

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765

АНАЛИЗ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИТИОКАРБАМАТОВ НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД

Т. Н. Матвеева, Н. К. Громова, Л. Б. Ланцова

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

Установлена способность морфолиндитиокарбамата (МДТК) и S-цианэтил N, N-диэтилдитиокарбамата (ЦЭДЭТК) к образованию устойчивых соединений с золотом в растворе и формированию адсорбционного слоя на поверхности золотосодержащих сульфидов, что позволяет предложить их в качестве новых селективных собирателей для извлечения золота из упорных руд. Дана количественная оценка площади покрытия поверхности халькопирита, арсенопирита и пирита реагентом МДТК с образованием дискретных новообразований. При низких расходах реагентов ЦЭДЭТК повышает флотируемость халькопирита по сравнению с бутиловым ксантогенатом в 1.5–2.0 раза, при этом значительно возрастает разница во флотируемости халькопирита и арсенопирита, что оказывает положительный эффект при флотационном получении Au-Cu концентратов с пониженным содержанием As.

Золотосодержащие руды, халькопирит, арсенопирит, флотация, дитиокарбаматы, адсорбция, комплексобразование

DOI: 10.15372/FTPRPI20200214

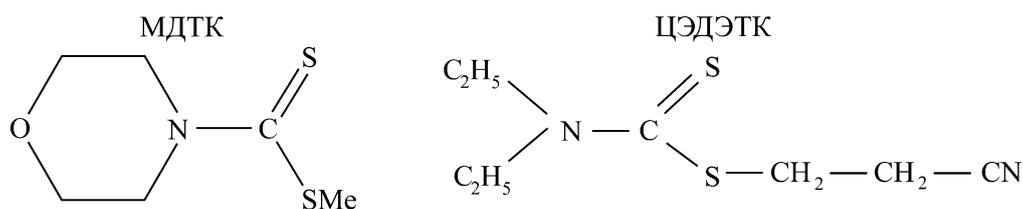
Вовлечение в эксплуатацию новых видов минерального сырья и более полное извлечение ценных компонентов из комплексных золотосодержащих руд возможно при создании современных технологий, обеспечивающих экономически эффективный прирост производства благородных металлов. Инновационным решением повышения извлечения благородных металлов при флотационном методе обогащения признано создание эффективных реагентов и флотационных режимов для обогащения тонких классов золота и селективных реагентов для депрессии сопутствующих минералов. Исследования проводятся с использованием методов рентгенофазового и спектрального анализа, УФ-спектроскопии, потенциометрии, измерения силы отрыва пузырька воздуха от минеральной поверхности, растровой электронной и лазерной микроскопии, мономинеральной и рудной флотации на природных и искусственно обогащенных золотосодержащих минералах.

Актуальность создания новых эффективных реагентов состоит в возможности более полного извлечения золота и цветных металлов в концентраты при сокращении их потерь с отвальными продуктами обогащения [1–8].

Проведенные в ИПКОН РАН исследования по разработке новых видов реагентов для извлечения золота показали, что реагенты класса дитиокарбаматов ДМДК и ДЭДК являются эффективными собирателями для извлечения золота из упорных руд. Реагенты этого класса более селективные по сравнению с ксантогенатом по отношению к золотосодержащим минералам [9–11]. Из аналитической химии известно, что соли дитиокарбаминовой кислоты могут образовывать комплексные соединения с золотом. Дитиокарбаматы взаимодействуют с ионами золота, образуя соединения, в которых золото находится в состоянии окисления I, II и III [12].

Исследования по применению цианэтилированного диэтилдитиокарбамата во флотации медно-порфириновых руд показали, что при использовании его в качестве дополнительного к ксантогенату собирателя наблюдалось повышение извлечения меди и золота, а при флотации свинцово-цинковых руд — увеличение извлечения свинца и серебра [13–15]. В настоящее время на большинстве обогатительных фабрик, перерабатывающих золотосодержащие руды, используют сильный, но малоселективный собиратель — ксантогенат. Реагенты класса дитиокарбаматов, обладая селективными собирательными свойствами, являются перспективными реагентами для извлечения золота. Расширение ассортимента доступных отечественных реагентов избирательного действия — актуальная задача в области флотационного обогащения комплексных золотосодержащих руд.

Выбор оптимальных условий формирования гидрофобного слоя собирателя на поверхности золотосодержащих минералов — определяющий фактор повышения извлечения благородных металлов из труднообогатимых руд. Необходимо исследование комплексообразования реагентов с Au и характера их адсорбции на поверхности сульфидов в условиях флотации. Цель настоящей работы — изучение процессов комплексообразования морфолиндитиокарбамата (МДТК) и S-цианэтил N, N-диэтилдитиокарбамата (ЦЭДЭТК) с ионами золота и анализ их адсорбции на поверхности халькопирита, арсенопирита и пирита с применением методов УФ-спектроскопии (Shimadzu UV-1800), аналитической сканирующей электронной (LEO 1420VP INCA Oxford 350) и лазерной микроскопии (KEYENCE VK-9700) в условиях флотации золотосодержащих руд. Ниже приведены формулы реагентов МДТК и ЦЭДЭТК:



АНАЛИЗ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ДИТИОКАРБАМАТОВ

НА ОСНОВЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К ЗОЛОТУ

Изучение комплексообразования морфолиндитиокарбамата натрия и S-цианэтил N, N-диэтилдитиокарбамат с Au в водных растворах при комнатной температуре выполнено методом УФ-спектрофотометрии. На спектрофотометре Shimadzu UV-1800 снимались УФ-спектры индивидуальных веществ и реакционных смесей (рис. 1). В качестве источника растворенного золота использовался раствор $H[AuCl_4]$. Характеристические максимумы светопоглощения наблюдались при 219 и 285 нм (рис. 1, спектр 2).

Морфолиндитиокарбамат применяют для фотометрического определения Cu, Co и Ni в водно-метанольной среде. Золото в промышленных образцах определяют в 2 М HCl, измеряя оптическую плотность растворов соединения Au с морфолиний морфолиндитиокарбаматом при 317 нм ($\varepsilon = 37250$). Максимум при 278 нм не используется, так как в этой области реагент сильно поглощает свет. Спектры поглощения диэтилдитиокарбамата золота (III) в бензоле содержат максимумы при 420, 475 и 570 нм ($\varepsilon = 2500$), в трибутилфосфате при 420 нм. Максимумы поглощения морфолиндитиокарбамата золота (III) лежат в области 440 нм ($\varepsilon = 1800$) и 317 нм ($\varepsilon = 37250$). Окраска этого комплекса устойчива в течение 2 ч в концентрированных растворах HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ и CH₃COOH. В присутствии HNO₃ или HClO₄ окраска быстро исчезает [12]. УФ-спектр исходного водного раствора МДТК (рис. 1а, спектр 1) имеет характерные максимумы поглощения при 206, 261, 285 нм.

При смешивании раствора МДТК с H[AuCl₄] в объемном соотношении 1:1 в УФ-спектрах реакционной смеси появляются новые ярко выраженные пики при 276, 313 нм, которых нет в спектрах исходных веществ. Это свидетельствует об образовании комплексного соединения МДТК с Au (рис. 1а, спектр 3) [16].

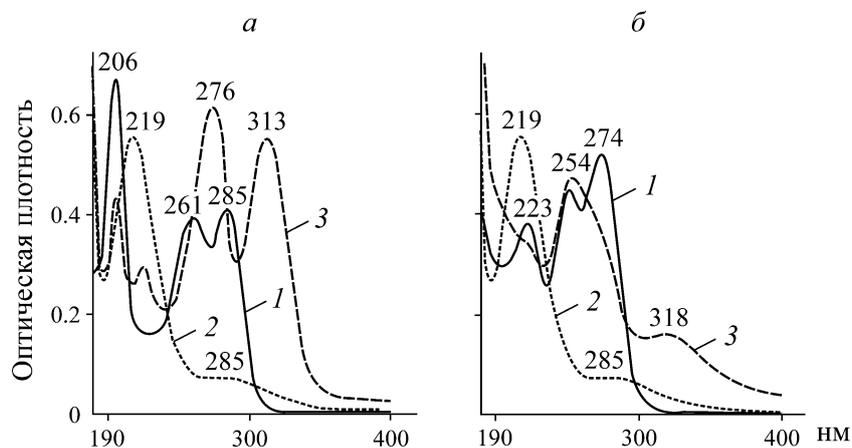


Рис. 1. УФ-спектры: а — растворов МДТК (1), золота (2) и реакционной смеси МДТК с золотом (3); б — растворов ЦЭДЭТК (1), золота (2) и реакционной смеси ЦЭДЭТК с золотом (3)

УФ-спектр исходного водного раствора ЦЭДЭТК (рис. 1б, спектр 1) имеет характерные максимумы поглощения при 223, 252, 274 нм. При смешивании раствора ЦЭДЭТК с H[AuCl₄] в объемном соотношении 1:1 в УФ-спектрах реакционной смеси обнаруживается исчезновение пика ЦЭДЭТК при 274 нм и появление новых максимумов при 254, 318 нм. Изменения в спектрах указывают на образование комплексного соединения ЦЭДЭТК с Au (рис. 1б, спектр 3) [16].

Таким образом, спектрофотометрическим методом показана способность морфолиндитиокарбамата и S-цианэтил N, N-диэтилдитиокарбамата к образованию комплексных соединений с золотом в условиях, близких флотационным.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОГО СЛОЯ МДТК И ЦЭДЭТК НА ХАЛЬКОПИРИТЕ, АРСЕНОПИРИТЕ И ПИРИТЕ

Анализ адсорбции МДТК и ЦЭДЭТК на халькопирите, арсенопирите и пирите методом сканирующей лазерной и электронной микроскопии выполнен на полированных аншлифах минералов 1 × 1 см. Аншлиф минерала обрабатывали раствором реагента, а затем просматри-

вали на микроскопе. Состояние поверхности сульфидных минералов до и после контакта с растворами реагентов оценивали на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе KEYENCE VK-9700. Данный микроскоп позволяет получать цветные изображения, проводить бесконтактные измерения высокой четкости. Измерение площадей новообразованных фаз реагента на поверхности аншлифов минералов осуществляли с помощью программного обеспечения VK-Analyzer на основе цветного снимка путем заливки подобранным градиентом области объекта. Адсорбцию реагента по разработанной методике оценивали по степени покрытия поверхности минерала реагентом [10, 11]. Изображения аншлифов исходных минералов и после воздействия реагента МДТК представлены на рис. 2, микрофотографии аншлифов халькопирита, арсенопирита и пирита после воздействия реагента МДТК — на рис. 3.

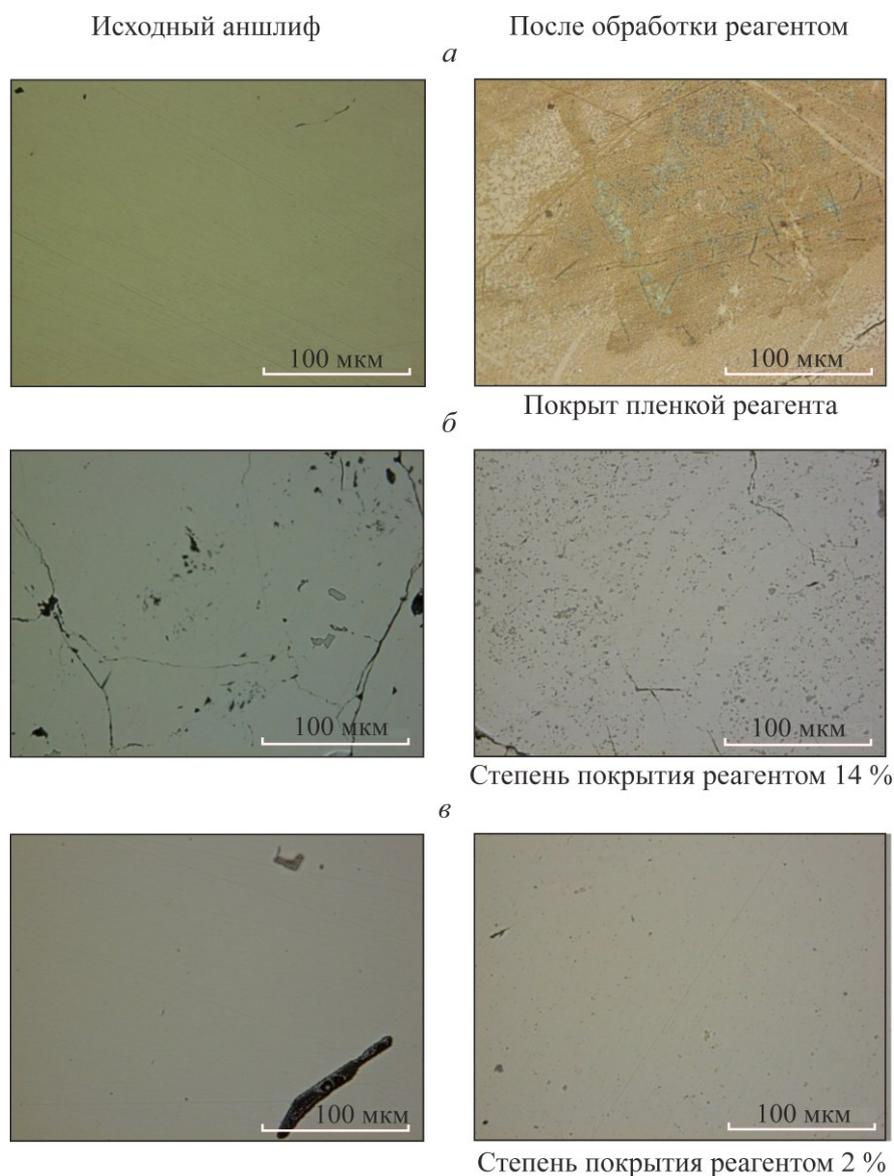


Рис. 2. Изображения аншлифов минералов исходных и после воздействия реагента МДТК, сделанные с помощью лазерного микроскопа KEYENCE VK-9700: *a* — халькопирит; *б* — арсенопирит; *в* — пирит

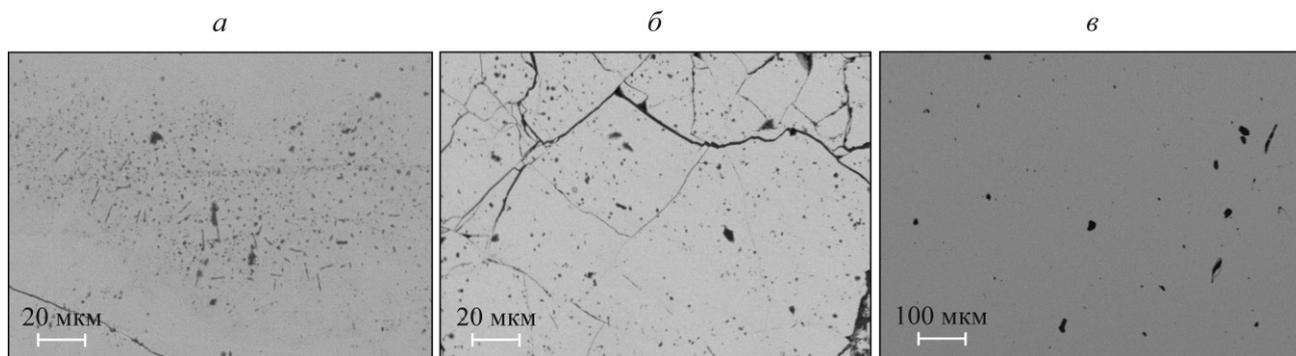


Рис. 3. Микрофотографии аншлифов минералов, полученные на микроскопе LEO 1420VP, после воздействия реагента МДТК: *а* — халькопирит; *б* — арсенопирит; *в* — пирит

Анализ изображений поверхности аншлифов халькопирита, арсенопирита и пирита после взаимодействия с МДТК показал, что на поверхности сульфидов появляются дискретные новообразования размером около 1 мкм (рис. 2, 3). Халькопирит после контакта с МДТК полностью покрылся пленкой светло-коричневого цвета. Проведенные замеры на нескольких участках поля зрения обнаружили, что площадь покрытия реагентом МДТК поверхности арсенопирита составила 14 %, пирита — 2 %.

Исследованиями с помощью метода лазерной микроскопии установлено, что обработка аншлифа халькопирита реагентом ЦЭДЭТК приводит к появлению на поверхности минерала мелких новообразований, которые видны при большом увеличении. Кроме того, наблюдается новая фаза в виде дискретных плоских капель округлой формы размером 31×28 и 28×23 мкм, высотой 1 мкм. На аншлифах пирита и арсенопирита после воздействия реагента ЦЭДЭТК выявлено лишь небольшое количество очень мелких новообразований.

ВЛИЯНИЕ РЕАГЕНТОВ МДТК И ЦЭДЭТК НА ФЛОТИРУЕМОСТЬ ХАЛЬКОПИРИТА, АРСЕНОПИРИТА И ПИРИТА

Халькопирит, арсенопирит и пирит — основные минералы, присутствующие в рудах цветных и благородных металлов, обладающие при флотации близкими технологическими свойствами. Тонкая вкрапленность и слабая раскрываемость минералов обуславливают необходимость тонкого измельчения (степень измельчения 85–90 % класса –0.074 мм). Новые реагенты класса дитиокарбаматов — морфолиндитиокарбамат и S-цианэтил N, N-диэтилдитиокарбамат изучены с целью возможности их использования для отделения халькопирита от арсенопирита и пирита и получения медного концентрата с пониженным содержанием мышьяка. Исследование флотационных свойств сульфидных минералов реагентом ЦЭДЭТК выполнено на минеральных фракциях халькопирита Мальцевского, арсенопирита Дарасунского и пирита Кургашиканского месторождений (таблица).

Расход собирателей изменяли от 0 до 400 г/т. Камера флотационной машины 18 мл. Навеска минерала составляет 2 г крупностью –0.1 + 0.063 мм. В качестве пенообразователя использовали Флотол Б на основе соснового масла. Время агитации суспензии 5 мин, время флотации 3 мин.

Элементный состав образцов халькопирита, арсенопирита и пирита

Образец	Fe	Cu	Zn	Pb	Mo	As	S
CuFeS ₂	27.54	28.54	1.91	3.19	Н/о	Н/о	29.17
FeAsS	31.65	0.02	Н/о	0.01	Н/о	42.08	19.66
FeS ₂	42.00	0.20	—	—	—	0.04	45.00

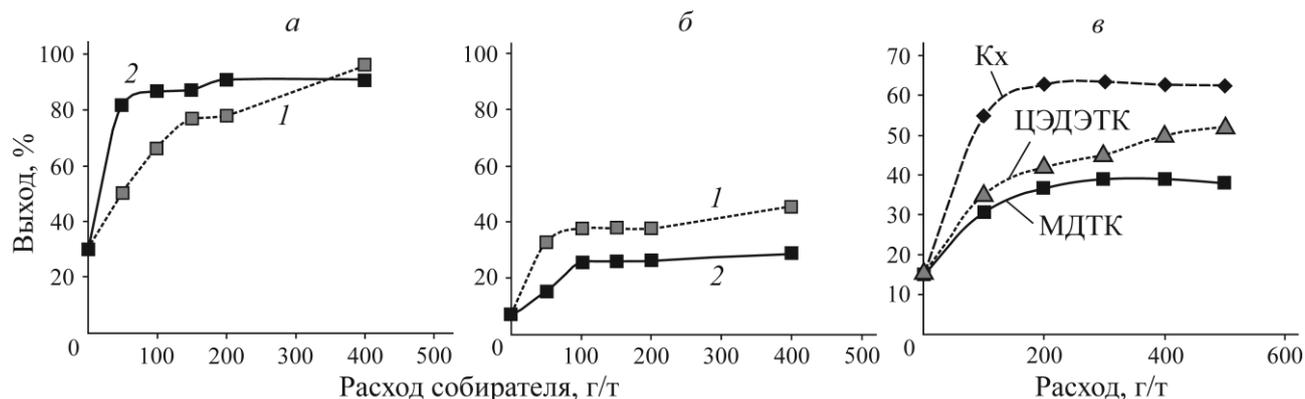


Рис. 4. Зависимость выхода концентрата при флотации халькопирита (а) и арсенопирита (б) от расхода собирателей (1 — ксантогенат; 2 — ЦЭДЭТК) и зависимость флотуемости пирита (в) от расхода собирателей

В результате флотационных испытаний на чистых минералах установлено, что применение нового реагента при его расходе 100 г/т усиливает флотоактивность халькопирита, в отличие от флотации бутиловым ксантогенатом, что делает перспективным его применение в цикле медной флотации. Наиболее эффективен ЦЭДЭТК при расходах 50–120 г/т (рис. 4а). Флотуемость арсенопирита реагентом ЦЭДЭТК на 10–25 % ниже, чем при использовании ксантогената (~35 %) (рис. 4б). При расходе ЦЭДЭТК 100 г/т разница во флотации халькопирита и арсенопирита составляет 62 %, что на 34 % больше по сравнению с использованием Кх. Этот факт окажет положительный эффект при получении Си концентратов с пониженным содержанием As. Флотуемость пирита реагентами МДТК и ЦЭДЭТК на 20–35 % ниже, чем с использованием традиционного ксантогената (рис. 4в), что также положительно скажется на качестве медного концентрата при флотации сульфидных руд. Получены новые данные о селективности действия ЦЭДЭТК и МДТК на флотуемость халькопирита, арсенопирита и пирита, свидетельствующие о целесообразности применения этих реагентов при флотационном извлечении цветных металлов и золота при обогащении сульфидных и малосульфидных руд.

ВЫВОДЫ

Методом УФ-спектрофотометрии показано образование комплексных соединений морфолиндитиокарбамата и S-цианэтил N, N-диэтилдитиокарбамата с золотом в растворе и определено изменение концентрации реагентов в результате контакта с золотосодержащими сульфидными минералами. С помощью сканирующей электронной и лазерной микроскопии установлена способность морфолиндитиокарбамата и S-цианэтил N, N-диэтилдитиокарбамата к формированию устойчивого адсорбционного слоя на поверхности золотосодержащих сульфидов, что позволяет предложить их в качестве новых селективных собирателей для извлечения золота из упорных руд. Анализ изображений поверхности халькопирита, арсенопирита и пирита после контакта с МДТК и количественная оценка площади покрытия реагентом показали, что на поверхности минералов появляются дискретные новообразования размером около 1 мкм, при этом халькопирит практически полностью покрыт новой фазой светло-коричневого цвета, площадь покрытия арсенопирита составила 14 %, пирита — 2 %.

В условиях мономинеральной флотации разница во флотуемости халькопирита и арсенопирита реагентом ЦЭДЭТК составляет 62 %, что на 34 % больше, по сравнению с использованием бутилового ксантогената. Отмеченная селективность действия ЦЭДЭТК по отношению к арсенопириту может оказать положительный эффект при флотационном получении Си концентратов с пониженным содержанием As.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **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 // Цв. металлы. — 2017. — № 10. — С. 8–13.
2. **Игнаткина В. А., Бочаров В. А.** Схемы флотации сульфидов цветных металлов на основе использования сочетания собирателей // Горн. журн. — 2010. — № 12. — С. 58–64.
3. **Соложенкин П. М.** Развитие принципов выбора реагентов для флотации минералов сурьмы и висмута // ДАН. — 2016. — Т. 466. — № 5. — С. 599–562.
4. **Рябой В. И.** Производство и использование флотационных реагентов в России // Горн. журн. — 2011. — № 2. — С. 49–53.
5. **Mikil H., Hirajima T., Muta Y., Suyantara G. P. W., and Sasaki K.** Investigation of reagents for selective flotation on chalcopyrite and molybdenite, Proc. of XXIX Int. Min. Proc. Congr. (IMPC 2018), 2019. — P. 1854–1861.
6. **Kaihua Huang, Xiaoping Huang, Yun Jia, Shuai Wang, Zhanfang Cao, and Hong Zhong.** A novel surfactant styryl phosphonate mono-iso-octyl ester with improved adsorption capacity and hydrophobicity for cassiterite flotation, Min. Eng., 2019, Vol. 142, 105895. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105895>.
7. **Tijsseling L. T., Dehaine Q., Rollinson G. K., and Glass H. J.** Flotation of mixed oxide sulphide copper-cobalt minerals using xanthate, dithiophosphate, thiocarbamate and blended collectors, Min. Eng., 2019, Vol. 138. — P. 246–256. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.022>.
8. **Lin Q., Gu G., and Wang H.** Recovery of molybdenum and copper from porphyry ore via isoflotability flotation, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27.I-10. — P. 2260–2271.
9. **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 // Горн. журн. — 2017. — № 11. — С. 89–93.
10. **Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Минаев В. А.** Количественная оценка адсорбционного слоя комбинированного диэтилдитиокарбамата на халькопирите и арсенопирите методом измерения параметров рельефа поверхности // Цв. металлы. — 2018. — № 7. — С. 27–32.
11. **Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Минаев В. А., Ланцова Л. Б.** Модифицирование поверхности сульфидных минералов и касситерита устойчивыми комплексами металл-дибутилдитиокарбамат // Обогащение руд. — 2017. — № 5 (371). — С. 15–20.
12. **Бырько В. М.** Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984. — 342 с.
13. **Глинкин В. А., Иванова Т. А., Шихкеримов П. Г.** Синтез и исследование флотационного действия реагента ДЭЦЭ // Цв. металлургия. — 1989. — № 1. — С. 14–15.
14. **Глинкин В. А.** Исследование и разработка процесса селективной флотации полиметаллических серебряносодержащих руд с применением диметилдитиокарбамата натрия: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М., 2004. — 26 с.
15. **Иванов А. А.** Извлечение золота при обогащении медно-молибденовых руд // Золотодобывающая пром-сть. — 2017. — № 5. — С. 8–9.
16. **Бек М., Надьпал И.** Исследование комплексообразования новейшими методами. — М.: Мир, 1989. — 413 с.

Поступила в редакцию 16/III 2020
После доработки 18/III 2020
Принята к публикации 10/IV 2020