

## ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ АДГЕЗІЙНОГО ЗБАГАЧЕННЯ ТОНКОДИСПЕРСНОГО І НАНОЗОЛОТА

В. Білецький<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Кафедра обладнання нафтових і газових промислів, Полтавський національний технічний університет ім. Ю. Кондратюка, Полтава, Україна

\*Відповідальний автор: e-mail [ukcdb@i.ua](mailto:ukcdb@i.ua), тел. +380677178068, факс: +380532569894

## RESEARCH INTO ADHESIVE ORE-DRESSING TECHNOLOGIES OF FINE- AND NANO GOLD

V. Biletskyi<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Equipment of Oil and Gas Fields, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, Poltava, Ukraine

\*Corresponding author: e-mail [ukcdb@i.ua](mailto:ukcdb@i.ua), tel. +380677178068, fax: +380532569894

### ABSTRACT

**Purpose.** To summarize domestic experience in creating technology for adhesive gold dressing and to describe key research results.

**Methods.** Laboratory experimental and pilot research into the process of obtaining adhesively active coal and oil granules carrying particles of gold and adhesive extraction of nano-, thin- and fine gold from ore slurry, preparing carrying granules and their microscopy, spectroscopy of the water phase, designing an experiment to obtain a statistical model of adhesive abilities of coal and oil granules-carriers.

**Findings.** Regime map of oil granulation process to produce coal granules carrying particles of gold was experimentally obtained. Rational regime parameters for pelleting granules have been determined: consumption of coupling reagent; granulometric composition of initial coal; slurry concentration; pelleting duration; slurry agitation intensity. It is recommended to use as original material coal with ash content  $A^d = 10\%$ ; particle size  $-0.074$  mm. Oil agent is oil of brand M100 and kerosene. The rational process schematics for adhesive gold dressing was developed, in particular, by cleaning flotation, which increases the extraction of Au up to 90% and allows to reach its environmental cleanliness nearly at the level of flotation. It is discovered for the first time that when the surface of coal oil granules is modified by crown ether, gold nanoparticles of the size 20 – 30 nm concentrate on it, which can be explained by the formation of supramolecular ensemble “crown ether – nano-gold”. The rational mode of pelleting has been substantiated and patented for the turbulence estimated by Reynolds number Re within 900 – 12000. Theoretical foundations of the mechanism for producing coal and oil granules-carriers were developed, including its phenomenological scheme. Subprocesses lying behind adhesive “coal-oil” contact have been analyzed and the elementary act of aggregation and granules-carriers’ formation has been investigated. The experiment was designed to obtain statistical models that describe the impact of various factors on stickability of “adhesive – substrate” (“coal-oil granules – gold”) combination.

**Originality.** The scientific basis was laid and experimental testing was performed to prove feasibility of gold dressing adhesive technology. Rational regime schematics and process parameters of adhesive gold dressing were grounded, it was discovered that under the impact of crown ether nano-gold concentrates on the surface of granules-carriers.

**Practical implications.** The results of laboratory and bench experimental studies can be used with sufficient accuracy to implement adhesive gold dressing of fine and nano-size particles within a “few hundred microns – a few tens of nanometers”.

**Keywords:** laboratory and pilot studies, adhesive gold dressing, schematics, operating parameters, crown ether, nano-gold

### 1. ВСТУП

Основні сучасні напрямки розвитку первинної переробки (збагачення) золотомісної мінеральної сировини – розширення сировинної бази галузі за раху-

нок залучення в переробку руди зі зниженим вмістом корисного компонента, яка раніше вважалася некондиційною, перезбагачення відходів, розширення діапазону крупності перероблюваної сировини, використання спеціальних процесів – фізико-хімічних, хімі-

чних та біологічних методів, суміщених процесів (підземне вилуговування). При цьому активно досліджується технологія адгезійного збагачення золота.

У кінці ХХ століття за кордоном було розроблено ряд способів адгезійного збагачення: процес CGA (Coal Gold Agglomeration) фірми British Oil and Minerals та Davy McKee, процес фірми Precious Mineral Technologies Pty Ltd., процес “Карбед” (Carbad) компанії Carbad Pty Ltd., процес фірми Precious Mineral Technologies Pty Ltd. та ін. Розробка цих процесів обумовлена розширенням діапазону крупності перероблюваної сировини золотоносних руд і розсіпів до мікронних і субмікронних фракцій (Litsenziia na vuhilno-ahlomeratsiinyi..., 1990; Bonny, 1988; House, Townsend, & Veal, 1988; House, Townsend, & Veal, 1988; Bellamy, House, & Veal, 1989; Coal-Gold Agglomeration, 1990; Cadzow & Lamb, 1989; Mainwaring & Cadzow, 1989; McClelland & Hill, 1981; Sandhurst project..., 1987).

Процес CGA фірми British Oil and Minerals та Davy McKee включає грохочення і подрібнення руди, кондиціонування рудної пульпи ПАР, після чого її перемішують з вугільно-масляними гранулами в послідовно встановлених чанах. Золото видаляється в гранули. Останні відокремлюють від пустої породи, наприклад флотацією, і направляють у обіг для контакту зі свіжою пульпою. Таким чином досягають необхідного ступеню насичення гранул золотом. Вилучення золота з “навантажених” гранул здійснюють спалюванням з наступною плавкою золи. Процес CGA досліджено в лабораторних умовах на установці продуктивністю 20 кг/год (по руді) та випробувано на напівпромисловій установці продуктивністю 1 т/год (Bonny, 1988; House, Townsend, & Veal, 1988; House, Townsend, & Veal, 1988; Bellamy, House, & Veal, 1989; Coal-Gold Agglomeration, 1990).

Процес “Карбед” (Carbad) компанії Carbad Pty Ltd. – варіант адгезійного збагачення золота, в якому руда і вуглемасляні гранули рухаються в режимі протитечі. На грохотах виділяють крупні гранули, а потік пульпи пропускають у наступний контактний апарат. Гранули залишаються у пульпі до заданого (кондиційного) насичення зернами золота. Для підтримки високих адгезійних властивостей гранулосіїв в кожний з контактних чанів безперервно подається невелика частина зв’язуючого агента, який “підновлює” поверхню гранул. Масляні фракції вилучають флотацією і направляються в голову процесу. Золото з гранул вилучають за допомогою органічного розчинника, яким обробляють гранулянт. Це приводить до дезінтеграції гранул, після чого грануляційну речовину центрифугують, одержаний осад – золотоносний концентрат направляють на плавку (Cadzow & Lamb, 1989).

Процес фірми Precious Mineral Technologies Pty Ltd. передбачає вилучення благородних металів і алмазів. Вуглемасляні гранули одержують з присадкою бітуму. Це зменшує дезінтеграцію гранул при інтенсивному перемішуванні рудної пульпи. Гранули крупністю 0.75 – 5.00 мм містять 1 – 5 мас.% бітуму і 15 – 25 мас.% масляного агента. Тривалість контакту вугілля з гранулами 1 – 10 хв (McClelland & Hill, 1981).

Вітчизняні дослідження адгезійного збагачення золота і розробка основ відповідної технології розпочато у 1990 р. Науково-дослідні та випробувальні стендові роботи проводилися в Донецьку (Донецький політехнічний інститут, згодом – Донецький національний технічний університет), Києві (Інститут біоколоїдної хімії НАН України), а з 1990 р. до кінця 1991 р. – і в Іркутську (ІРГИРЕДМЕТ – Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов). Результати окремих етапів цих досліджень публікувалися у вітчизняних наукових виданнях, вони стали основою патентів України та Росії. Водночас, узагальнений аналіз одержаних результатів та можливих шляхів розвитку досліджень відсутній.

Разом з тим, сьогодні такі дослідження проводять в ряді закордонних наукових центрів, зокрема, Туреччині, Китаю, Танзанії (Akcil, Wu, & Aksay, 2009; Mlaki, Katima, & Kimweri, 2011; Sen, Akar, Cilingir, Malayoglu, Tanriverdi, & Ipekoglu, 2013; Korgli et al., 2015). Це також актуалізує сучасні зусилля в розвитку вітчизняних технологій процесу адгезійного збагачення золота.

## 2. ОСНОВНА ЧАСТИНА

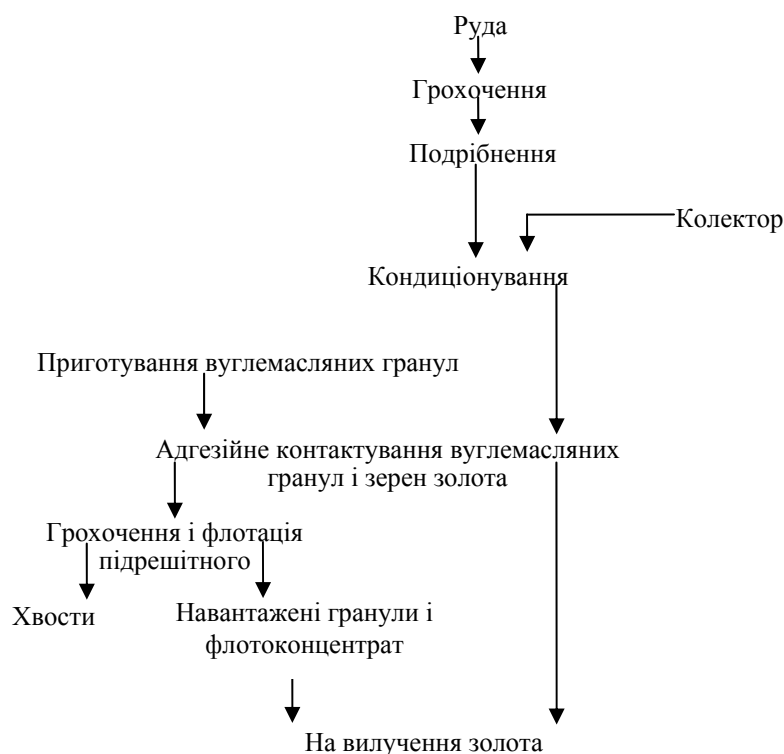
Аналіз вітчизняних досліджень в галузі адгезійного збагачення золота, виокремлення його етапів та оцінка досягнутих результатів дасть змогу опрацювати раціональні напрямки подальших дій вітчизняних фахівців зі збагачення корисних копалини для розвитку наукових основ і практики застосування процесу адгезійного збагачення золота, зокрема, для переробки українських золотоносних руд.

Виділимо і розглянемо докладніше три етапи вітчизняних досліджень технології адгезійного збагачення золота.

### 2.1. Перший етап досліджень технології адгезійного збагачення золота

За учасниками – це російсько-український етап досліджень. У 1990 – 1991 рр. за ініціативи ІРГИРЕДМЕТА на кафедрі “Збагачення корисних копалин” Донецького політехнічного інституту була виконана замовлена ІРГИРЕДМЕТОМ науково-дослідна робота “Розробка режиму формування вуглемасляних гранул для процесу адгезійного вилучення золота” (А.Т. Єлішевич – науковий керівник, В.С. Білецький, П.В. Сергєєв, Ю.Л. Папушин – виконавці). Результатом цієї роботи стала технологічна схема (Рис. 1) і режимна карта процесу масляної грануляції вугілля для одержання грануляту з раціональними для процесу адгезійного вилучення золота характеристиками.

Рекомендовано як вихідне прийняти вугілля зольністю  $A^d = 10\%$  крупністю – 0.074 мм. Масляний агент – мазут марки М100, витрати якого були прямо пропорційні зовнішній питомій поверхні вугілля. Гранули одержували шляхом перемішування водовугле-масляної суміші в турбулентному режимі протягом 10 – 15 хв. Середній еквівалентний діаметр одержаних вуглемасляних адгезійно активних гранул становив 2 мм (Elishevich, Beletskiy, Sergeev, & Papushin, 1992).



Для одержання вуглемасляних гранул були використані імпелерні гранулятори типу “Турботрон”, що застосовуються в німецькій технології масляної

агрегації вугілля “Oliflok”, а також віброгранулятори як найбільш ефективні турбулізатори гідросуміші (Рис. 2).

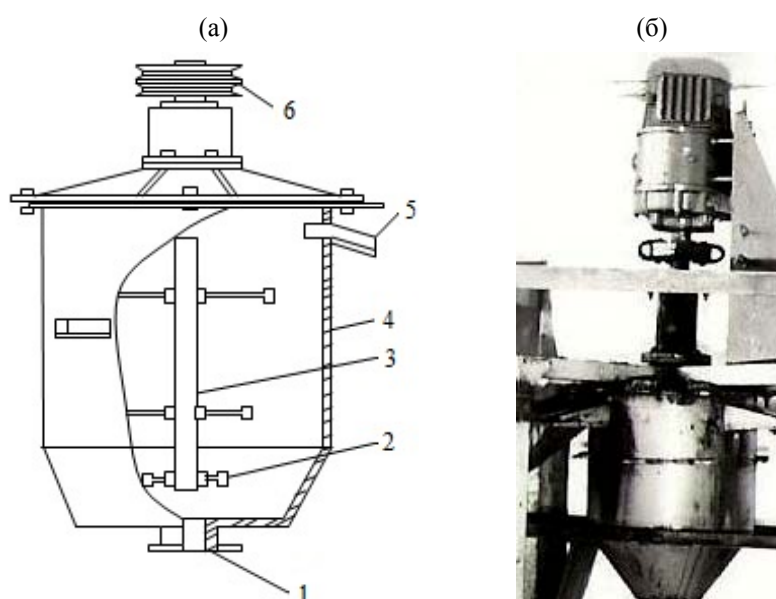
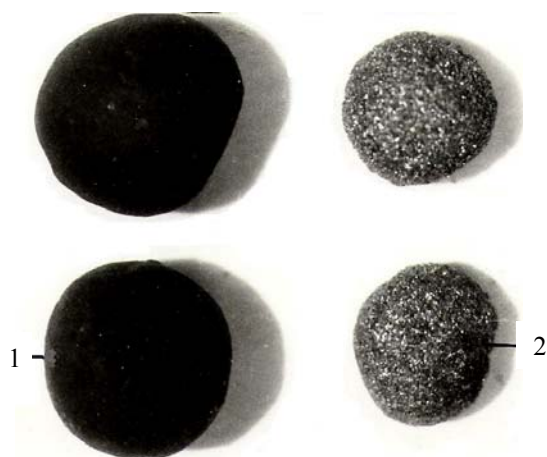


Рисунок 2. Апарат для масляної агрегації “Турботрон”: (а) креслення; (б) фото на експериментальному полігоні (м. Донецьк); 1 – живильний патрубок; 2 – турбінні мішалки; 3 – вал; 4 – корпус з кришкою; 5 – розвантажувальний жолоб; 6 – шків приводний

Для збагачення золота в якості вихідної взята руда родовища “Многовершинное” (ВО “Приморзолото”) крупністю 100 мкм. Вміст золота у вихідній руді становив 7.0 г/т. Суміш вода – руда – гранули перемішувалася в турбулентному режимі. Пропорція руда:гранули становила 92.5:7.5 на суху масу. Після агітації суміші вилучення золота в гранули (Рис. 3) складало понад 70%, що підтвердило функціональність

методу (Beletskiy, Beskrovnaya, Rashkovskiy, Tikhonova, & Chernov, 1993; Beletskiy & Elishevich, 1994).

Випробовування виконані на лабораторно-полігонній базі ИРГИРЕДМЕТА (м. Иркутськ) за участі В.С. Білецького. За результатами досліджень і випробовувань одержано патент Росії “Спосіб вилучення золота з руд і розсіпів” (Beletskiy, Rashkovskiy, Elishevich, Zborshchik, Chernov, Tikhonova, 1995), що і завершило 1-ий етап досліджень.



**Рисунок 3.** Адгезія золотовмісних часточок на поверхні вуглемазутних гранул: 1 – вихідна вуглемазутна гранула на основі вугілля; 2 – вуглемазутна гранула з налипшими золотовмісними часточками

Сутність запатентованого технічного рішення полягає в наступному: золотовмісну пульпу перемішують з реагентами і вуглемасляними гранулами. Потім виділяють гранули грохоченням, спалюють їх і отримують золотовмісну золу, яку плавлять в злитки золота. У пульпу перед грохоченням вводять 5 – 10% від маси гранул дрібнодисперсного гідрофобного матеріалу з розміром частинок менше 0.05 – 0.10 мм, суміш перемішують і потім подають на грохот. Як дрібнодисперсний гідрофобний матеріал використовують вугілля безпосередньо після його подрібнення. Це дозволяє істотно знизити втрати грануляційної речовини на робочих поверхнях камер і сит і за рахунок цього підвищити технологічність і продуктивність процесу. Як бачимо, відмінні ознаки винаходу стосуються покращення технологічних властивостей вугле-масло-золото-наповнених гранул для кращого їх відокремлення на ситах.

## 2.2. Другий етап досліджень технології адгезійного збагачення золота

За учасниками – це виключно український етап досліджень: Інститут біологічної хімії НАН України, Донецький державний технічний університет. Цей етап розпочався в 1993 р. і продовжувався до 2000 р. – це основний етап вітчизняних емпіричних та теоретичних досліджень процесу адгезійного збагачення золота (керівник НДР – В.С. Білецький).

*По-перше*, в Донецькому політехнічному інституті виконано випробовування золотоносних руд на збагачуваність адгезійним методом на вуглемасляних гранулах-носіях в різних режимах їх пелетування і на різних маслах-зв'язуючих. Досліджені руди “мужівська”, “капітанка” та сульфідна киргизька руда. Частка трудних зерен золота та зростків крупністю менше 5 – 10 мкм в цих рудах досягала 50 – 70%.

Метою досліджень було визначення раціональних режимних параметрів пелетування гранул: витрат реагенту-зв'язуючого, гранулометричного складу вихідного вугілля, концентрації гідросуміші і тривалості пелетування, інтенсивності агітації гідросуміші.

Випробовування процесу проводилося за раціональною схемою процесу адгезійного збагачення золота, зокрема, з перечисною флотацією (Рис. 4).

Особливість цієї схеми в тому, що готові гранули поміщалися в попередньо кондиціоновану бутиловим ксантагенатом калію (100 г/т) пульпу золотовмісної руди (маса гранул – 20% від маси руди) і суміш перемішувалася в турбулентному режимі. Далі гранули виділялися з суспензії на ситі з чарункою 0.5 мм, відходи флотувалися у дві стадії при подачі соснового масла. У результаті одержували концентрат (гранулят плюс флотоконцентрат), відходи і промпродукт, в яких визначали вміст золота по методиці ІР-ГИРЕДМЕТу. Остання включала: обробку проби “царською горілкою”, концентрування золота в органічній фазі з дибутилсульфідом, визначення вмісту Au фотокалометричним способом з ортодіанізином, який з Au III утворює забарвлену сполуку. Проби з вугіллям (гранулами, флокулами і т.п.) попередньо випалювалися. Аналіз отриманих результатів (Табл. 1) показує, що ефект адгезійного видалення золота спостерігається на всіх рудах і агломератах. При агітації суспензії сульфідної руди з мазутопарафіновими (1:1) гранулами модифікованими ААР адгезія сульфідів на поверхні гранул спостерігається візуально (Рис. 3). Разом з тим визначення вмісту Au у гранулах утруднене і, очевидно, розробка такої методики – перспективна задача наступних досліджень. Загалом же, зниження вмісту золота в трудній руді в 10 – 50 раз після агітації її з вуглемасляними гранулами свідчить про достатню ефективність адгезійного методу вилучення золота при застосовуваних зв'язуючих, схемних і режимних параметрах процесу.

Отже, за результатами цього етапу експериментальних досліджень визначені раціональні параметри масляної агломерації вугілля: крупність вихідного вугілля – 100 – 0 мкм; концентрація гідросуміші – 150 – 250 г/л; частота обертання мішалки – 1000 – 1500 хв<sup>-1</sup>; тривалість агітації – 7 – 10 хв. Маслозв'язуюче (мазут, гас, аполярний ароматизований реагент ААР-1, брикетин + ААР, компресорне масло та ін.) підбирається для окремих руд індивідуально (Beletskiy & Samoylev, 1993).

*По-друге*, в Інституті біологічної хімії НАН України виконані експериментальні дослідження (В.С. Білецький, В.Г. Степаненко) концентрації на поверхні вуглемасляних гранул надтонких частинок золота (нанозолота), що суттєво розширює межі застосування адгезійного методу.

*Умови досліджень, прилади та апаратура.* Як натурне нанозолото використовувався золь золота з часточками крупністю 20 – 30 нм.

При експериментальному дослідженні концентрації ультратонкого золота на гранулах-носіях золь у кількості 2 – 3 мл разом з 2 – 3 г агломератів поміщувався на фіксований час у пробірку, котра періодично струшувалася. Потім золь відділявся від агломератів на ситі з чарункою 0.2 мм. Флокули та фрагменти агломератів, які пройшли через сито разом із золем, відділялись, в основному, при наступному видаленні золя шприцем і заключно – на мембранному вакуумному фільтрі з чарункою 0.5 мкм.

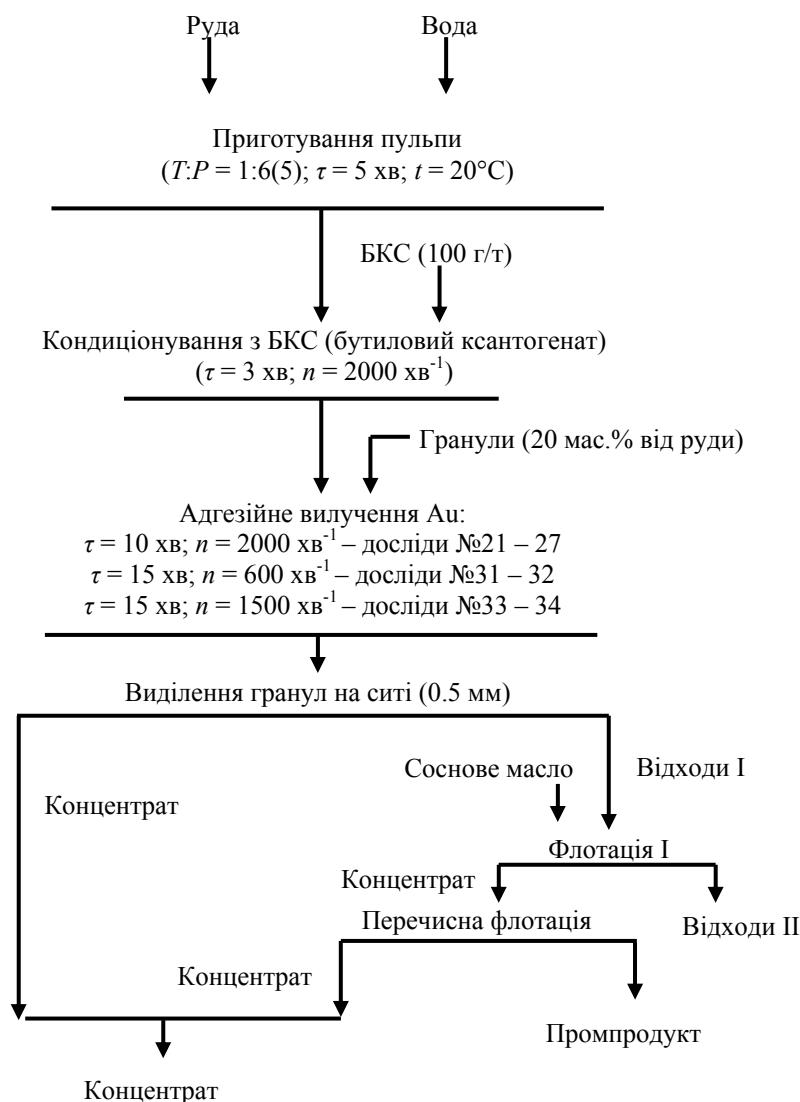


Рисунок 4. Раціональна послідовність операцій та режими процесу адгезійного вилучення Au при використанні попередньо приготвлених вуглемасляних гранул-носіїв

Таблиця 1. Результати лабораторної апробації методу адгезійного збагачення золота з руди

Руда	Основа агломерату	Крупність агломерату, мм	Вміст Au, г/т		
			в руді	у пром-продукті	у відходах
№1	компресорне масло	0.3 – 2.0	1.2 – 1.5	сліди	0.194
№1	гас	0.5 – 1.0	1.2 – 1.5	сліди	0.081 – 0.112
№1	ААР	0.5 – 2.0	1.2 – 1.5	сліди	0.000 – 0.200
№1	ААР + Брикетин (4:1)	0.5 – 2.5	1.2 – 1.5	0.9	0.138
№1	ААР + бітум	0.5 – 3.0	1.2 – 1.5	—	0.031
№1	дизельне паливо	0.2 – 0.5	1.2 – 1.5	—	0.400 – 0.419
№3	ААР + бітум (4:1)	0.5 – 3.0	5.0 – 6.0	1.7	2.100
№2	компресорне масло	0.3 – 2.0	1.5	—	0.510 – сліди

Фільтрація золю на мембранному фільтрі дозволяла також видалити з рідкого середовища скоагульовані часточки. За допомогою спектрофотометра КФК-3 визначалася оптична густина вихідного золю та золю-фільтрату на характерній для нього довжині хвилі 530 нм.

Для дослідів було обрано золь з вихідним вмістом часточок золота рівним 25 мкг/мл. У зв'язку з тим, що серія дослідів проводилася протягом кількох днів, через кожен добу перед початком дослідів перевірив-

ся коефіцієнт пропускання вихідного золю. Встановлено, що протягом чотирьох днів цей коефіцієнт змінювався так: 0.448; 0.400; 0.350; 0.352.

Вуглемасляний агломерат було отримано на основі вугілля марки "Г" шахти ім. Бажанова ВО "Макіїввугілля" зольністю  $A^d = 6.8\%$  крупністю 0 – 100 мкм, яке містило близько 5% зерен > 100 мкм, та зв'язуюче: 1 – ААР і брикетин (4:1),  $Q_{36} = 34$  мас.%; 2 – гас,  $Q_{36} = 36$  мас.%.

Режим агломерації приймався наступний:  $T : P = 1:4$ ;  $t_{cp} = 20^\circ\text{C}$ ;  $n_u = 1500 \text{ хв}^{-1}$ ;  $\tau_a = 5 \text{ хв}$ ;  $pH = 7$ . Крупність отриманого агломерату:  $1 - 0.3 - 1.0 \text{ мм}$ ;  $2 - 0.15 (0.2) - 0.5 \text{ мм}$ .

Серія дослідів 1. Мета – порівняльне випробування вуглемасляних гранул-носіїв на основі:

1 – ААР і брикетину (4:1);

2 – гасу як концентраторів нанозолота.

Результати, отримані як середнє математичне при п'яти випробуваннях контактування агломератів із золам Au протягом 10 хв (Табл. 2). Встановлено істотні зміни характеристик золю при контакті з агломератом 1 і 2. Але агломерат на основі гасу є більш ефективним концентратором ультратонкого золота. Цей агломерат було прийнято як базовий для подальших випробувань.

Таблиця 2. Зміни характеристик золю Au при контактуванні з вуглемасляним агломератом

Вуглемасляний агломерат	Коефіцієнт пропускання, $K_{II}$		Вміст часточок нанозолота $C_3$ , мкг/мл	
	Вихідного золю	Золю після контакту	У вихідному золі	В золі після контакту
1	0.448	0.221	25	11
2	0.448	0.154	25	7

Серія дослідів 2. Досліджувалась динаміка процесу концентрування субмікронних часточок золю на поверхні вуглегасових агломератів. Вміст часточок нанозолота  $C_3$ , мкг/мл фіксувався при 3; 5; 10; 20; 40 і 60 хв. Крива, що була при цьому отримана, наведена на Рисунку 5. Після 22 годин контакту золю Au з вуглегасовим агломератом  $K_{II} = 0$ ,  $C_3 = 0$ .

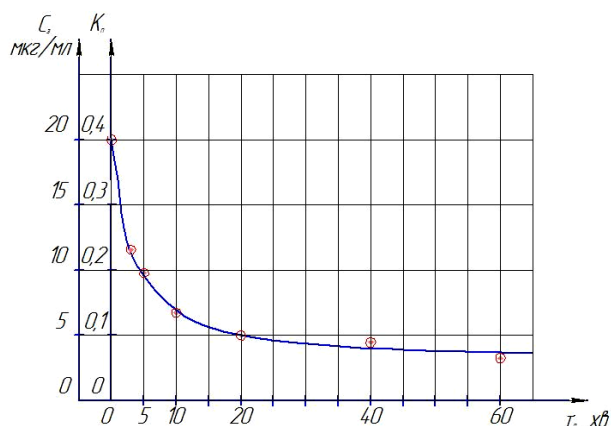


Рисунок 5. Зміна характеристик золю Au при контакті з вуглемасляним агломератом

Таким чином, було експериментально встановлено ефект концентрування ультратонких часточок золота (нанозолота) на поверхні вуглемасляних гранул.

Серія дослідів 3. Мета – порівняльне випробування вуглемасляних гранул-носіїв на основі гасу, модифікованих різними речовинами, як концентраторів нанозолота. Модифікація гранул здійснювалася шляхом їх контакту з водним розчином або емульсією речовини-модифікатора. Потім гранулят (агломерат)

виділявся з водного середовища на ситі з чарункою 0.2 мм і промивався у спокійному струмені води при  $20^\circ\text{C}$ . Підготовлений таким чином гранулят контактував із золам за наведеною вище методикою. Результати випробувань (Табл. 3) показують, що суттєвий ефект спостерігається тільки при модифікації гранул модифікатором №4 (краун-етер), слабкіший – при застосуванні модифікатора №3 (біологічно активна речовина з живих клітин).

Таким чином, за рахунок раціонального підбору компоненту гранул, а також їх модифікації можна суттєво покращити ефективність адгезійного збагачення золота.

Унікальний ефект концентрації нанозолота на модифікованих краун-етером вуглемасляних гранулах можна пояснити утворенням супрамолекулярного ансамблю, сполук включення, де просторовий каркас речовини-господаря утворює краун-етер, а наночастинки золота – це частинки-гості (Steed & Atwood, 2007; Volchkova, Mishchikhina, Buslaeva, & Gromov, 2013) (Рис. 6).

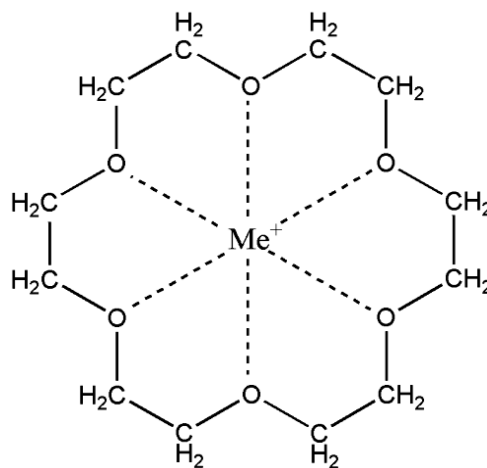


Рисунок 6. Комплексоутворення краун-етеру з катіоном металу

Крім того, якщо навіть частинка Au не відповідає за розміром внутрішній порожнині краун-етеру, то все одно можливими є варіанти, при яких ця частинка може бути оточена декількома молекулами краун-етеру. Оптимізація застосування краун-етерів як модифікаторів поверхні гранули-носія може іти шляхом підбору O-, N-, P-, S-вмісних краун-етерів (Volchkova, Mishchikhina, Buslaeva, & Gromov, 2013).

### 2.3. Третій етап досліджень технології адгезійного збагачення золота

На цьому етапі виконувалися переважно теоретичні дослідження процесу адгезійного збагачення золота в Донецькому національному технічному університеті (Biletskyi & Serhieiev, 2000). Виконано аналіз теоретичних основ механізму отримання вуглемасляних гранул-носіїв, зокрема феноменологічної схеми, субпроцесів адгезійного контакту “вугілля – масло” й елементарного акту вуглемасляної агрегації та формування гранул-носіїв.

Таблиця 3. Зміна концентрації  $K_{II}$  (мкг/мл) золю Au при контактуванні його з модифікованим вугільномасляним агломератом

Речовина для модифікації вуглемасляних гранул	$K_{II}$ вихідного золю Au	$C_3$ вихідного золю Au	Агломерат 1		Агломерат 2	
			$K_{II}$ золю Au після контакту	$C_3$ золю після контакту	$K_{II}$ золю Au після контакту	$C_3$ золю після контакту
1	2	3	4	5	6	7
№1. Гасова емульсія з сухими клітинами (культура АС), 2 мл	0.448	25.0	0.344	17.5	0.327	16.5
№2. Водний розчин сухих клітин (культура АС), 2 мл	0.448	25.0	0.313	16.2	0.275	14.0
№3. Біологічно активна речовина з живих клітин, 100 мг	0.400	22.5	0.178	8.3	0.145	7.0
№4. Краун-етер	0.352	18.0	0.051	2.0	0.036	1.0

Крім того, методом планованого експерименту одержано статистичну математичну модель, яка описує картину впливу ряду факторів на липкість вуглемасляних гранул до золота (Biletskyi & Serhieiev, 2002). Об'єктом досліджень була грануляційна речовина, одержана з донецького вугілля марки "Г" крупністю 0–0.1 мм, зольністю 9% і топкового мазуту марки М100. Факторами, які варіюються були вибрані: крупність вихідного вугілля (що оцінювалася за зовнішньою питомою поверхнею вугілля  $S_{II}$ ), температура грануляційної речовини  $t_{zp}$  та витрати реагенту-зв'язуючого  $Q_m$ . Експериментальна область факторного простору:  $S_{II} = 650 - 4400 \text{ м}^2/\text{г}$  (що відповідає зміні крупності вихідного вугілля від –0.05 мм до композиції класів крупності 0.2–0.5 мм);  $t_{zp} = 10 - 40^\circ\text{C}$ ;  $Q_m = 25 - 45 \text{ мас.}\%$ . Функція відгуку – липкість  $L$  золота проби 500 до грануляційної речовини.

Для планування використаний план Бокса-Бенкена. Обробка результатів експерименту виконана за комп'ютерною програмою "Statgraphics – 5".

Одержаний поліном (регресійна модель) має вигляд:

$$L = 10.3 + 1.7125Q_m + 5.6S_{II} - 7.4125t_{zp} - 3.8Q_m^2 - 3.275Q_m \cdot S_{II} - 8.8Q_m \cdot t_{zp} + 3.775S_{II}^2 - 4.675S_{II} \cdot t_{zp} + 7.4t_{zp}^2. \quad (1)$$

Найбільше впливає на параметр липкості  $L$  температура грануляційної речовини (середовища, в якому здійснюється адгезійний контакт), сукупність факторів "витрати реагенту – температура середовища" та крупність вихідного вугілля. Усі коефіцієнти моделі значимі (Рис. 7).

Одержана модель дає можливість визначити липкість гранул-носіїв в залежності від зміни вибраних факторів. Розроблену технологію запропоновано для збагачення золотомісних руд Алжиру (Kkheloufi, Samylin, & Beletskiy, 2000).

Дослідження адгезійного збагачення золота продовжено в роботі (Hrabovetska, 2007). Розроблено нове технічне рішення, захищене патентом України (Biletskyi & Hrabovetska, 2007).

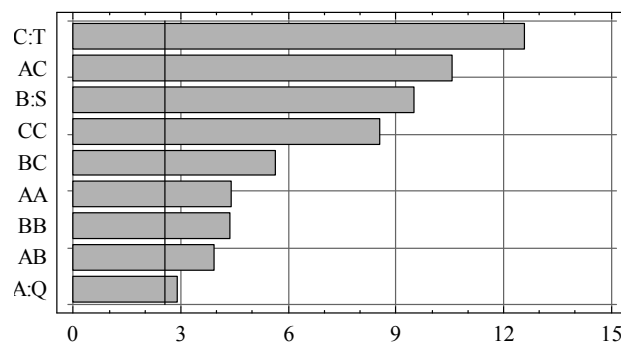


Рисунок 7. Значимість коефіцієнтів моделі (Парето-графік). Вертикаль відповідає 95% значимості

Новий спосіб вилучення золота з руд і розсіпів включає перемішування золоторудної пульпи з вуглемасляними гранулами-носіями, безперервну подачу зв'язуючого реагента в пульпу, відокремлення навантажених золотом гранул-носіїв від пульпи на грохоті, флотацію пульпи і відрізняється тим, що перемішування ведуть при турбулентності, яка оцінюється числом Рейнольдса  $Re$  в межах 900–12000. Цим досягається використання різних механізмів зустрічі адгезійно активних вуглемасляних гранул-носіїв та зерен золота, що в свою чергу забезпечує результативну зустріч і контакт з адгезійно активними гранулами-носіями часточок золота широкого спектру крупності.

У роботах 2010–2015 рр. (Samylin, Samylin, & Biletskyi, 2010; Biletskyi, 2014; Biletskyi, 2015) виконано попереднє узагальнення одержаних результатів дослідження процесу адгезійного збагачення золота та акцентовано увагу на перспективних напрямках подальших досліджень, зокрема, застосування краун-етерів для модифікації поверхні гранул-носіїв з метою підвищення ефективності вилучення ультрамікронного і нанозолота.

### 3. ВИСНОВКИ

1. Вітчизняні дослідження процесу адгезійного збагачення золота ведуться з 1990 р. Виконано три госпдоговірні та бюджетні науково-дослідні роботи в Донецькому національному технічному університеті, Інституті біоколоїдної хімії НАН України. Результа-

ти цих робіт опубліковані в понад 10 статтях та доповідях конференцій, а також стали основою для одержання патентів України та Росії на технологію.

2. Вітчизняний технологічний процес адгезійного збагачення золота розроблений на рівні лабораторно-полігонних досліджень і потребує промислової апробації. Він вигідно відрізняється від технології вилуговування (ціанування) кращими екологічними показниками, які прирівнюються до вугільних флотаційних технологій.

3. Процес адгезійного збагачення золота належить до наукоємних фізико-хімічних технологій і має перспективу розвитку шляхом підбору раціональних речовин-модифікаторів поверхні адгезійно активних вуглемаляних гранул-носіїв.

Показано, що процес вилучення нанозолота радикально інтенсифікується при модифікуванні поверхні вуглемаляних гранул краун-етером. Механізм його дії як концентратора ультрамікронного золота ймовірно пов'язаний з утворенням супрамолекулярного ансамблю, сполук включення, де просторовий каркас речовини-господаря утворює краун-етер, а наночастинки золота – це частинки-гості. Разом з тим, механізм взаємодії краун-етерів з наночастинками золота потребує подальшого вивчення.

Оптимізація застосування краун-етерів як модифікаторів поверхні гранули-носія частинок золота може іти шляхом підбору O-, N-, P-, S-вмісних краун-етерів.

## ВДЯЧНІСТЬ

Дана робота виконана, зокрема, за підтримки Інституту біоколоїдної хімії НАН України. Фінансова підтримка забезпечувалася при виконанні договорів ГР UA01001064P (1993 р.) та ДР 0199U001117 (2000 р.). Автор роботи висловлює особливу вдячність с.н.с., PhD В.Г. Степаненку (ІБКХ НАН України), PhD А. Кхелуфі (Алжир) та д.т.н. П.В. Сергєєву (ДонНТУ) за співпрацю при дослідженнях. Також подяка д.х.н., проф. Й.О. Опейді (Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії НАН України) за цінні поради і консультації.

## REFERENCES

Akcil, A., Wu, X.Q., & Aksay, E.K. (2009). Coal-Gold Agglomeration: An Alternative Separation Process in Gold Recovery. *Separation & Purification Reviews*, 38(2), 173-201. <https://doi.org/10.1080/15422110902855043>

Beletskiy, V.S., Beskrovnaya, V.P., Rashkovskiy, G.B., Tikhonova, O.N., & Chernov, V.K. (1993). Razrabotka ekologicheskoi bezopasnoy tekhnologii izvlecheniya zolota iz rudnogo syrya na osnove protsessy adgezii. In *SibEko '93* (pp. 6-7). Irkutsk: Irkutskiy politekhnicheskii institut.

Beletskiy, V.S., & Elishevich, A.T. (1994). Adgezionnyy metod izvlecheniya zolota iz rud i rossypey. In *BRM-94: Blagorodnye i Redkie Metally* (pp. 25-26). Donetsk: Donetskii natsionalnyi tekhnicheskii universytet.

Beletskiy, V.S., Rashkovskiy, G.B., Elishevich, A.T., Zborshchik, M.P., Chernov, V.K., & Tikhonova, O.N. (1995). *Sposob izvlecheniya zolota iz rud i rossypey*. Patent No 2047381, Russia.

Beletskiy, V.S., & Samoylov, A.I. (1993). *Issledovanie protsesov maslyanoy aglomeratsii uglya kak osnovy adgezionnogo*

*obogashcheniya zolota*. Research Report (UA01001064P). Donetsk: Donetskii derzhavnyi politekhnicheskii universytet.

Biletskyi, V.S. (2014). Vyprobuvannya protsesu adhezijnogo zbahachennia zolota ta vykorystannia kraun-eteru dlia yoho intensyfikatsii. *Zbahachennia Korysnykh Kopalyn*, 58(99)-59(100), 201-206.

Biletskyi, V.S. (2015). Vitchyzniani doslidzhennia adhezijnogo zbahachennia zolota. *Zbahachennia Korysnykh Kopalyn*, 61(102), 114-119.

Biletskyi, V.S., & Hrabovetska, A.S. (2007). *Sposib vyluchennia zolota z rud i rossypiv*. Patent No 31453, Ukraine.

Biletskyi, V.S., & Serhieiev, P.V. (2000). *Rozrobka naukovykh osnov protsesu adhezijnogo zbahachennia tonkodyspersnoho zolota*. Research Report (DR 0199U001117). Donetsk: Donetskii derzhavnyi politekhnicheskii universytet.

Biletskyi, V.S., & Serhieiev, P.V. (2002). Matematychno modeliuвання protsesu adhezijnogo kontaktu "vuhlemalesiana rehovyna – zoloto". *Naukovi pratsi Donetskoho derzhavnogo tekhnichnogo universytetu*, (42), 39-42.

Bellamy, S.R., House, C.I., & Veal, C.J. (1989). Recovery of Fine Gold from a Placer Ore by Coal Gold Agglomeration. In *Gold Forum on Technology and Practices – World Gold '89* (pp. 347-352). Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration.

Bonny, C.F. (1988). Coal-Gold Agglomeration. In *Rand Gold Conference*. Arizona.

Cadzow, M., & Lamb, R. (1989). Carbed Gold Recovery. In *Gold Forum on Technology and Practices – World Gold '89* (pp. 375-379). Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration.

Coal-Gold Agglomeration. (1990). *Mining Journal*, 314 (8070), 382.

Elishevich, A.T., Beletskiy, V.S., Sergeev, P.V., Papushin, Yu.L. (1992). *Razrabotka rezhima formirovaniya uglemaslyanykh granul dlia protsessy adgezionnogo izvlecheniya zolota*. Research Report. Donetsk: Donetskii derzhavnyi politekhnicheskii universytet.

House, C.J., Townsend, I.G., & Veal, C.J. (1988). Coal Gold Agglomeration. *International Mining*, 50(9), 17-19.

House, C.J., Townsend, I.G., & Veal, C.J. (1988). Coal-Gold Agglomeration – Pilot Scale Retreatment of Tailings. In *Randol International Gold Conference* (pp. 111-116). Perth, Australia.

Hrabovetska, A.S. (2007). *Doslidzhennia ta rozrobka osnov adhezijnoi tekhnologii zbahachennia zolota*. Master's work. Donetsk: Donetskii natsionalnyi tekhnicheskii universytet.

Kkheloufi, A., Samylin, V., & Beletskiy, V. (2000). Tekhnicheskoe resheniya dlia obogashcheniya zolotosoderzhashchikh rud Alzhira. In *BRM-2000: Blagorodnye i Redkie Metally* (pp. 173): Donetsk: Donetskii natsionalnyi tekhnicheskii universytet.

Kopgli, R., Kwakye, S., Boateng, A., Domfeh, J., Anderson, A., Wilson, R., Aglubi, E., & Manaseh, Y. (2015). *Coal Gold Agglomeration*. Research Report.

Litsenziia na vuhilno-ahlomeratsiinyi protses vyluchennia zolota. (1990). *Mining Journal*, 314(8066), 297-298.

Mainwaring, D., & Cadzow, M. (1989). *Extraction of Diamonds and Precious Metals*. Patent No 589291, Australia.

Mcclelland, G.E., & Hill, S.D. (1981). Silver and Gold Recovery from Low Grade Resources. *American Mining Congress Journal*, 67(6), 17-23.

Mlaki, A., Katima, J., & Kimweri, H. (2011). Gold Recovery from Gold Bearing Materials Using Bio-Diesel, Vegetable Oils and Coal. *Engineering*, 3(5), 555-560. <https://doi.org/10.4236/eng.2011.35065>

Samylin, V., Samylin, S., & Biletskyi, V. (2010). Tekhnolohiia rozrobky tonkozernystoi fraktsii zolotovmisykh rud. *Donetskii Visnyk Naukovoho Tovarystva im. Shevchenka*, (29), 113-122.



Sandhurst Project to Recover Gold from Australian Tailings. (1987). *Engineering and Mining Journal*, 188 (1), 14-15.

Sen, S., Akar, G., Cilingir, Y., Malayoglu, U., Tanriverdi, M., & Ipekoglu, U. (2013). The Effects of Various Flotation Parameters on Gold Recovery by Coal-Oil Assisted Gold Flotation. *Separation Science and Technology*, 48(10), 1585-1590. <https://doi.org/10.1080/01496395.2012.751425>

Steed, J.V., & Atwood, J.L. (2007). *Supramolecular Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, Ltd.

Volchkova, E.V., Mishchikhina, E.A., Buslaeva, T.M., & Grovov, S.P. (2013). *Ekstraktsiya blagorodnykh metallov makrotsiklichesкими soedineniyami*. Moskva: Izdatel'stvo Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta tonkikh khimicheskikh tekhnologiy.

## ABSTRACT (IN UKRAINIAN)

**Мета.** Узагальнення вітчизняного досвіду створення технології адгезійного збагачення золота, виклад основних результатів досліджень.

**Методика.** Лабораторні та стендові експериментальні дослідження процесу одержання адгезійно активних вугільно-масляних гранул-носіїв частинок золота і власне адгезійного вилучення нано-, тонко- і дрібнодисперсного золота з рудної пульпи, препарування гранул-носіїв та їх мікроскопія, спектрофотометрія водної фази, планування експерименту для одержання статистичної моделі адгезійної здатності вугільно-масляних гранул-носіїв.

**Результати.** Експериментально отримана режимна карта процесу масляної грануляції вугілля для одержання гранул-носіїв частинок золота. Встановлені раціональні режимні параметри пелетування гранул: витрати реагенту-зв'язуючого, гранулометричний склад вихідного вугілля, концентрація гідросуміші, тривалість пелетування, інтенсивність агітації гідросуміші. Рекомендовано як вихідне вугілля зольністю  $A^d = 10\%$ ; крупністю – 0.074 мм. Масляний агент – мазут марки М100 та гас. Запропоновані раціональні схемні рішення процесу адгезійного збагачення золота, зокрема, з перчисною флотацією, що підвищує вилучення Au до 90% і доводить його екологічну чистоту до флотаційної. Показано, що при модифікуванні поверхні вугільно-масляних гранул краун-етером на їх поверхні відбувається концентрація також наночастинок золота крупністю 20 – 30 нм, що виявлено вперше і пояснюється утворенням супрамолекулярного ансамблю “краун-етер – нанозолото”. Обґрунтовано й запатентовано раціональний режим пелетування при турбулентності, яка оцінюється числом Рейнольдса  $Re$  в межах 900 – 12000. Розроблено теоретичні основи механізму отримання вуглемаляних гранул-носіїв, зокрема його феноменологічну схему, проаналізовано субпроцеси адгезійного контакту “вугілля – масло” й елементарного акту агрегації та формування гранул-носіїв. Методом планованого експерименту одержано статистичні математичні моделі, які описують картину впливу ряду факторів на липкість “адгезив – субстрат” (“вуглемаляні гранули – золото”).

**Наукова новизна.** Розроблено наукові основи та виконана експериментальна апробація технології адгезійного збагачення золота. Обґрунтовані раціональні схемні рішення та режимні параметри процесу адгезійного збагачення золота, зафіксовано ефект концентрації на поверхні гранул-носіїв нанозолота, що відбувається з підвищеною інтенсивністю за умови застосування краун-етеру.

**Практична значимість.** Отримані результати лабораторних і стендових експериментальних досліджень із достатньою для практичного застосування точністю можуть використовуватися для реалізації адгезійного збагачення дрібнодисперсного і нано- золота в межах крупності частинок “перші сотні мкм – перші десятки нм”.

**Ключові слова:** лабораторні та стендові дослідження, адгезійне збагачення золота, схемні рішення, режимні параметри, краун-етер, нанозолото

## ABSTRACT (IN RUSSIAN)

**Цель.** Обобщение отечественного опыта создания технологии адгезионного обогащения золота, изложение основных результатов исследований.

**Методика.** Лабораторные и стендовые экспериментальные исследования процесса получения адгезионно активных угольно-масляных гранул-носителей частиц золота и собственно адгезионного извлечения нано-, тонко- и мелкодисперсного золота из рудного пульпы, препарирование гранул-носителей и их микроскопия, спектрофотометрия водной фазы, планирование эксперимента для получения статистической модели адгезионной способности угольно-масляных гранул-носителей.

**Результаты.** Экспериментально получена режимная карта процесса масляной грануляции угля для получения гранул-носителей частиц золота. Установлены рациональные режимные параметры пеллетирования гранул расходы реагента-связующего, гранулометрический состав исходного угля, концентрация гидросмеси, продолжительность пеллетирования, интенсивность агитации гидросмеси. Рекомендовано в качестве исходного использовать уголь зольностью  $A^d = 10\%$ ; крупностью – 0.074 мм. Масляный агент – мазут марки М100 и керосин. Предложены рациональные схемные решения процесса адгезионного обогащения золота, в частности, перчисной флотацией, что повышает извлечение Au до 90% и доводит его экологическую чистоту до флотационной. Показано, что при модифицировании поверхности угольно-масляных гранул краун-эфиром на их поверхности происходит концентрация также наночастиц золота крупностью 20 – 30 нм, что обнаружено впервые и объясняется образованием супрамолекулярного ансамбля “краун-эфир – нанозолото”. Обоснованно и запатентовано рациональный режим пеллетирования при турбулентности, которая оценивается числом Рейнольдса  $Re$  в пределах 900 – 12000. Разработаны теоретические основы механизма получения углемаляных гранул-носителей, в том числе его феноменологическая схема, проанализированы субпроцессы адгезионного контакта “уголь – масло” и элементарного акта агрегации и формирования гранул-носителей. Методом планируемого экспери-

мента получено статистические математические модели, описывающие картину влияния ряда факторов на липкость “адгезив – субстрат” (“углемасляные гранулы – золото”).

**Научная новизна.** Разработаны научные основы и выполнена экспериментальная апробация технологии адгезионного обогащения золота. Обоснованы рациональные схемные решения и режимные параметры процесса адгезионного обогащения золота, зафиксировано эффект концентрации на поверхности гранул-носителей нанозолота при условии применения краун-эфир.

**Практическая значимость.** Полученные результаты лабораторных и стендовых экспериментальных исследований с достаточной для практического применения точностью могут использоваться для реализации адгезионного обогащения мелкодисперсного и нанозолота в пределах крупности частиц “первые сотни мкм – первые десятки нм”.

**Ключевые слова:** лабораторные и стендовые исследования, адгезионное обогащения золота, схемные решения, режимные параметры, краун-эфир, нанозолото

## ARTICLE INFO

Received: 23 August 2016

Accepted: 13 October 2016

Available online: 30 December 2016

## ABOUT AUTHORS

Volodymyr Biletskyi, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Equipment of Oil and Gas Fields, Poltava National Technical Yuri Kondratyuk University, 24 Pershotravnevyyi Ave., 020/1-A, 36011, Poltava, Ukraine. E-mail: [ukcdb@i.ua](mailto:ukcdb@i.ua)