

7. Shpirt M. Ya., Lavrinenko A. A., Kuznetsova I. N., Gyulmaliev A. M. Thermodynamic evaluation of the compounds of gold, silver, and other trace elements formed upon the combustion of brown coal. *Solid Fuel Chemistry*. 2013. Vol. 47, No. 5. pp. 263–269.
8. Sorokin A. P., Kuzminykh V. M., Chanturiya V. A. et al. Science-intensive technologies of complex use of mineral resources of Priamurie. *Russkiy inzhener*. 2013. No. 2(37). pp. 18–26.
9. Kuzminykh V. M., Chursina L. A. Gold content determination in gold-containing raw material. Patent RF, No. 2245931. Applied: 01.10.2003. Published: 10.02.2005. Bulletin No. 4.
10. Podgaetskiy A. V., Novikova N. G., Bedretinova E. A., Lavrinenko A. A. Determination of noble metal concentrations in brown coals from the Nazarovskoe deposit using a set of spectrometric methods. *Khimiya tverdogo topliva*. 2014. No. 5. pp. 35–41.
11. Kuzminykh V. M., Sorokin A. P., Lebedev A. N., Podbereznyy V. L., Kurbatov P. R. Unit for gold extraction from fume. Patent RF, No. 93803. Applied: 20.07.2009. Published: 10.05.2010. Bulletin No. 13.
12. Shpirt M. Ya., Lavrinenko A. A., Ruban A. D., Rashevskiy V. V., Artemev B. V. Extraction method of gold from gold-bearing natural raw material. Patent RF, No. 2471008. Applied: 09.12.2010. Published: 27.12.2012. Bulletin No. 3 6.
13. Cao Y. J., Li G. S., Liu J. T. et al. Removal of unburned carbon from fly ash using a cyclonic-static microbubble flotation column. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*. 2012. Vol. 112, Iss. 10. pp. 891–896.
14. Hower J. C., Groppo J. G., Joshi P., Dai S., Moecher D. P., Johnston M. N. Location of Cerium in Coal-combustion Fly Ashes: Implications for Recovery of Lanthanides. *Coal Combustion & Gasification Products*. 2013. Vol. 5. pp. 73–78.

УДК 622.765.061

## НОВЫЕ ФЛОТАЦИОННЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МИКРО- И НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ УПОРНЫХ РУД\*



**Т. Н. МАТВЕЕВА**,  
зав. отделом,  
д-р техн. наук,  
tmatveyeva@mail.ru



**Т. А. ИВАНОВА**,  
старший научный  
сотрудник,  
канд. техн. наук



**В. В. ГЕТМАН**,  
старший научный сотрудник,  
канд. техн. наук



**Н. К. ГРОМОВА**,  
научный сотрудник

Институт проблем комплексного освоения недр  
им. академика Н. В. Мельникова РАН, Москва, Россия

### Введение

В последние годы как в России, так и за рубежом в переработку вовлекаются труднообогатимые руды сложного состава с низким содержанием и эмульсионной вкрапленностью золота, платины и других благородных металлов [1–5]. Минералы благородных металлов в упорных рудах отличаются малыми размерами и слабой раскрываемостью, степень измельчения достигает 85 % класса –0,04 мм, что сопровождается образованием большого количества шламов, являющихся источником потерь (до 15–20 %) ценных компонентов при флотации. Несмотря на определенные достижения в области создания новых эффективных

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований по разработке и апробации новых классов комплексобразующих реагентов – собирателей и модификаторов для флотационного извлечения благородных металлов из упорных золото- и платиносодержащих руд. Укрупненные лабораторные испытания новых реагентов – термоморфных полимеров с функциональными группами на золото показали, что их применение совместно с бутиловым ксантогенатом обеспечивает повышение качества концентратов по содержанию золота в 1,5–1,7 раза и повышение извлечения на 1,5–5 %.

**Ключевые слова:** упорные золото- и платиносодержащие руды, флотация, флотационные реагенты, модифицированный дитиокарбамат, дитиофосфинат, дитиазин, растительные модификаторы, адсорбция, комплексобразование, извлечение золота и платины.

**DOI:** 10.17580/gzh.2017.11.16

реагентов для флотации золотосодержащих и комплексных руд [6–8], отечественная промышленность испытывает дефицит собственной продукции. Большинство импортных реагентов-собирателей не находят практического применения на предприятиях России вследствие их высокой стоимости или повышенной токсичности, а отечественные разработки не доходят до промышленной реализации, в том числе из-за отсутствия технической базы для производства флотореагентов.

Актуальность разработки и создания новых эффективных отечественных реагентов состоит в возможности более полного извлечения золота, платины и других благородных металлов в концентраты при сокращении их потерь с отвальными продуктами обогащения.

В Институте проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН (ИПКОН РАН) в рамках ведущей научной школы академика В. А. Чантурия по физико-химическим методам глубокой переработки природного и техногенного сырья, поддержанной грантами Президента РФ, выполнен комплекс

\* Работа выполнена в рамках гранта «Научная школа академика В. А. Чантурия» № НШ-3184.2010.5; НШ-220.2012.5; НШ-748.2014.5.

теоретических и экспериментальных исследований по разработке и апробации новых классов комплексообразующих реагентов – собирателей и модификаторов для флотационного извлечения цветных и благородных металлов из труднообогатимых золото- и платиносодержащих руд.

Целью данных исследований являлось изучение процессов физико-химического воздействия новых высокоэффективных комплексообразующих реагентов на поверхность минеральных комплексов с использованием оригинальных методик и разработка на их основе реагентных режимов и инновационных технологий флотационного извлечения благородных металлов из труднообогатимых руд.

### Материалы и методы исследования

Методология проведения работы заключалась в комплексном исследовании механизма взаимодействия новых реагентов с минералами, содержащими микро- и нановключения благородных металлов, на основе комплексообразования, избирательной адсорбции и селективной гидрофобизации их поверхности в процессе флотации и разработке научно обоснованных методов эффективного извлечения ценных компонентов с применением новых реагентных режимов.

Для анализа процессов физико-химического воздействия флотационных реагентов на микро- и наноразмерные включения золота и платины на поверхности сульфидов авторами впервые разработаны методики получения образцов минеральных комплексов, имитирующих природные сульфиды и содержащих «невидимое» или субмикронное золото или платину. В качестве новых реагентов для флотации золота и платины разработаны модифицированные собиратели класса дитиокарбаматов (ДЭДТКм), дитиофосфинатов (ДИФм), дитиазинов (МТХм), в состав которых входят неионогенные компоненты – тиозефир и дисульфиды, способные образовывать устойчивые комплексные соединения с благородными метал-

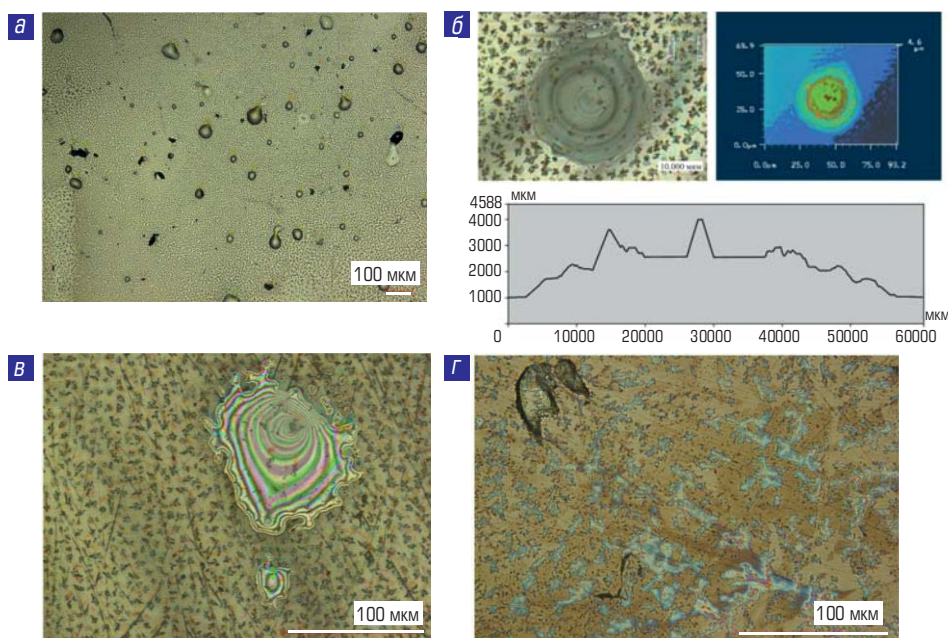
лами [9]. Экспериментальные исследования взаимодействия модифицированных реагентов ДЭДТКм, ДИФм и МТХм с поверхностью минералов, содержащих благородные металлы, выполнены с применением методов УФ- и ИК-спектроскопии (UV-1700 Shimadzu и Инфралюм FT-8), аналитической сканирующей электронной (АСЭМ) (LEO 1420VP с микроанализатором INCA Oxford 350) и лазерной (KEYENCE VK-9700) микроскопии, рентгенофазового анализа (рентгеновской дифрактометрии). Используемый комплекс методов позволил установить условия формирования адсорбционного слоя физически и химически закрепившихся реагентов на поверхности минералов и показать, что компоненты модифицированных растворов собирателей избирательно адсорбируются на микро- и наночастицах благородных металлов и обеспечивают повышение извлечения золота и платины при флотации. Флотационными экспериментами на образцах золотосодержащих пирита, арсениопирита, халькопирита и пробах золотоносных руд ряда месторождений России было доказано, что применение реагентов ДЭДТКм, ДИФм и МТХм совместно с бутиловым ксантогенатом позволяет обеспечивать повышение качества концентратов по содержанию золота в 1,5–1,7 раза и извлечения золота на 1,5–5 %.

### Результаты исследования

В результате исследования процессов комплексообразования реагента ДЭДТКм с ионами меди, железа и золота в растворе и адсорбции его компонентов на поверхности золотосодержащих сульфидов установлено, что ДЭДТКм образует с золотом мало-растворимые в воде соединения и избирательно адсорбируется на золотосодержащих сульфидах, обеспечивая селективность действия по сравнению с ксантогенатом и дитиокарбаматом при флотации золотосодержащих руд.

Определены диаметр и высота вновь образованных фаз реагентов ДЭДТКм и неионогенного эфира диэтилдитиокарбаминовой кислоты (ОПДТК) на поверхности сульфидов (рис. 1).

**Рис. 1.** Аншлиф халькопирита (лазерный микроскоп) и данные бесконтактного измерения неровности поверхности после взаимодействия с реагентом ДЭДТКм (а, б) и последующей обработки растительным экстрактом БОвз (в) и танином (г)



Неионогенный реагент ОПДТК закрепляется на поверхности в виде натечных каплевидных новообразований, имеющих четко очерченную округлую форму диаметром от 0,1 до 27,4 мкм и высоту от 0,65 до 1,85 мкм.

При адсорбции реагента ДЭДТКм, кроме каплевидных образований, наблюдаются многочисленные фазы неправильной формы размером 3–12 мкм и высотой 0,1–0,5 мкм, в значительной степени отличающиеся от новообразований при адсорбции ОПДТК, что связано с хемосорбцией реагента на минерале.

Для эффективного извлечения золота из комплексных труднообогатимых руд с низким содержанием ценных компонентов, эмульсионной вкрапленностью золота и других благородных металлов одних селективных собирателей, как правило, недостаточно и требуется применение дополнительных реагентов – модификаторов флотации. Принимая во внимание экологическую привлекательность реагентов растительного происхождения и учитывая положительный отечественный и зарубежный опыт использования карбоксиметилцеллюлозы, танина, крахмала, декстрина, квебрахо и др. при флотации некоторых видов сульфидных и малосульфидных руд [10–15], а также результаты собственных выполненных ранее исследований, авторы научно обосновали целесообразность применения растительных модификаторов (водных экстрактов коры дуба – ЭКД и борщевика Сосновского – БО) и сорбента тонкого золота при флотационном выделении золотосодержащих концентратов из комплексных руд [16, 17].

Методами лазерной и атомно-силовой микроскопии получены экспериментальные данные о характере адсорбции растительных экстрактов ЭКД и БО на поверхности золотосодержащих минералов (см. рис. 1) и их способности избирательно изменять гидрофобно-гидрофильное состояние сульфидов в условиях флотации благодаря наличию гидрофильных групп в молекулах экстрактивных веществ, содержащихся в растительном сырье. На основе комплекса физико-химических и аналитических методов исследования выявлен механизм действия многокомпонентных растительных экстрактов при флотации упорных золотосодержащих руд, обусловленный депрессирующим эффектом танинсодержащих веществ на не содержащие золото минералы пустой породы и сульфиды железа, что приводит к повышению содержания золота во флотационном концентрате и снижению его потерь с отходами переработки. В результате испытания разработанного реагентного режима при флотации упорной золотосодержащей руды с применением растительного экстракта содержание золота в концентрате увеличено в 1,2 раза при повышении извлечения золота на 2,5–8,5 % [16].

Разработан новый растительный сорбент ТБО – твердый остаток после водной экстракции зеленой массы борщевика. Установлено, что ТБО обладает восстановительными свойствами, является сорбентом для тонкодисперсного золота и ультратонких золотосодержащих минералов и может быть использован для сорбционного концентрирования золота из растворов и доизвлечения золота из флотационной пульпы [17].

Получен новый сорбент – модифицированный 1,2-ди(1,3,5-дифенил-5-ил)этаном (ЭТХ) активированный уголь. С помощью

растровой электронной микроскопии показана адсорбция ультратонких частиц золотосодержащего пирита ( $-40+20$  и  $-20+10$  мкм) на модифицированном ЭТХ угольном сорбенте. В результате флотационных экспериментов установлена возможность повышения извлечения золота из хвостов Cu–Zn-флотации за счет использования как модифицированного угольного сорбента, так и растительного сорбента ТБО. В ходе проведенных исследований с использованием природного золотосодержащего материала и пирита с искусственно нанесенным золотом установлено повышение извлечения золота в пенный продукт флотации, а также повышение качества концентрата за счет использования нового сорбента.

Предложен и научно обоснован новый класс флотационных реагентов – термоморфные полимеры (ТМП) с функциональными группами на золото и платину для флокуляции и флотации шламовых фракций благородных металлов, которые в обычных условиях теряются с хвостами обогащения [18]. Методами УФ-спектрофотометрии, сканирующей электронной и лазерной микроскопии установлен эффект селективной флокуляции золотосодержащих сульфидов за счет избирательной адсорбции ТМП на микровключения золота и платины в сульфидных минералах [18] (рис. 2).

ТМП закрепляется на золоте в виде пятен (см. рис. 2, б), иногда в виде толстой корки (см. рис. 2, а) или пленки вблизи отдельных выделений золота на поверхности (см. рис. 2, в). Спектры 2 соответствуют спектру чистого пирита, на котором отсутствует полимер. Полученные данные подтверждают селективное взаимодействие ТМП с золотом.

Лабораторные испытания ТМП в сочетании с ксантогенатом показали возможность получения прироста извлечения золота на 6–13 % при увеличении содержания золота в концентратах в 1,2–1,5 раза [19].

Технологические показатели флотации золотосодержащей руды при использовании собирателя ДЭДТКм приведены в таблице.

Как видно из таблицы, наилучшие результаты получены при использовании в качестве собирателя реагента ДЭДТКм в сочетании с ксантогенатом при соотношении расходов 1:1 и при индивидуальной подаче ДЭДТКм (расход 100 г/т). Содержание золота в концентрате флотации повысилось на 6–8,5 г/т, а его извлечение в концентрат увеличилось на 10,5–11,5 % по сравнению с базовым опытом при флотации бутиловым ксантогенатом.

## Заключение

Разработанные высокоэффективные реагенты – собиратели и модификаторы являются новыми флотационными реагентами, не имеющими аналогов, для извлечения микро- и наночастиц благородных металлов при обогащении минерального сырья сложного состава, обеспечивающими повышение извлечения полезных продуктов и снижение энергетических затрат на получение единицы готовой продукции.

Испытания новых реагентных режимов в укрупненных лабораторных условиях на золото- и платиносодержащих рудах позволили

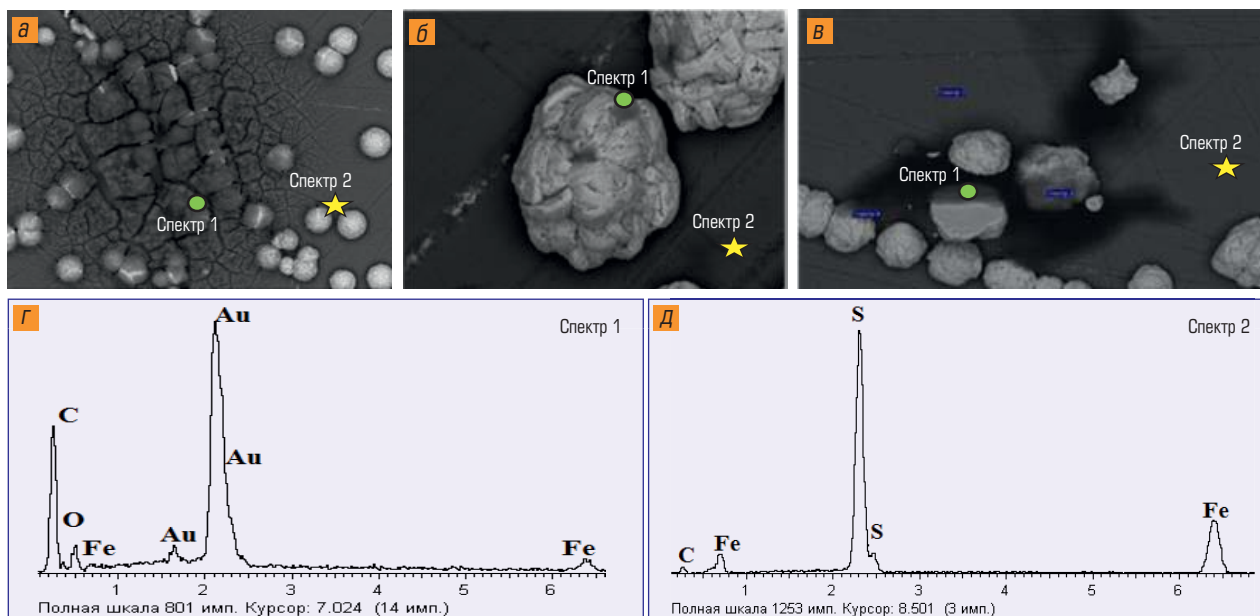


Рис. 2. АСЭМ-изображения (а–в) и спектры различных участков образца пирита с частичным покрытием золота после обработки раствором полимера ТМП (г, д)

**Технологические показатели флотации золотосодержащей руды**

Расход реагентов, г/т	Продукт флотации	Выход, %	Содержание, г/т	Извлечение, %
			Au	Au
<i>Базовый опыт с Кс</i>				
Кс – 100, МИБК – 50	Концентрат	15,99	16,21	75,34
	Хвосты	84,01	1,01	24,66
	Руда	100	3,44	100
<i>Опыт с сочетанием ДЭДТКм и Кс (1:3)</i>				
ДЭДТКм – 25, Кс – 75, МИБК – 50	Концентрат	13,62	19,57	82,48
	Хвосты	86,38	0,69	17,52
	Руда	100	3,23	100
<i>Опыт с сочетанием ДЭДТКм и Кс (1:1)</i>				
ДЭДТКм – 50, Кс – 50, МИБК – 50	Концентрат	12,32	24,66	85,87
	Хвосты	87,68	0,57	14,13
	Руда	100	3,54	100
<i>Опыт с индивидуальной подачей ДЭДТКм</i>				
ДЭДТКм – 100, МИБК – 50	Концентрат	13,33	22,41	86,89
	Хвосты	86,67	0,52	13,11
	Руда	100	3,44	100

ли экспериментально подтвердить эффективность применения новых реагентов с получением экономического эффекта от их внедрения на предприятиях, перерабатывающих комплексные золото- и платиносодержащие руды.

Теоретическими и экспериментальными исследованиями процессов физико-химического воздействия модифицированных реагентов ДЭДТКм, ДИФм и МТХм на поверхность минеральных комплексов установлены условия формирования адсорбционного слоя компонентов модифицированных реагентов на поверхности минералов, содержащих благородные металлы, и показано, что модифицированные реагенты избирательно адсорбируются на микро- и наночастицах золота и платины, обеспечивая повышение их извлечения при флотации.

Получены новые данные для научного обоснования целесообразности применения экологически безопасных растительных модификаторов сульфидных минералов и растительного сорбента тонкого золота при флотационном выделении золотосодержащих концентратов из комплексных руд.

Предложен и научно обоснован новый класс флотационных реагентов – термоморфные полимеры с функциональными группами на золото и платину для флокуляции и флотации тонкого золота и платины.

Показано, что применение новых реагентов вместо бутилового ксантогената обеспечивает повышение качества концентратов по содержанию золота более чем в 1,5 раза и повышение извлечения благородных металлов на 1,5–5 %.

**Библиографический список**

См. англ. блок. [ГХ](#)

«GORNYI ZHURNAL», 2017, № 11, pp. 89–93  
DOI: 10.17580/gzh.2017.11.16

**New flotation agents for recovery of micro- and nanoparticles of precious metals from rebellious ore**

**Information about authors**

**T. N. Matveeva**<sup>1</sup>, Head of Department of Integrated Mineral Extraction from Natural Raw Materials and Mining Waste, Doctor of Engineering Sciences, tmatveyeva@mail.ru

**T. A. Ivanova**<sup>1</sup>, Senior Researcher, Candidate of Engineering Sciences

**V. V. Getman**<sup>1</sup>, Senior Researcher, Candidate of Engineering Sciences

**N. K. Gromova**<sup>1</sup>, Researcher

<sup>1</sup>Academician Melnikov Institute of Integrated Mineral Development – IPKON, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

**Abstract**

The article presents the results of the theoretical and experimental research aimed at development and testing of new classes of complexing agents – collectors and modifiers for recovery of precious metals from rebellious gold- and platinum-bearing ore. The topicality of the task to create new effective domestic reagents lies in the complete extractability of gold, platinum and other precious metals to concentrates at reduced loss with the tailings. The theoretical framework of the development of new collecting agents for flotation of gold- and platinum-bearing minerals is their ability to generate sustainable compounds with gold and platinum during flotation. Aiming to study processes of physical and chemical effects of flotation agents on micro- and nanosize spots of gold and platinum on the surface of sulfides, original procedures of production of mineral aggregates containing “invisible” or submicron gold and platinum are put forward. The experimental research of the interaction between the modified collectors – diethyl dithiocarbamate DEDC, diisobutyl dithiophosphate DIPH and dithiazine MTKH – and the surface of precious-bearing minerals is implemented using the methods of UV- and IR-spectroscopy (UV-1700 Shimadzu and InfraLUM FT-8), scanning electron (LEO 1420VP INCA Oxford 350) and laser (KEYENCE VK-9700) microscopy and H-ray phase analysis (X-ray diffractometry). Conditions of formation of an adsorption layer on minerals are determined, and it is demonstrated that components of the modified reagents are selectively adsorbed on micro- and nanosize gold and platinum and ensure their enhanced recovery under flotation. The new data obtained allow scientific validation of efficiency of ecologically safe vegetable modifiers of sulfide minerals and plant sorbent for fine gold during extraction of gold-bearing concentrates from complex ore by flotation. A new class of flotation agents has been proposed and scientifically justified – thermomorphic polymers with functional groups for fine gold flocculation and flotation. Scaled-up laboratory tests of the new reagents show that their joint application with butyl xanthate ensures the increased quality of the concentrates in terms of gold content by 1.5–1.7 times and the higher gold recovery by 1.5–5%.

The studies have been supported by Academician Chanturia School, Grants Nos. NSH-3184.2010.5; NSH-220.2012.5; NSH-748.2014.5.

**Keywords:** rebellious gold- and platinum-bearing ore, flotation, flotation agents, modified dithiocarbamate, dithiophosphate, dithiazine, vegetable modifiers, adsorption, complexing, gold and platinum recovery.

**References**

1. Sedelnikova G. V., Romanchuk A. I. Processing of noble and non-ferrous metal ores using innovation technologies. *Gornyi Zhurnal*. 2010. No. 2. pp. 18–22.

2. Sedelnikova G. V. Practice of gold extraction from refractory ores. *Zolotodobyvayushchaya promyshlennost*. 2014. No. 5(65). pp. 14–19.
3. Samsonov N., Dudkin N., Semyagin I. Gold-mining industry in Russia: trends of 2013. *Zolotodobyvayushchaya promyshlennost*. 2014. No. 4(64). pp. 8–18.
4. Dementev V. E., Voyloshnikov G. I. Scientific developments of the institute “Irgiredmet” in the area of technics and technology of gold extraction. *Gornyi Zhurnal*. 2011. No. 4. pp. 18–21.
5. Fedotov K. V., Potemkin A. A., Beloborodov V. I. Practice of developing small and medium ore-gold deposits by modular mills. *Mineralnye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie*. 2003. Special issue. pp. 4–15.
6. Bocharov V. A., Ignatkina V. A., Abyrutin D. V. Technology of processing of gold-bearing raw materials. Moscow : Izdatelstvo NITU “MISIS”, 2011. 328 p.
7. Kondratev S. A., Ryaboy V. I. Dithiophosphates collecting ability estimation and its relationship to selectivity of valuable component recovery. *Obogashchenie Rud*. 2015. No. 3. pp. 25–31. DOI: 10.17580/or.2015.03.04
8. Solozhenkin P. M. Molecular simulation and synthesis of promising reagents for flotation of bismuth minerals and ores. *Obogashchenie Rud*. 2015. No. 4. pp. 32–38. DOI: 10.17580/or.2015.04.06
9. Matveeva T. N., Gromova N. K., Ivanova T. A., Chanturiya V. A. Physicochemical effect of modified diethyldithiocarbamate on the surface of auriferous sulfide minerals in noble metal ore flotation. *Fiziko-tehnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 2013. No. 5. pp. 147–156.
10. Robertson C., Bradshaw D., Harris P. Decoupling the effects of depression and dispersion in the batch flotation of a platinum bearing ore. *Proceedings of the XXII International Mineral Processing Congress – IMPC 2003*. Cape Town, 2003. Vol. 2. pp. 920–928.
11. Chaves A., Luz A., Braga P., França S. Polymeric depressants in purification by flotation of molybdenite. *Proceedings of the XXVII International Mineral Processing Congress – IMPC 2014*. Santiago, 2014.
12. Sarquis P. E., Menéndez-Aguado J. M., Mahamud M. M., Dzioba R. Tannins: the organic depressants alternative in selective flotation of sulfides. *Journal of Cleaner Production*. 2014. Vol. 84. pp. 723–726.
13. L. V. Medvedeva, V. A. Khurshudov, M. P. Dudko, V. N. Lygach, G. V. Ladygina. Flotation reagent. Patent RF, No. 2179480. Applied: 28.02.2001. Published: 20.02.2002.
14. A. I. Chikidov, A. I. Matveev, V. G. Shirman. Method of flotation separation of cassiterite from ores. Patent RF, No. 2038858. Applied: 16.07.1991. Published: 09.07.1995.
15. T. N. Aleksandrova, I. Yu. Rasskazov, N. M. Litvinova, R. V. Bogomyakov. Method of gold flotation extraction in dressing gold-containing clay sand. Patent RF, No. 2426596. Applied: 15.02.2010. Published: 20.08.2011. Bulletin No. 23.
16. Gromova N. K., Matveyeva T. N., Ivanova T. A. Application of plant extracts as modifiers for selective flotation of sulfide minerals. *Proceedings of the XXVII International Mineral Processing Congress – IMPC 2014*. Santiago, 2014.
17. Ivanova T. A., Zimbovskiy I. G., Koporulina E. V. Enhancing Multipurpose Use of Cow-Parsnip in Processing of Gold-Bearing Sulfides. *Fiziko-tehnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 2017. No. 2. pp. 128–134.
18. Chanturiya V. A., Matveeva T. N., Ivanova T. A., Getman V. V. Mechanism of Interaction of Cloud Point Polymers with Platinum and Gold in Flotation of Finely Disseminated Precious Metal Ores. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2016. Vol. 37. Iss. 3. P. 187–195.
19. Zimbovskiy I. G., Gapchich A. O. Research thermomorphic modified copolymers as selective collectors in the flotation of refractory gold mineral raw materials. *Gornyi informatsionno-analiticheskiy yulleten*. 2016. No. 6. pp. 161–170.