олимпиадинской руды

Флотационные испытания ДТМ в качестве дополнительного реагента к БКК подтвердили высокую эффективность применения ДТМ (таблица 12) [75].

Таблица 12 – Технологические показатели флотации золотосодержащей руды Олимпиадинского месторождения

№ опыта	Реагенты	Продукты	Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
1	БКК	Концентрат	20,97	8,80	73,55
		Хвосты	79,03	0,84	26,45
		Исходное	100,0	2,51	100,0
2	БКК+ДТМ	Концентрат	7,13	28,35	82,85
		Хвосты	92,87	0,45	17,15
		Исходное	100,0	2,44	100,0

В эталонном опыте при применении БКК (100 г/т) получен концентрат с содержанием золота 8,8 г/т, с извлечением 73,5 %. 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 % (с 73,55 до 82,85 %), сокращая при этом выход концентрата в 3 раза (таблица 12).

4.3 Рудная флотация пробы золотосодержащей руды Уконинского месторождения

На золотосодержащей руде Уконинского месторождения проведены испытания ДТМ в качестве дополнительного реагента собирателя к БКК. Среднее содержание золота в исследуемой пробе 5,66 г/т. Для определения оптимальной степени помола, необходимой для раскрытия зерен ценных минералов, проведены исследования по подбору времени измельчения. Время измельчения составляло 10, 20, 30 минут. В таблице 13 приведено содержание различных классов крупности в измельченных пробах.

Таблица 13 – Гранулометрический состав продуктов измельчения

Руда	Время измельчения, мин	Содержание классов, %		
		+0,071 мм	-0,071+0,045 мм	-0,045 мм
Исходная руда	10	55,0	11,2	33,8
	20	30,1	16,7	53,2
	30	10,9	22,5	66,6

На рисунке 33 представлены результаты исследования измельчаемости пробы руды в виде диаграммы. По оси "x" отложено время измельчения руды, по оси "y" – процентное содержание классов -0,071 и -0,045 мм.

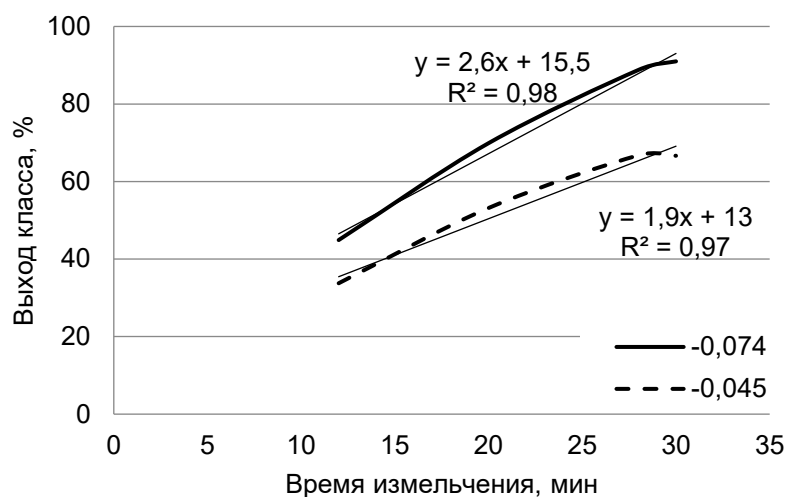


Рисунок 33 – Зависимость между продолжительностью измельчения руды и содержанием в ней классов -0,071мм (сплошная линия) и -0,045 мм (пунктирная линия).

По данным кривой зависимости (рисунок 33) время измельчения для достижения 80-90 % класса -0,071 мм составляет от 20 до 30 мин. Оптимальная крупность измельчения данной руды составляет 84 % класса -0,071 мм. В таблице 14 представлена ситовая характеристика руды после измельчения. При более тонком измельчении до 89 % класса -0,071 мм возрастают потери золота с хвостами флотации.

Таблица 14 – Ситовая характеристика измельченной руды

Класс, мм	+0,1	-0,1+0,071	-0,071+0,045	-0,045	итого
Выход, %	2,2	13,5	24,3	60,1	100,00

Схема флотации золотосодержащей руды Уконинского месторождения идентична схеме проведения опытов на руде Олимпиадинского месторождения (рисунок 32).

В базовом опыте расход БКК составлял 100 г/т (таблица 15). При применении в качестве собирателя БКК получен концентрат с содержанием 20,09 г/т и извлечением 96,91 %, выход составил 27,11 %. Применение ДТМ (расход 10

и 50 г/т) позволило получить концентрат более высокого качества (таблица 15). При введении ДТМ (10 г/т) извлечение золота в концентрат возросло до 97,29 % при одновременном повышении качества концентрата с 20,09 до 20,3 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 15 – Влияние расхода собирателей ДТМ и БКК на показатели флотации золотосодержащей руды Уконинского месторождения

№ п/п	Реагенты	Продукт	Выход, %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
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 10 г/т БКК 100 г/т МИБК 100 г/т	Концентрат	26,55	20,3	97,29
		Хвосты	73,45	0,20	2,71
		Исходная руда	100,00	5,54	100,00
3	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

4.4 Флотация пробы комплексной медно-молибден-порфировой золото-ренийсодержащей руды Находкинского рудного поля

Флотационные испытания реагента ДТМ проведены на медно-молибден-порфировой золото- ренийсодержащей руде Находкинского рудного поля. Среднее содержание золота в пробе составляет 0,63 г/т, рения 0,12 г/т, молибдена 0,0044 %, меди 0,54 %.

Для определения оптимальной степени помола, необходимой для раскрытия зерен ценных минералов, проведены исследования по подбору времени измельчения. Время измельчения составляло 10, 20, 30 минут. В таблице 16 приведено содержание различных классов крупности в измельченных пробах.

Таблица 16 – Гранулометрический состав продуктов измельчения

Руда	Время измельчения, мин	Содержание классов, %		
		+0,071 мм	-0,071+0,045 мм	-0,045 мм
Исходная руда	10	59,57	29,17	70,34
	20	44,79	10,58	44,53
	30	30,01	12,83	57,16

На рисунке 34 представлены результаты исследования измельчаемости пробы руды в виде диаграммы. По оси "x" отложено время измельчения руды, по оси "y" – процентное содержание классов -0,071 и -0,045 мм.

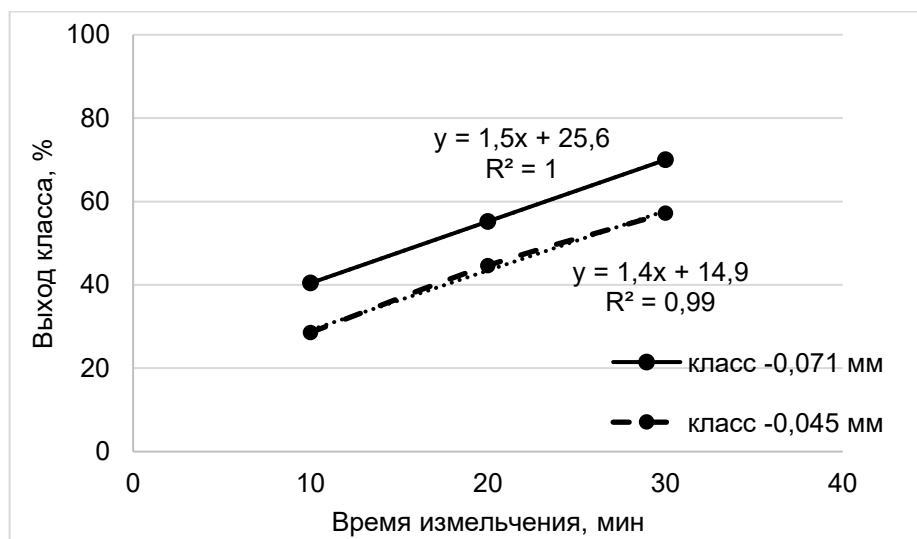


Рисунок 34 – Зависимость между продолжительностью измельчения руды и содержанием в ней классов -0,071 мм (сплошная линия) и -0,045 мм

Для достижения крупности 70 % класса -0,071 мм время измельчения составляет 30 минут. Ситовая характеристика руды после измельчения представлена в табл. 17.

Таблица 17 - Ситовая характеристика измельченной медно-молибден-порфировой руды Находкинского рудного поля

Класс, мм	+0,1	-0,1+0,071	-0,071+0,045	-0,045	итого
Выход, %	7,52	19,75	12,83	57,16	100,00

Схема флотации медно-молибден-порфировой золото- ренийсодержащей руды Находкинского рудного поля представлена на рисунке 35.

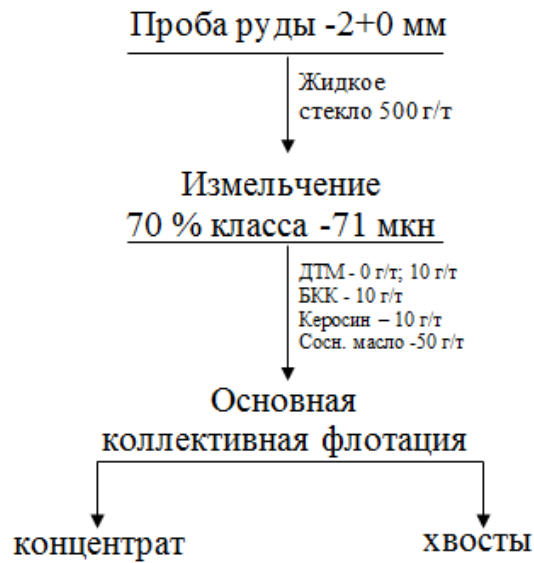


Рисунок 35 – Схема флотации руды Находкинского рудного поля

Проведена оценка влияния ДТМ в качестве дополнительного реагента собирателя к БКК и керосину в коллективной медно-молибденовой флотации на извлечение Re, Au, Mo и Cu. Результаты представлены в таблице 18 и на рисунке 36.

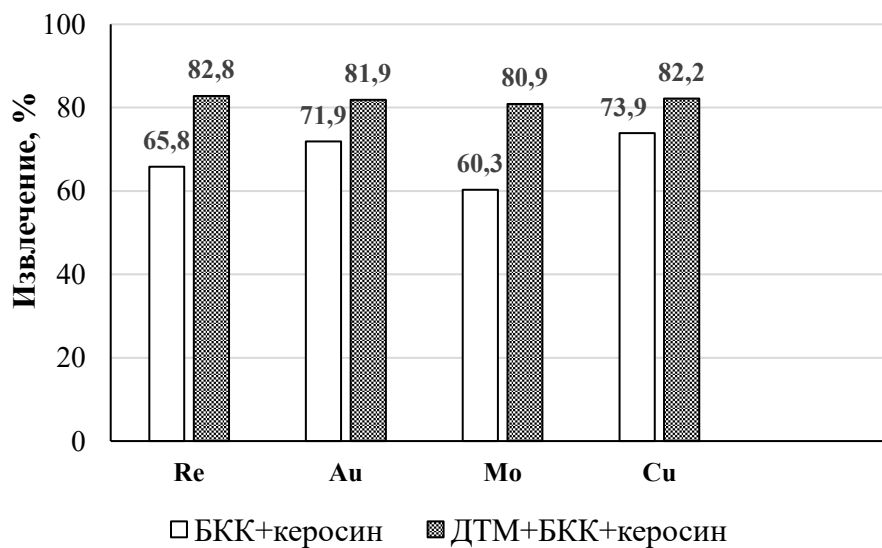


Рисунок 36 – Гистограмма зависимости извлечения Re, Au, Mo и Cu при флотации медно-молибден-порфировой руды от реагентного режима

Таблица 18 – Результаты флотации медно-порфировой руды Находкинского рудного поля

Реагент	Продукт	Выход, %	Содержание				Извлечение, %			
			%		г/т		Cu	Mo	Au	Re
			Cu	Mo	Au	Re				
БКК 10 г/т,	Концентрат	7,76	5,15	0,0343	5,48	1,077	73,96	60,28	71,91	65,83
	Хвосты	92,24	0,15	0,0019	0,18	0,047	26,04	39,72	28,09	34,17
Керосин 10 г/т	Исходная руда	100,00	0,54	0,0044	0,59	0,127	100,00	100,00	100,00	100,00
ДТМ 10 г/т	Концентрат	10,10	4,56	0,0377	4,83	1,073	82,20	80,89	81,88	82,82
	Хвосты	89,90	0,11	0,001	0,12	0,025	17,80	19,11	18,12	17,18
БКК 10 г/т, Керосин 10 г/т	Исходная руда	100,00	0,56	0,0047	0,60	0,131	100,00	100,00	100,00	100,00

Результаты флотации, представленные на гистограмме (рисунок 36) и в таблице 18 показали, что применение ДТМ (10 г/т) в качестве дополнительного реагента к БКК и керосину позволило увеличить извлечение основных целевых металлов в концентрат коллективной флотации. Так, извлечение рения повысилось с 65,83 % до 82,82 % при содержании рения в концентрате 1,077 г/т и 1,073 г/т соответственно, золота с 71,91 до 81,88 %, молибдена с 60,28 до 80,89 и меди с 73,96 до 82,20 %. 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.

Выводы по главе 4

1. Флотационными исследованиями на минералах установлено, что применение реагента 1-фенил-2,3 –диметил-пиразолон – 5 тион совместно с бутиловым ксантогенатом способствует повышению извлечения золотосодержащих минералов пирита и арсенопирита в концентрат по сравнению с использованием одного БКК на 8 % и 20 % соответственно.

2. Мономинеральная флотация молибденита показала, что при совместном применении реагента ДТМ с БКК и керосином извлечение минерала повышается на 4,1 %.

3. Флотационные испытания реагента ДТМ на золотосодержащей руде месторождений Олимпиадинское и Уконинское показали эффективность его применения: извлечение золота при флотации руды Олимпиадинского месторождения повышается на 9,3 %, руды Уконинского месторождения на 0,48 %. При флотации медно-молибден-порфировой золото- ренийсодержащей руды Находкинского рудного поля в присутствии реагента ДТМ извлечение золота и рения в концентрат возрастает на 9,97 % и 16,99 % соответственно. Кроме этого, повышается извлечение молибдена на 20,61 %, меди на 8,24 % и снижаются потери рения в 2 раза, золота в 1,5 раза, молибдена в 2 раза и меди в 1,5 раза с хвостами флотации.

Глава 5. Оценка экономической эффективности применения нового реагентного режима

Экономическая эффективность применения нового реагентного режима флотации с дитиопирилметаном рассчитывалась при условной производительности обогатительной фабрики 10 млн. т руды/год.

Для расчета экономической эффективности обогащения Олимпиадинской руды в таблице 19 приведены технологические показатели.

Таблица 19 – Исходные данные для расчета экономической эффективности обогащения руды Олимпиадинского месторождения

Показатели	Значение
Содержание в исходной руде, г/т	2,5
Извлечение по базовой схеме с БКК, %	73,55
Извлечение по новой схеме с ДТМ, %	82,85

1. Количество металла, находящегося в руде, рассчитывается по формуле (4):

$$Q_{\text{мет}} = Q \cdot \alpha_{\text{мет}}, \text{ Т/ГОД} \quad (4)$$

где Q – производительность фабрики, т/год;

$\alpha_{\text{мет}}$ – содержание металла в исходной руде, г/т.

2. Количество извлеченного металла рассчитывается по формуле (5):

$$Q_{\text{баз/нов}} = \frac{Q_{\text{мет}} \cdot \varepsilon_{\text{мет}}}{100}, \text{ Т/ГОД} \quad (5)$$

где $Q_{\text{мет}}$ – количество металла, содержащегося в руде, т/год;

$\varepsilon_{\text{мет}}$ – извлечение металла в концентрат, %.

Для дальнейшего расчета, количество металла для золота пересчитан в тройскую унцию, учитывая, что 1 тройская унция (ozt) = 31,1035 грамм.

3. Прирост дополнительного извлеченного металла от использования нового реагентного режима рассчитывается по формуле (6):

$$\Delta Q = Q_{\text{нов}} - Q_{\text{баз}}, \text{ Т/ГОД} \quad (6)$$

где $Q_{\text{нов}}$ – количество извлеченного металла по новому режиму, т/год;

$Q_{\text{баз}}$ – количество извлеченного металла по базовому режиму, т/год.

4. Годовая выручка рассчитывается по формуле (7):

$$V_{\text{нов/баз}} = Q_{\text{нов/баз}} \cdot C_{\text{мет}}, \text{ долл}, \quad (7)$$

где $Q_{\text{нов/баз}}$ – количество извлеченного металла по новому (базовому) режиму, т/год;

$C_{\text{мет}}$ – цена металла, долл/тройскую унцию

5. Прирост выручки от реализации золота при использовании нового реагентного режима рассчитывается по формуле (8) и составляет:

$$\Delta V = V_{\text{нов}} - V_{\text{баз}} \quad (8)$$

6. Необходимое количество реагента ДТМ рассчитывается по формуле (9) и составляет:

$$N = Q \cdot P = \frac{10000000 \cdot 10}{1000000} = 100 \text{ т/год} \quad (9)$$

где Q – производительность фабрики, т/год;

P – расход реагента, г/т.

7. Затраты на новый реагент (ДТМ) рассчитывается по формуле (10) и составляет:

$$Z = N \cdot C_{\text{реаг}} = 100 \text{ т/год} \cdot 17000000 \text{ руб} = 1,7 \text{ трлн. руб.} \quad (10)$$

где N – годовое количество реагента, т/год;

$C_{\text{реаг}}$ – средняя цена реагента, руб/т.

8. Предполагаемый экономический эффект от внедрения нового реагентного режима рассчитывается по формуле (11) и составляет:

$$\Delta = \Delta V - Z = 9,6 - 1,7 = 7,9 \text{ трлн. руб} \quad (11)$$

где ΔV – прирост выручки от реализации дополнительно извлеченных металлов при использовании нового реагентного режима;

Z – затраты на новый реагент, руб.

Цены на золото взяты по данным LME и Comex по состоянию на 22.05.2022 г.

Результаты расчетов по базовому и новому реагентным режимам приведены в таблице 20.

Таблица 20 – Основные показатели экономической эффективности обогащения руды Олимпиадинского месторождения

Показатели	Значение
Количество извлекаемого золота при флотации ксантогенатом, ozt/год	591171,4
Количество извлекаемого золота при флотации ксантогенатом и ДТМ, ozt/год	665921,8
Приращение золота при флотации с ДТМ по сравнению с одним БКК, ozt/год	74750,4
Цена XAU, руб	128426,28
Прирост валовой прибыли предприятия (ΔВ) при применении ДТМ без учета дополнительных затрат на реагент, трлн.руб/год	9,6
Затраты на ДТМ, тыс.руб/год	1,7
Прирост валовой прибыли предприятия от применения ДТМ с учетом дополнительных затрат на реагент, трлн. руб./год	7,9

Ожидаемый экономический эффект при переработке 10 млн.т/год Олимпиадинской руды с использованием нового реагентного режима с ДТМ составляет 7,9 трлн. руб.

Для медно-молибден-порфириновой руды Находкинского рудного поля расчет экономического эффекта произведен с учетом прироста золота, рения, молибдена и меди при применении ДТМ в качестве дополнительного реагента. При расчете количество золота было пересчитано из тонн в тройскую унцию результаты представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Основные показатели экономической оценки при флотации медно-молибденовой руды Находкинского рудного поля.

Показатели	Au	Re	Mo	Cu
$\alpha_{\text{мет}}$, Г/Т	0,59	0,127	45	5500
Количество извлекаемого металла при флотации ксантогенатом	136406 ozt/год	836,0 кг/год	271,3 т/год	40678 т/год
Количество извлекаемого металла при флотации ксантогенатом и ДТМ	155318 ozt/год	1051,8 кг/год	364,0 т/год	45210 т/год
Приращение металла при флотации с ДТМ по сравнению с одним БКК	18912 ozt/год	215,8 кг/год	92,7 т/год	4532 т/год
Цена	128426,28 руб/ ozt	221100 руб/кг	2991702 руб/т	663979,4 руб/т
ΔB , трлн. руб	2,43	0,05	0,28	3,01
Затраты на ДТМ, трлн.руб	1,7			
Прирост прибыли с учетом затрат на реагент, трлн. руб.	4,07			

Ожидаемый экономический эффект при переработке 10 млн.т/год медно-молибде-порфиновой руды Находкинского рудного поля с использованием нового реагентного режима с ДТМ составляет: по золоту 2,43 трлн. руб., по рению 0,05 трлн. руб., по молибдену 0,28 трлн. руб. и меди 3,01 трлн. руб. Оующий прирост прибыли составляет 4,07 трлн. 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 обосновать эффективные реагентные режимы, обеспечивающие повышение технологических и технико-экономических показателей флотационного передела (цикла флотации), имеющая важное значение при обогащении 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:

– методами электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа установлена адсорбция дитиопирилметана с золотом на поверхности пирита и арсенопирита;

– УФ-спектроскопией доказана селективность ДТМ, адсорбция реагента на поверхности пирита и арсенопирита с нанесенным золотом превышает адсорбцию ДТМ на поверхности природных минералов в несколько раз;

– методом УФ-спектроскопии, установлена способность реагента ДТМ к комплексообразованию с золотом, подтвержденная максимумом поглощения в области 364-370 нм, и рением с пиком поглощения в области 240 нм в водном растворе;

2. Методом мономинеральной флотации подтверждена селективность действия дитиопирилметана по отношению к золото- и ренийсодержащим 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 с БКК и керосином разница в выходе

составляет 4,1 % по сравнению с применением в качестве собирателей БКК и керосина.

3. На золотосодержащих рудах Олимпиадинского и Уконинского месторождений и комплексной медно-молибденовой золото- и ренийсодержащей руде апробован реагентный режим с применением ДТМ в качестве селективного дополнительного собирателя. При флотации руды Олимпиадинского месторождения применение ДТМ совместно с БКК позволило повысить извлечение золота в концентрат на 9,97 %, улучшив при этом качество концентрата с 8,8 г/т до 28,35 г/т Au и сократив выход концентрата в 3 раза. На руде Уконинского месторождения извлечение золота в концентрат повысилось на 0,48 % при введении ДТМ в качестве дополнительного собирателя к БКК. Флотационные исследования медно-молибденовой золото- и ренийсодержащей руды Находкинского рудного поля показали эффективность применения ДТМ совместно с БКК и керосином. При незначительном увеличении выхода коллективного концентрата на 2,3 % извлечение рения повысилось на 16,99 %, золота на 9,97 %, молибдена на 20,61 % и меди на 8,24 %. При этом потери рения с хвостами коллективной флотации снизились в 2 раза, золота в 1,5 раза, молибдена в 2 раза и меди в 1,5 раза.

4. Ожидаемый экономический эффект от применения нового реагентного режима с ДТМ при условной производительности обогатительной фабрики 10 млн.т руды/год для руды Олимпиадинского месторождения составит 7,9 трлн. руб., для медно-молибденовой золото- и ренийсодержащей руды Находкинского рудного поля – 4,07 трлн. руб.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов: учеб. пособие для вузов, в 2-х кн. – М.: Изд-во МГГУ, 2005.- 575 с.
2. Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения: учебник для вузов. Издательство «Горная книга», 2008. - 710 с.
3. Абрамов А.А. Флотация Реагенты собиратели Том 7 М.: Горная книга 2012 С. 361-368.
4. Акимов В.К. Ефремова Л.В., Рудзит Г.П. Взаимодействие мышьяка с некоторыми производными пиразолона // Журнал аналитической химии –1978.– Т.33.–№5.–С.934-937.
5. Акимов В.К., Зайцев Б.Е., Емельянова И.А., Клиот Л.Я., Бусев А.И. Комплексные соединения тиопирина с платиной и рением // Журнал неорганической химии.–1976.–Т.21.–№12.–С.3288-3296.
6. Аксенов С.А. Основные результаты геологоразведочных работ на твердые полезные ископаемые в 2020 г. И задачи на 2021 г. // Отечественная геология. – 2021.–№ 1.–С. 19-24.
7. Золотодобыча Месторождение золото (проект) Токкинское [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://zolotodb.ru/article/12499>.
8. Алгебраистова Н.К. Технология обогащения руд цветных металлов [Электронный ресурс]: конспект лекций / Н.К. Алгебраистова, А.А. Кондратьева. – Красноярск: ИПКСФУ, 2009.
9. Алгебраистова Н.К., Маркова А.С., Прокопьев И.В., Колотушкин Д.М. Возможные способы доизвлечения металлов из хвостов флотации медно-молибденовых руд // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: техника и технологии. 2016– Т.9. – №5. – С. 724-7301.
10. Алешин Д. С., Халезов Б. Д., Крашенинин А. Г. Сырьевая база молибдена // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. – 2019. – № 7. – С. 113-121.

11. Бабко, А.К. Тананайко М.М. Тройные комплексы в системе: органическое основание –металл – роданид // Украинский химический журнал. – 1958. – Т. 24. – № 4. – С. 499 – 505.
12. Бобракова А.А. Повышение комплексности переработки молибденсодержащих руд за счет получения сопутствующих концентратов алюмосиликатного состава. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата наук. Санкт-Петербург, 2015.
13. Богданов О.С., Максимов И.И., Поднек А.К., Янис Н.А. Теория и технология флотации руд. // М., Недра - 1990. - С. 310-312.
14. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. Особенности использования композиций собирателей в технологии селективной флотации пиритных руд цветных металлов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – № 8. – С. 168-171.
15. Бочаров В.А., Игнаткина В.А. Технология обогащения золотосодержащих руд и россыпей Часть 1 М: Учеба – 2003.- 108 с.
16. Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Каюмов А.А. Методы извлечения золота при обогащении упорных золотосодержащих колчеданных медно-цинковых руд. Часть 1. Анализ практики и выбор направлений селективного выделения минеральных фаз золота из колчеданных медно-цинковых руд // Цветные металлы. – 2017. – № 4. – С. 11-16.
17. Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Каюмов А.А. Методы извлечения золота при обогащении упорных золотосодержащих колчеданных медно-цинковых руд. Часть 2. Технологические особенности выделения ассоциаций золота из колчеданных медно-цинковых руд // Цветные металлы. – 2017. – № 5. – С. 13-20.
18. Бочаров В.А., Игнаткина В.А., Лапшина Г.А., Хачатрян Л.С. Особенности извлечения золота из золотосодержащих сульфидных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень– 2004. – № 12. – С. 297-302.
19. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. – М.: Наука, 1973.- 264с.
20. Ватолин Н.А., Халезов Б.Д., Харин Е.И., Зеленин Е.А. Краткий обзор способов переработки молибденовых концентратов и поиск экологически чистой

технологии // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. – № 12. – С. 170-175.

21. 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.

22. Гетман В.В., Каркешкина А.Ю., Иванова Т.А. Целесообразность использования водорастворимых полимеров в качестве новых флотационных реагентов. Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке: материалы Международного совещания (Плаксинские чтения – 2019). Иркутск С. 156-159.

23. Гибшер Н.А., Томиленко А.А., Сазонов А.М., Бульбак Т.А. и др. Олимпиадинское золоторудное месторождение (Енисейский кряж): температура, давление, состав рудообразующих флюидов, $\delta^{34}\text{S}$ сульфидов, $^3\text{He}/^4\text{He}$ флюидов, Ar-Ar возраст и продолжительность формирования // Геология и геофизика– 2019. – том 60. –№ 9. – С. 1310-1329.

24. Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А. и др. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. – М.: Наука, - 1965. 317 с.

25. Гордиенко И.В. Ресурсы стратегического минерального сырья Республики Бурятия: состояние и перспективы развития // Науки о земле и недропользование. – 2020. –Т. 43.– № 1. – С. 8-45.

26. Группа компаний золотой актив [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://gcga.ru/about/place/mestorozhdenie-ukonik/>

27. Гурман М.А., Полтарецкая А.Е. Технологические исследования первичных медно-порфириновых руд Малмыжского месторождения // Проблемы недропользования. 2019– № 2 –С. 94-100.

28. Дегтев М.И. Попова О.Н. Экстракция ионов металлов диантипирилметаном и его аналогами: монография Перм. гос. ун-т, – 2012. – С. 237.

29. Десяткин А.С. Современные тенденции и проблемы освоения медно-порфировых месторождений Российской Федерации / А.С. Десяткин, Л.Г. Гайсина // Экологический вестник России. - 2018. - № 4. - С. 42 - 46.
30. Долгорев А.В. Производные дитиопирилметана обладающие комплексообразующей способностью к благородным и цветным металлам. Патент на изобретение 515747. Опубликовано 30.05.1978 г Бюллетень № 20.
31. Долгарев А.В., Борцова О.П., Муштакова С.П., Лисенко Н.Ф. Способ определения золота. Патент на изобретение SU 1150532 А 1985. Опубликовано 15.04.85 Бюллетень № 14.
32. Долгорев А.В. Зенчурина И.Д. Способ спектрофотометрического определения молибдена. Патент на изобретение SU789395 А1. Опубликовано 23.12.1980 Бюллетень № 47.
33. Долгорев А.В., Лысак Я.Г. Дитиопирилметан и его аналоги как аналитические реагенты. Использование комплексообразование дитиопирилметана с золотом, висмутом, молибденом. // Журнал неорганическая химия. – 1979. – том 29. – № 9. – С. 1766-1770.
34. Долгорев А.В., Лысак Я.Г., Зибарова Ю.Ф., Лукоянов А.П. Дитиопирилметан и его аналоги как аналитические реагенты. Синтез и свойства. // Журнал аналитической химии –1980. –т.35. –№5. –С.854–861.
35. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., ХакиMBOLАТОВА К.Х., Карманова А.С., Никитина А.И. Сорбция перренат-ионов новым макропористым анионитом //Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. –2015.– № 2-1.– С. 54-57.
36. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И.-2-е издание., испр. и доп. – М.:Наука,- 1976, 392 с.
37. Зимбовский И.Г. Физико-химическое обоснование нового реагента собирателя класса пиразола при флотационном разделении сульфидов медно-цинковых руд. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 2013 г.
38. Золотодобыча Месторождение золото (проект) Токкинское [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://zolotodb.ru/article/12499>.

39. Иванов М.Г., Нечаев А.В. Свойства металлов Учебное электронное текстовое издание Екатеринбург, 2014.
40. Иванова Т.А., Зимбовский И.Г., Гетман В.В. Взаимодействие диантипирилметана с сульфидными минералами и касситеритом, входящими в состав труднообогатимых оловянных руд // 50 лет Российской научной школе комплексного освоения недр Земли: материалы Международной научно-практической конференции. – М: ИПКОН РАН (2017 г.)
41. 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.
42. Иванова Т.А., Рязанцева М.В., Гетман В.В. Изучение сорбции диантипирилметана на сульфидных минералах и касситерите в присутствии модификаторов методами ИК- и УФ-спектроскопии // Новые классы флотационных реагентов и современные методы оценки их адсорбции на микро- и наночастицах минералов: материалы международного симпозиума (Плаксинские чтения – 2018) ООО «Издательство «Спутник+»– 2018. –С. 8–12.
43. 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. 2019 Екатеринбург С. 144-147.
44. Иванова Т.А., Рязанцева М.В., Зимбовский И.Г. Влияние модификаторов на адсорбционную активность диантипирилметана при флотации сульфидных минералов и касситерита // Цветные металлы. – 2018. – № 9. – С. 12-18.
45. Иванова Т. А., Чантурия В. А., Зимбовский И. Г. Новые способы экспериментальной оценки селективности реагентов-собирателей для флотации золота и платины из тонковкрапленных руд благородных металлов // Обогащение руд. – 2013. – № 5. – С. 127-137.
46. Иванова Т. А., Чантурия В. А., Зимбовский И. Г., Гетман В. В. Исследование механизма взаимодействия комплексообразующего реагента диантипирилметана

с сульфидными минералами и касситеритом, входящими в состав труднообогатимых оловянных сульфидных руд // Цветные металлы. –2017. –№ 10. – С. 8–13.

47. Игнаткина В.А. Селективные реагентные режимы флотации сульфидов цветных и благородных металлов из упорных сульфидных руд // Цветные металлы. –2016. – № 1. – С. 27-33.

48. Игнаткина В.А., Бочаров В.А. и др. Исследование селективности действия сочетания ксантогената и дитиофосфата с тионокарбаматом // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. - 2010. -№ 3. - С. 105-114.

49. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Хачатрян Л.С., Баатархуу Ж. Флотация порфириновых медно-молибденовых руд с использованием различных собирателей и вспенивателей // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2007. –№ 7. – С. 321-329.

50. Канарский А.В., Адамов Э.В., Крылова Л.Н. Флотационное обогащение сульфидной сурьмяно-мышьяковой золотосодержащей руды // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2012 –№ 2. – С.12-17.

51. 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.

52. 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.

53. 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. Карнаухов, С.Н. Плясовица С.С., Вилкова Н.В. Технология переработки молибденсодержащих руд // Цветные металлы. – 2011. – №8/9. – С. 55-61.

54. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. СП «Наука» РАН, 1999, С. 68.

55. Каткова О.В. Синтез и физико-химическое исследование комплексов изотиоцианатов некоторых 3d-элементов с амидопирином. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Кемерово, 2005.

56. Комогорцев Б.В., Вареничев А.А. Технологии и оборудование флотационного обогащения золотосодержащих сульфидных руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. –2016– № 10– С. 222-235.

57. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3-х книгах. Книга III: Учебник для вузов // Под ред. С.С. Коровина. – М.: МИСИС, 2003. – 440 с.

58. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // Успехи физических наук. –1965. –Т.85. – № 2. –С.365-380.

59. Кривцов А.И и др. Медно-порфировые месторождения мира // М., Недр. – 1986. – С. 115–118.

60. Крылова Г.С. Новые технологии извлечения золота из минерального сырья благородных металлов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006 – № 10. – С. 381-383.

61. Кулешов В.В. отв. редактор Минерально-сырьевой сектор Азиатской России: как обеспечить социально-экономическую отдачу Новосибирск: ИЭОПП СО РАН, 2015. С. 173.

62. Кульберг Л.М. Органические реактивы в аналитической химии. – М.: Госхимиздат, 1950. 262 С.

63. Левин В. Л., Степанец В. Г., ЛиЗ Е. С., Бекенова Г. К., Хакимжанов М. С. Находка сульфидов рения в медноколчеданных рудах проявления Майке (Улытау,

Центральный Казахстан) // Записки российского минералогического общества – 2020. – Ч. CXLIX. – № 5. – С. 82–98.

64. Лесков М.И. Золотодобывающая промышленность России: текущее состояние и перспективы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://igeotech.ru/wp-content/uploads/2021/04/2021-04-20-prezentacziya-ml_zit-2021-final.pdf

65. Лотина А.А. Золото-висмут-теллуровая минерализация в коренных источниках и россыпях месторождения болотистого (Хабаровский край) Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. Владивосток, 2011.

66. Максимов И.И. Разработка экономичных способов разделения коллективного медно-молибденово-пиритного концентрата, получаемого на Монголо-Российском предприятии Эрдэнэт // Горный журнал. - 1997. - № 4. -С. 32-34.

67. Максимюк И.Е., Куликова И.М. Форма нахождения рения в молибдените из месторождений различных генетических типов // Записки российского минералогического общества. –2013. –Т. 142.– № 2. – С. 94-106.

68. Матвеева Т.Н. Повышение эффективности флотационного извлечения золотосодержащих сульфидов из труднообогатимых руд на основе изучения примесного состава // Цветные металлы. – 2011. – №12. – С.26-31.

69. Матвеева Т.Н. Современное состояние и перспективы расширения ассортимента флотационных реагентов для извлечения благородных металлов из упорного минерального сырья // Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья: материалы Международной конференции (Плаксинские чтения – 2020), ФИЦ КНЦ РАН, 2020 С. 14-16.

70. Матвеева Т.Н. Флотационные реагенты для извлечения тонковкрапленного золота из труднообогатимых руд и техногенных продуктов // Устойчивое развитие горных территорий. – 2021. – №2. – С. 201-207.

71. Матвеева Т.Н., Гетман В.В. и Каркешкина А.Ю. Изучение сорбционной и флотационной активности минералов медно-молибденовых руд с использованием композитного реагента // Проблемы комплексной и экологической безопасной переработки природного и техногенного минерального сырья: материалы Международной конференции (Плаксинские чтения – 2021), Владикавказ Издательство СКГМИ (ГТУ) С. 251-254.
- 72 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.
73. Матвеева Т.Н., Гетман В.В., Каркешкина А.Ю. Исследование применения поливинилкапролактама в реагентном режиме флотации золота // Цветные металлы. –2021. –№11. –С. 15-20.
74. 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.
75. 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.
76. Матвеева Т.Н., Гетман В.В., Рязанцева М.В., Каркешкина А.Ю., Ланцова Л.Б. Обогащение упорных оловянных руд с применением новых реагентов для извлечения цветных и благородных металлов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2019. – № 5. – С. 150–157.
77. Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Иванова Т. А., Чантурия В. А. Физико-химическое воздействие модифицированного диэтилдитиокарбамата на поверхность золотосодержащих сульфидов при флотации руд благородных металлов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2013. – № 5. – С. 147 – 156.

78. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б. Разработка метода селективной флотации сульфидов сурьмы и мышьяка при обогащении комплексных золотосодержащих руд // Цветные металлы. – 2019. – № 4. – С. 6–12.
79. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б. Экспериментальное обоснование собирателей класса циклических и алифатических дитиокарбаматов для извлечения золотоносных сульфидов из комплексных // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2021. – №1. – С.137-145.
80. Матвеева Т.Н., Иванова Т.А., Гетман В.В., Громова Н.К. Новые флотационные реагенты для извлечения микро- и наночастиц благородных металлов из упорных руд // Горный журнал. – 2017. – № 11. – С. 89–93.
81. Матвеева Т.Н., Ланцова Л.Б. Испытания реагентных режимов флотации золотосодержащей руды с применением модифицированного диэтилдитиокарбамата и тиоэфира дитиокарбаминовой кислоты // Цветные металлы. – 2014. – № 11. – С. 16–21.
82. Матвеева Т.Н., Недосекина Т.В., Иванова Т.А. Теоретические аспекты селективной флотации золотосодержащих сульфидов // Горный журнал – 2005. – № 4. – С. 56–59.
83. 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.
84. Матвеева Т. Н., Чантурия В. А., Громова Н. К., Гетман В. В., Каркешкина А.Ю. Экспериментальное обоснование механизма модифицирования поверхности касситерита устойчивыми комплексами “металл – адсорбент” в результате селективного взаимодействия с реагентами ИМ-50 и ЖКТМ // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2019. – № 2. – С. 131 – 138.
85. Матвеева Т. Н., Чантурия В.А., Громова Н. К., Ланцова Л. Б. Новые композиции реагентов для извлечения тонкого золота из отходов обогащения // Горный журнал. – 2019. – №12. – С. 48-51.

86. Матушкина А.Н. Разработка и испытание процессов подготовки и обогащения продуктов, содержащих тонкодисперсное золото. Диссертация на соискание степени кандидата технических наук. Екатеринбург, 2016.
87. Мельникова С.И. Исследование гравитационно-флотационной технологии извлечения золота из сульфидных руд // Записки горного института. – 2003 – том 155 часть 2. – С. 163-168.
88. Муханова А. А. Совершенствование технологии переработки полиметаллических и медно-молибденовых руд с применением модифицированных флотореагентов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Бишкек, 2021.
89. Мязин В.П., Литвинцева В.И. Изыскание новых селективных реагентов для повышения эффективности флотации свинцово-цинковых руд Ново-Широкинского месторождения // Вестник Забайкальского Государственного Университета –2017. – том 23. – № 2. – С. 4-15.
90. Нарбекова С.Б., Тусупбаев Н.К., Турысбеков Д.К., Семушкина Л.В., Калдыбаева Ж.А., Мухамедилова А.М. Композиционные реагенты для флотационного обогащения сульфидных руд. Инновационные технологии обогащения минерального и техногенного сырья: материалы научно-технической конференции, проводимой в рамках VII Уральского горнопромышленного форума. 2017 Екатеринбург.
91. Неваева Л.М. Анализ реагентных режимов флотации медно-молибденовых руд за рубежом // Бюлл. Цветная металлургия. - 1981. - № 2 -С. 18-21. 38.
92. Неваева Л.М. Реагентные режимы флотации медных, медно-молибденовых и медно-цинковых руд за рубежом // Цветные металлы. -1982.-№3.-С. 112-116.
93. Недосекина Т.В., Гапчич А.О. Традиционные и новые реагенты для флотации золотосодержащих руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2013 –№ 2. –С. 103-108.
94. Нелидова Г.А. Извлечение рения из растворов методом «ионной» флотации Тезисы I всесоюзной конференции молодых специалистов по проблемам обогащения и окускования полезных ископаемых Л. – 1974. – С. 57-58.

95. Нелидова Г.А. Разработка и внедрение технологии извлечения рения при флотации медных руд Джебказгана. Автореферат дисс. на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 1983.
96. Николаева Ю. Н., Бакшеева И. А., Прокофьев В. Ю. др. Au–Ag минерализация порфирово-эпитермальных систем Баимской зоны (Западная Чукотка, Россия) // Геология рудных месторождений. – 2016. – том 58. – № 4. – С. 319–345.
97. Осипова Е.А. Водорастворимые комплексообразующие полимеры // Соросовский общенациональный журнал – 1999. – №8. – С.40-47.
98. Полькин С.И. Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов – М.: Недра 1987.– С. 365-367, 428.
99. Полькин С.И., Адамов Э.В. Обогащение руд цветных металлов – М.:Недра, 1983. - С. 170.
100. Полякова Т. Н., Пилицын А. Г., Кременецкий А. А. Фазовые формы золота в системе коренной источник – вторичный ореол при формировании аномальных геохимических полей // Вестник ВГУ. серия: Геология. –2018.– № 1.– С. 77-91.
101. Попов Г.Г., Попов Б.Г., Мизирик Д.Г. Кедровское золоторудное поле (геологическое строение и рудоносность) // Региональная геология и металлогения. – 2017.– № 69.– С. 80-87.
102. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера. – 2007.С. 376.
103. Пунцукова Б.Т., Игнаткина В.А, Бочаров В.А., Хачатрян Л.С Разработка селективного реагентного схемного режима флотации медно-цинково-пиритной руды с применением модифицированных дитиофосфатов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2012. – № 1. – С. 133-145.
104. Рид С.Дж.Б. Электронный зондовый микроанализ и расторовая электронная микроскопия в геологии – М.:Техносфера-2008, 232 С.
105. Рябой В. И. Производство и использование флотационных реагентов в России // Горный журнал. – 2011. - № 2. – С. 49-53.
106. Семешкин С.С., Нелидова Г.А., Митрофанов С.И. Флотация рения из растворов // Цветные металлы –1974. – № 3. – С. 80-83.

107. Соложенкин П.М., Нелидова Г.А., Копиця Н.И. Взаимодействие сочетаний реагентов с поверхностью дисульфида рения. Доклады АН Тадж.ССР –1982– т.25 –№ 1– С.27-31.
108. Сорокин М.М. Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации: Учебное пособие. Издательство «МИСИС», 2011. 411 с.
109. Тананайко, М.М. Сравнительная характеристика диантипирилметан роданидных комплексов некоторых металлов // Журнал неорганической химии. – 1967. – Т. 12. – № 10. – С. 2687 – 2694.
110. Тусупбаев Н.К., Турысбеков Д.К., Семушкина Л.В., Нарбекова С.М. Переработка золотосодержащих хвостов гравитации с применением композиционных реагентов // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья (Плаксинские чтения – 2017): материалы Международной научной конференции. – Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2017. – С.154– 156.
111. Умарова И.К., Ибрагимов Ж.М.У., Холматова С.У.К., Махмарежабов Д. Б. Разработка эффективной схемы обогащения медно-молибденовых руд с применением новых реагентов-собирателей // Инженерные решения. –2020. – № 10. –С. 4-9.
112. Феджук В.Я., Лукин В.А. Месторождение Уконик [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.geokniga.org/bookfiles/geokniga-mestorozhdenie-ukonik.pdf>
113. Харин Е.И. Исследование и разработка технологии извлечения рения из молибденовых концентратов Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Екатеринбург, 2013.
114. Херсонский М.И., Десятов А.М., Гэзэгт Ш., Баатархуу Ж., Дэлгэр Р., Туяа Ц. Разработка реагентного режима коллективной флотации медно-молибденовых руд месторождения // Сборник тезисов «IX Конгресс обогатителей стран СНГ». – 2013. –Т.1. –С.624-630.

115. Херсонский М.И., Десятов А.М., Дэлгэр Р. Разработка эффективных реагентных режимов флотации медно-молибденовых пиритсодержащих руд с применением композиций различных собирателей // Сб. научных трудов ФГУП «Институт «Гинцветмет». - 2008. - С. 83 -94.
116. Чантурия В.А. Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья сложного вещественного состава// Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья: материалы Международной конференции (Плаксинские чтения – 2020), ФИЦ КНЦ РАН, 2020 С.3-4.
117. Чантурия Е. Л., Иванова Т. А., Зимбовский И. Г. О повышении селективности флотации сульфидов колчеданных руд // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2013. – № 1. – С. 146-152.
118. Чантурия В.А., Иванова Т.А., Зимбовский И.Г., Бондарев А.А., Комаровский В.Л. Влияние условий подготовки комплексообразующих реагентов класса дитиразинов на результаты флотации золотосодержащих минералов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2014. – №6. – С. 134-143.
119. Чантурия В. А., Иванова Т. А., Копорулина Е. В. Методика оценки эффективности взаимодействия флотационных реагентов с золотосодержащим пиритом // Цветные металлы. – 2010. – № 8. – С. 81-89.
120. Чантурия В. А., Иванова Т. А., Матвеева Т. Н., Недосекина Т. В. Исследование флотационной активности новых собирателей для флотации золотосодержащих руд сульфидных минералов // Новые технологии в науке о земле и горном деле. Материалы научно-практической конференции. – Нальчик. – 2011. – С. 94–99.
121. Чантурия В. А., Иванова Т. А., Чантурия Е. Л., Зимбовский И. Г. О механизме селективного действия 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопипразолона-5 в процессе флотационного разделения сфалерита и пирита // Цветные металлы. – 2013. – № 1. – С. 25–29.

122. Чантурия В.А., Козлов А.П. Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья // Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья: материалы Международной конференции (Плаксинские чтения – 2017) – Красноярск, Сиб. федер. ун-т, 2017 С. 3-6.
123. Чантурия В.А., Козлов А.П., Матвеева Т.Н., Лавриненко А.А. Инновационные технологии и процессы извлечения ценных компонентов из нетрадиционного, труднообогатимого и техногенного минерального сырья // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2012. - № 5. – С. 144-156.
124. Чантурия В.А., Матвеева Т.Н., Гетман В.В., Каркешкина А.Ю., Громова Н.К. Способ флотационного извлечения меди и молибдена. Решение о выдаче патента на изобретение. Заявка № 2021131047/03(065844), дата начала срока действия патента 25.10.2021 г.
125. Чантурия В.А., Матвеева Т.Н., Иванова Т.А., Громова Н.К., Ланцова Л.Б. Исследование новых комплексообразующих реагентов для селекции золотосодержащих пирита и арсенопирита. // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2011. – № 1. – С. 81–89.
126. Чантурия В.А., Матвеева Т.Н., Ланцова Л.Б. Исследование продуктов сорбции диметилдитиокарбамата и ксантогената на сульфидных минералах медно-никелевых руд // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2003. – № 3. – С. 85-91.
127. Чантурия В.А., Недосекина Т.В., Гапчич А.О. Повышение селективности процесса флотации на основе применения новых реагентов-собирателей // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2012. – № 6. – С. 106–115.
128. Чантурия В.А., Недосекина Т.В., Иванова Т.А., Гетман В.В., Недосекин Д.А. Способ извлечения цветных и благородных металлов Патент на изобретение RU 2390382 С2, 27.05.2010. Заявка № 2008114290/03 От 15.04.2008.

129. Чантурия В.А., Недосекина Т.В., Иванова Т.А., Гетман (Степанова) В.В., Недосекин Д.А. Способ флотации благородных металлов Патент РФ № 2368427 Бюллетень № 27 2009 г.
130. Чантурия В.А., Недосекина Т.В., Иванова Т.А., Матвеева Т.Н., Панина Ю.С. Способ флотационного разделения сульфидов Патент RU 2 248 248 C1 Опубликовано 20.03.2005 Бюллетень № 8.
131. Чантурия В.А., Шафеев Р.Ш. Химия поверхностных явлений при флотации- М., Недра - 1977. 191 С.
132. Чантурия Е.Л. Флотационное фракционирование золотосодержащего пирита на продукты различного качества // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2006. –№ 5. –С. 339-346.
133. Черкасова Т.Г., Каткова О.В. Хелатные комплексы роданидов переходных металлов с амидопирином // Химия и химическая технология. – 2005. – Том 48. – вып.1. – С.76-77.
134. Черных Н.В., Коробов Н.Г. и др. Промышленное использование сочетания собирателей при флотации медно-молибденовых руд // Цветная металлургия. - 1971. - № 24. - С. 10-12.
135. Читалин А.Ф., Николаев Ю.Н., Прокофьев В.Ю. и др. Порфирово-эпитермальные системы Баимской рудной зоны, Западная Чукотка // Проблемы минерогенеза, экономической геологии и минеральных ресурсов: сборник статей Смирновский сборник–2016. – С. 82–114.
136. Шумская Е.Н., Сизых А.С. Повышение извлечения золота из полиметаллической руды Ново-Широкинского месторождения // Горный журнал. – 2014. – № 11. – С. 44–46.
137. Щербакова Л.В. Физико-химические параметры комплексов ионов металлов с тиопроизводными пиразола и способ определения констант равновесия. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Барнаул, 2005.

138. Щербакова Л.В., Петров Б.И., Чеботарев В.К. Потенциометрическое определение благородных металлов дитиопирилметаном // Известия Алтайского государственного университета. – 2000. – №3(17) – С. 28-30.
139. Щербакова Л.В., Чеботарев В.К. Применение серосодержащих производных пиразола в аналитической химии. // Известия Алтайского государственного университета. – 2003. – №3. – С.37-48.
140. Эксперты Института геотехнологии Бизнес портал NEDRADV [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://nedradv.ru/nedradv/ru/page_news?obj=931eb545acfc004c30792db101be10b1
- 141 Якубчук А.С. Вестник золотопромышленника [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://gold.1prime.ru/reviews/20210424/406870.html>
142. Bulut G., Arslan F., Atak S. Flotation behaviors of pyrites with different chemical compositions // Minerals and Metallurgical Processing. 2004. Vol. 21, No. 2. P. 86–92.
143. Chanturia, V. A., and V. V. Getman. 2015. Experimental investigation of interaction between modified thermomorphic polymers, gold and platinum in dressing of rebellious precious metal ore. Journal of Mining Science 51(3):580–85.
144. Chanturia V.A., Kondratjev S.A. Contemporary Understanding and Developments in the Flotation Theory of Non-Ferrous Ores // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2019. Vol. 40, № 6. – P.390-401.
145. Chanturia 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. T. 37. № 3. С. 187-195.
146. Matveeva T.N., Chanturiya V.A., Getman V.V., Gromova N.K., Ryazantseva M.V., Karkeshkina A.Y., Lantsova L.B., and Minaev V.A. The Effect of Complexing Reagents on Flotation of Sulfide Minerals and Cassiterite from Tin-Sulfide Tailings // Mineral processing and extractive metallurgy review. 2020.
147. Engineering and Mining Journal. - 1981. - Vol. 182. - № 116 - P. 200 -221.

148. Lin Q, Gu G., Wang H. Recovery of molybdenum and copper from porphyry ore via isoflotability flotation // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2017. 27.I-10, pp. 2260-2271.
149. Lotter N.O., Bradshaw D. J. The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation // Mineral Engineering. - 2010. - Vol. 23. - № 11-13. - P. 945-951.
150. Nagaraj D.R. New approach to reagent development and applications in processing of base and precious metals ores // Proceedings of 24 International Mineral Processing Congress (IMPC), Beijing: Sci. Press.- 2008.- P. 1503-1512.
151. Shenyang Florrea Chemical [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [file:///C:/Users/user/Downloads/Florrea%20Flotation%20Reagents%20for%20Platinum%20Group%20Metals%20\(2018\).pdf](file:///C:/Users/user/Downloads/Florrea%20Flotation%20Reagents%20for%20Platinum%20Group%20Metals%20(2018).pdf)

ПРИЛОЖЕНИЯ



Общество с ограниченной ответственностью «ХОРТ-В»

ИНН 7736206204 КПП 751201001 ОГРН 1037739502723
Юридический адрес: 673732, Забайкальский край, Могочинский р-н, г. Могоча, ТОР Забайкалье тер.
Почтовый адрес: 672000, г. Чита, Костюшко-Григоровича, 29, каб. 16
р/сч 40702810800030000145 в АО «РЕАЛИСТ БАНК» г. Москва
к/сч 30101810245250000285 БИК 044525285
тел.: 8 (924) 808-40-50 E-mail: v.novicov@taisu.ru

АКТ

о проведении лабораторных испытаний золотосодержащей руды

Уконинского месторождения

Мы, нижеподписавшиеся, генеральный директор ООО «ХОРТ-В» Новиков В.П., технолог Золотарев В.Н., заместитель директора по научной работе ИПКОН РАН, д.т.н. Матвеева Т.Н., научный сотрудник ИПКОН РАН Каркешкина А.Ю. составили настоящий акт о том, что в период с 15.06.20 г. по 15.12.20 г. в условиях лаборатории обогащения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук (ИПКОН РАН) выполнены исследования на обогатимость руды Уконинского месторождения методом тяжелосредной сепарации проведены флотационные испытания по определению оптимальной степени помола и оптимального реагентного режима для золотосодержащей руды Уконинского месторождения.

Опытные работы выполнены в рамках НИР «Изучение технологических свойств и возможности обогащения золотосодержащей руды Уконинского месторождения методами тяжелосредной сепарации и флотации» и договора № 02/20 от 24.02.2020.

Объектами исследования являются процессы и методы тяжелосредного обогащения и флотации руды Уконинского золоторудного месторождения, расположенного в Могочинском районе Забайкальского края в верховьях р. малый Амазар.

Предметы исследования:

- руда Уконинского золоторудного месторождения,
- продукты тяжелосредной сепарации руды Уконинского месторождения;
- продукты флотации руды Уконинского месторождения.

Цель работы: изучение и выдача рекомендаций по возможному применению в качестве предварительного обогащения метода тяжелосредной

сепарации, выбор и обоснование оптимального режима флотационного обогащения золотосодержащей руды Уконикского месторождения.

В соответствии с техническим заданием договора выполнены исследования по изучению возможности применения в качестве предварительного обогащения метода тяжелосредной сепарации, определению степени помола и оптимального реагентного режима флотации. Химический анализ пробы руды УТП-2УК-2020 Уконикского месторождения и продуктов её обогащения на основные элементы и золото методами ME-ICPORE, ME-ICP06 и Au-AA25 выполнен в ООО «Стюарт Геокемикл энд Эссей».

В ходе выполнения НИР получены следующие основные результаты:

- установлена возможность предварительной концентрации руды Уконикского месторождения методом тяжелосредной сепарации при плотности разделения 2600 кг/м³ с выходом концентрата - 18,26 %, содержанием золота в концентрате 21,51 г/т и извлечением 80,86 %.

- определена оптимальная крупность измельчения руды для обогащения - 84 % класса -0,074 мм.

- установлены следующие реагентные режимы: расход собирателей при флотации: бутилового ксантогената калия БКК 50 г/т. Выход концентрата - 26,43 %; содержание Au 20,39 г/т; извлечение Au 98,65 %. Перечистка концентрата основной флотации позволяет повысить содержание золота в концентрате до 30,32 г/т при извлечении 95,75 %.

- в качестве дополнительного реагента-собирателя для золотосодержащих сульфидов испытан реагент - дитиопирилметан (ДТМ), который селективно взаимодействует с сульфидными минералами и золотом. Оптимальный расход собирателей при флотации: БКК 100 г/т; реагента ДТМ – 50 г/т. Выход концентрата - 23,71 %; содержание Au 22,78 г/т; извлечение Au 97,39 %.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показали перспективность применения предварительной концентрации руды Уконикского месторождения методом тяжелосредной сепарации и флотации, что позволяет рекомендовать ее к дальнейшей апробации в укрупненно-лабораторных условиях.

от ООО «ХОРТ-В»

генеральный
технолог



В.П. Новиков
В.Н. Золотарев

В.П. Новиков
В.Н. Золотарев

от ИПКОН РАН

Заместитель по научной работе, д.т.н.
Научный сотрудник



Т.Н. Матвеева

Т.Н. Матвеева
А.Ю. Каркешкина