

УДК 622.765

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ СОБИРАТЕЛЕЙ
КЛАССА ЦИКЛИЧЕСКИХ И АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИТИОКАРБАМАТОВ
ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТОНОСНЫХ СУЛЬФИДОВ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ РУД**

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

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

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 флотуемость золотоносных сульфидов относительно не содержащих золота минералов, что оказывает положительный эффект при флотационном получении Au – Cu концентратов с пониженным содержанием As и Fe.

Золотоносные сульфиды, комплексные руды, халькопирит, арсенопирит, флотация, адсорбция, дитиокарбаматы, комплексообразование

DOI: 10.15372/FTPRPI20210113

Создание эффективных реагентов для флотации тонковкрапленного золота из упорных сульфидных и малосульфидных руд — актуальная научная и практическая задача. Ее решение направлено на повышение извлечения благородных металлов, сокращение их потерь с отвальными продуктами обогащения и получение богатых по золоту концентратов за счет максимальной селекции золотоносных сульфидных минералов от не содержащих золота пирита и арсенопирита [1 – 14].

Изучение и создание новых флотационных реагентов базируются на фундаментальных знаниях с использованием современных физических и физико-химических методов анализа с высокой разрешающей способностью, новых методических подходов к изучению состава, структуры и свойств минеральных объектов на микро- и наноуровне, фазовых и химических преобразований минералов при формировании адсорбционного слоя на минеральных частицах.

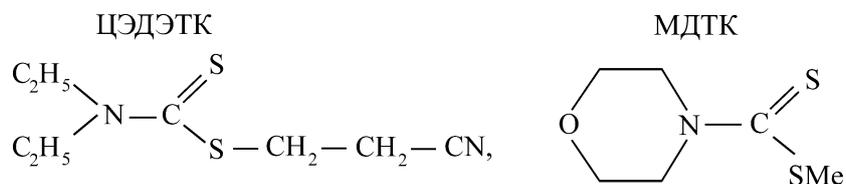
Проведенные в ИПКОН РАН исследования по разработке новых видов реагентов для извлечения золота из упорных руд показали, что реагенты класса дитиокарбаматов — ДМДК, ДЭДК модифицированный, ОПДТК, ДБДК более селективны по сравнению с традиционно применяемым бутиловым ксантогенатом за счет образования устойчивых комплексных со-

единений с Au [15–19]. Реагент ЦЭДЭТК рекомендован для повышения извлечения меди из Cu-порфировых руд, свинца и серебра из Pb–Zn руд [20–22]. В аналитической химии соли дитиокарбаминовой кислоты используются для количественного определения различных металлов благодаря их способности к комплексообразованию. В частности, морфолиндитиокарбамат МДТК применяют для фотометрического определения Cu, Co, Ni и Au. Комплекс МДТК с Au определяют в 2 М HCl, измеряя оптическую плотность раствора при длине волны 317 нм (коэффициент экстинкции $\varepsilon = 37250$) [23]. Получен комплекс МДТК с Au при смешивании раствора МДТК с $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ в объемном соотношении 1 : 1. Его образование подтверждено появлением ярко выраженных пиков поглощения при 276, 313 нм в УФ-спектре, которых нет в спектрах исходных веществ [24]. Кроме того, методами сканирующей аналитической электронной и лазерной микроскопии установлена адсорбция МДТК на халькопирите, а количественная оценка площади покрытия поверхности халькопирита реагентом МДТК с применением авторской методики [16] показала, что халькопирит практически полностью покрыт реагентом, в отличие от арсенопирита и пирита [24].

Способность S-цианэтил N, N-диэтилдитиокарбамата (ЦЭДЭТК) к образованию комплекса с Au в растворе установлена УФ-спектрофотометрией по максимумам поглощения при 254 и 318 нм [24]. Более того, в условиях мономинеральной флотации ЦЭДЭТК повышает флотиримость халькопирита по сравнению с бутиловым ксантогенатом в 2 раза, при этом значительно возрастает разница во флотиримости халькопирита и арсенопирита, что оказывает положительный эффект при флотационном получении Au–Cu концентратов с пониженным содержанием As.

Цель настоящей работы — обоснование механизма селективного воздействия реагентов МДТК и ЦЭДЭТК на сульфидные минералы с низкоразмерным золотом для повышения эффективности их флотационного извлечения в концентраты при обогащении упорных золотосодержащих руд. Модельные образцы сульфидных минералов с низкоразмерным золотом получены по методике ИПКОН РАН [19]. В качестве источника растворенного золота использован раствор $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ ($\lambda_{\text{max}} = 219$ и 285 нм). Экспериментальные образцы реагентов МДТК и ЦЭДЭТК синтезированы в лаборатории АО “Волжский оргсинтез”.

Ниже приведены структурные формулы S-цианэтил N, N-диэтилдитиокарбамата и морфолиндитиокарбамата:



Формирование адсорбционного слоя реагентов МДТК и ЦЭДЭТК на поверхности золото-содержащих сульфидов изучено методами УФ-спектрофотометрии (Shimadzu UV-1800), ASEM (LEO 1420VP INCA 350), аналитической сканирующей электронной ASEM (TESCAN MIRA3 X-MAX 80 AZtec, Oxford Instruments) и лазерной SLM (KEYENCE VK-9700) микроскопии. Электрохимические характеристики минералов в растворах реагентов изучены потенциометрическим методом (иономер) на минеральных электродах. Экспериментальные данные по изменению электродных потенциалов халькопирита, арсенопирита и пирита, pH и Eh растворов от концентрации реагента ЦЭДЭТК показали различную степень воздействия реагента на поверхность минералов.

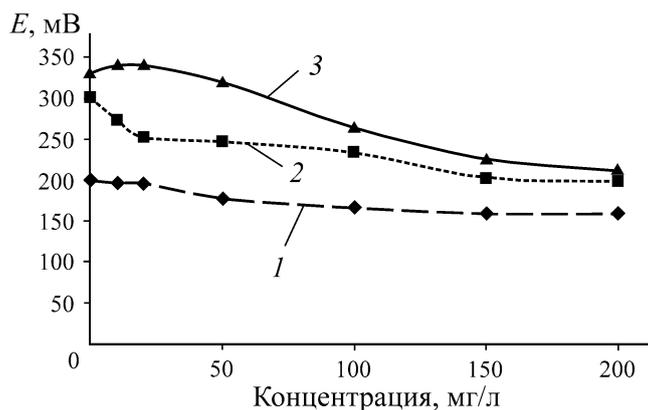


Рис. 1. Зависимость потенциала минеральных электродов арсенопирита (1), пирита (2) и халькопирита (3) от концентрации реагента ЦЭДЭТК в растворе

Установлено, что в присутствии реагента максимальное снижение электродного потенциала наблюдается для халькопирита (на 100 мВ), минимальное (40 мВ) — арсенопирита (рис. 1). Потенциал пирита снижается на 75 мВ. Таким образом, реагент ЦЭДЭТК наиболее активно взаимодействует с поверхностью халькопирита и наименее активно с арсенопиритом, что может оказать положительное воздействие на получение медного концентрата с пониженным содержанием мышьяка.

Поскольку МДТК и ЦЭДЭТК активно адсорбируются на халькопирите, для выявления механизма закрепления реагентов и обоснования повышения флотуемости минерала исследовано комплексобразование МДТК и ЦЭДЭТК с Cu в условиях флотации. Изучение комплексобразования морфолиндитиокарбамата натрия и S-цианэтил N, N-диэтилдитиокарбамат с Cu в водных растворах при комнатной температуре выполнено методом УФ-спектрофотометрии. На спектрофотометре Shimadzu UV-1800 сняты УФ-спектры индивидуальных веществ и реакционных смесей (рис. 2). В качестве источника ионов меди использован раствор сульфата меди, пик поглощения наблюдался при 200 нм (рис. 2, спектр 1). УФ-спектр исходного водного раствора МДТК (рис. 2а, спектр 1) имеет характерные максимумы светопоглощения при 206, 261, 285 нм. При смешивании раствора МДТК с CuSO₄ в мольном соотношении 1 : 1 в УФ-спектрах реакционной смеси появляются новые ярко выраженные пики при 271, 289 и 429 нм (рис. 2а, спектр 3), которых нет в спектрах исходных веществ, смесь окрашивается в светло-коричневый цвет, свидетельствуя об образовании комплексного соединения МДТК с Cu [23, 25].

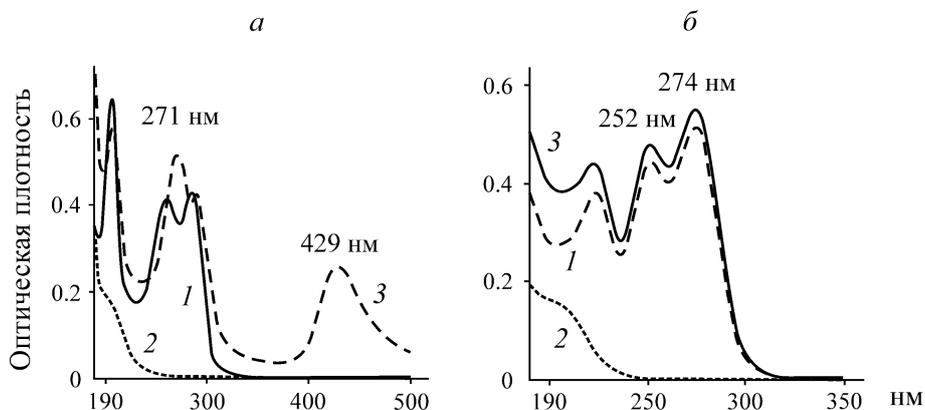


Рис. 2. УФ-спектры: а — растворов МДТК (1), CuSO₄ (2) и реакционной смеси МДТК с Cu (3); б — ЦЭДЭТК (1), CuSO₄ (2) и реакционной смеси ЦЭДЭТК с Cu (3)

УФ-спектр исходного водного раствора ЦЭДЭТК (рис. 2б, спектр 1) имеет характерные максимумы поглощения при 223, 252, 274 нм. При смешивании раствора ЦЭДЭТК с CuSO_4 (1 : 1) в УФ-спектре сохраняются полосы поглощения исходного ЦЭДЭТК и появление новых максимумов не наблюдается (рис. 2б, спектр 3). Таким образом, ЦЭДЭТК в отличие от МДТК не образует химического соединения с Cu в данных условиях.

Анализ адсорбции МДТК и ЦЭДЭТК на минералах с нанесенным золотом (халькопирите, арсенопирите и пирите) методом сканирующей лазерной и электронной микроскопии выполнен на полированных аншлифах минералов 1×1 см. Аншлиф минерала помещали в золотосодержащий раствор $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ на 2 ч, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе. Далее аншлиф с низкоразмерным золотом обрабатывали раствором реагента концентрацией 100 мг/л, промывали, высушивали и анализировали на микроскопе.

Оценка состояния поверхности аншлифов природных сульфидных минералов и с нанесенным золотом до и после контакта с растворами реагентов проводилась на сканирующем электронном микроскопе LEO 1420VP и сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения с катодом Шоттки TESCAN MIRA3, оснащенный безазотной системой микроанализа X-MAX 80 под управлением программного обеспечения AZtec производства Oxford Instruments, а также на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе KEYENCE VK-9700.

Анализ изображений аншлифов халькопирита и арсенопирита с Au , обработанных МДТК, показал, что после контакта минералов с реагентом на поверхности сульфидов появляются дискретные новообразования органической фазы (рис. 3, 4).

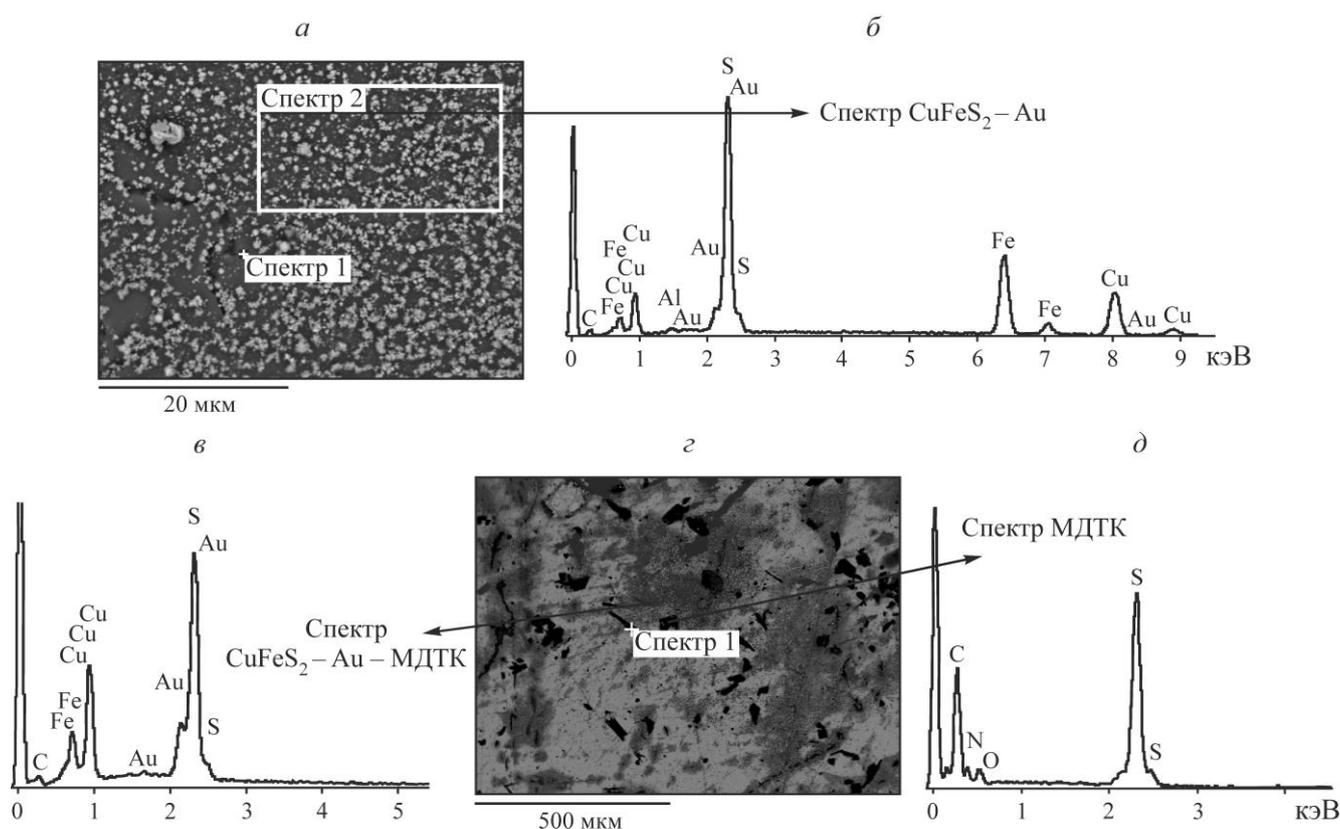


Рис. 3. ASEM-снимки (а, с) и X-гау-спектры (б, в, д) участков поверхности аншлифа халькопирита с Au после воздействия реагента МДТК

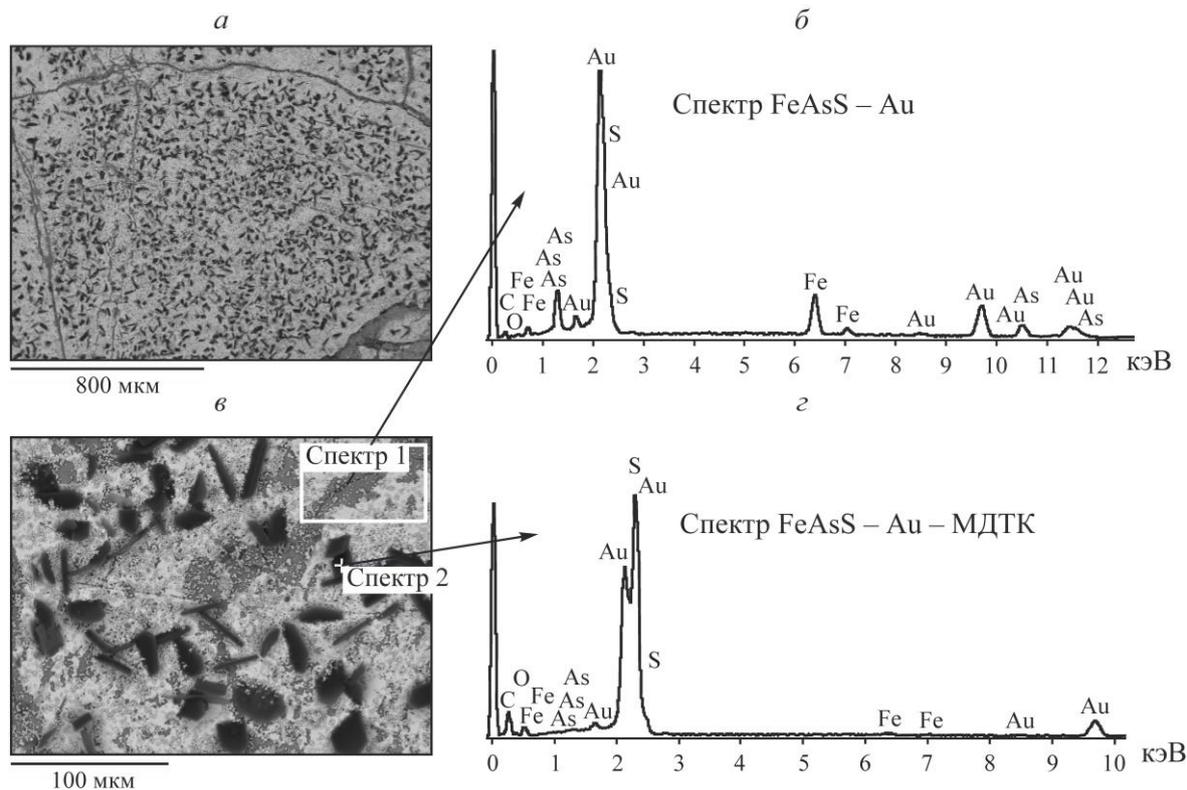


Рис. 4. ASEM-снимки (а, в) и X-ray-спектры (б, г) участков поверхности аншлифа арсенопирита с Au после воздействия реагента МДТК

На халькопирите с низкоразмерным золотом (светло-серая поверхность, рис. 3а) отчетливо видны более темные сероватые участки пленки реагента. Съёмку проводили с различным увеличением для более четкой идентификации участков, покрытых МДТК, и свободной от реагента поверхности минерала. При небольшом увеличении (метка 500 мкм) и скорости сканирования удалось получить спектр органической фазы реагента без минеральной подложки (рис. 3д). В нем нет пиков Au, Cu, Fe халькопирита, присутствуют только пики C, O, N и S, относящиеся к структуре молекулы реагента. На арсенопирите с низкоразмерным золотом (светлая поверхность, рис. 4а, в) также видны характерные сероватые участки с адсорбированными тонкими дискретными пленками реагента МДТК (рис. 4б, г).

Изображения аншлифов халькопирита с искусственно нанесенным золотом после воздействия реагентов МДТК и ЦЭДЭТК, полученные на сканирующем лазерном микроскопе KEYENCE VK-9700, позволяющем анализировать тонкие пленки органического и неорганического происхождения на поверхности минералов, показали закрепление обоих реагентов (рис. 5). Однако форма новообразований, характер закрепления и количество фазы реагента отличаются. Поверхность халькопирита в большей степени изменена под действием МДТК (темные участки, рис. 5б), площадь покрытия выше, характер изображения свидетельствует о химическом взаимодействии МДТК как с Au, так и с Cu в кристаллической решетке минерала. В случае ЦЭДЭТК на поверхности халькопирита наблюдаются тонкие дискретные светло-серые пленки реагента, в большей степени на участках с дискретными фазами низкоразмерного Au (рис. 5а). Таким образом, МДТК закрепляется на халькопирите с золотом как в форме комплексов с Au, так и комплексов с Cu, ЦЭДЭТК образует соединение с Au.

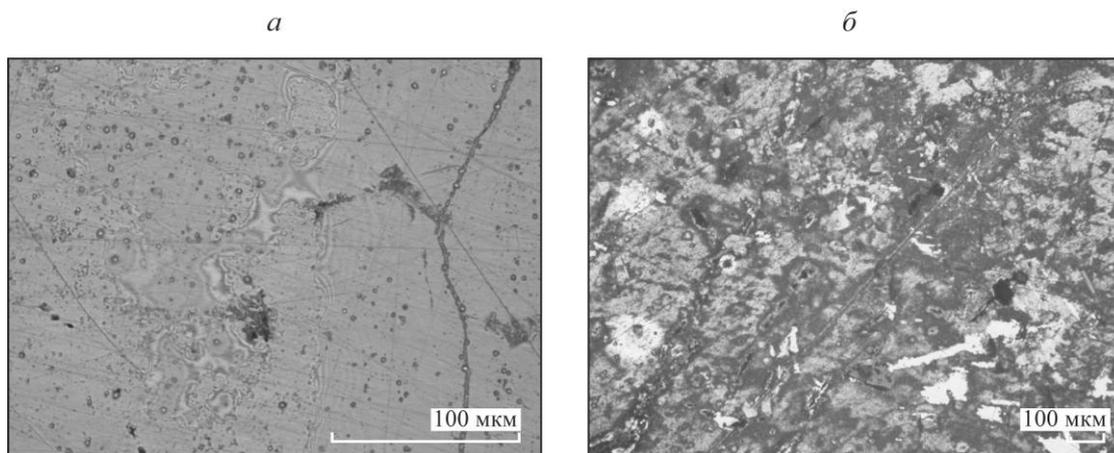


Рис. 5. SLM-снимок аншлифов халькопирита с Au и реагентами ЦЭДЭТК (а) и МДТК (б)

Дополнительное исследование аншлифов халькопирита с золотом после контакта с раствором ЦЭДЭТК выполнено на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения с катодом Шоттки TESCAN MIRA3, оснащенный безазотной системой микроанализа X-MAX 80 под управлением программного обеспечения AZtec (Oxford Instruments). Спектры приведены на рис. 6. На ASEM-снимках аншлифа халькопирита после обработки реагентом ЦЭДЭТК обнаруживаются темные пятна, рентгеновские спектры которых характеризуются повышенным содержанием углерода и азота (рис. 6б, спектр 2), что свидетельствует об адсорбции органического реагента ЦЭДЭТК на поверхности минерала.

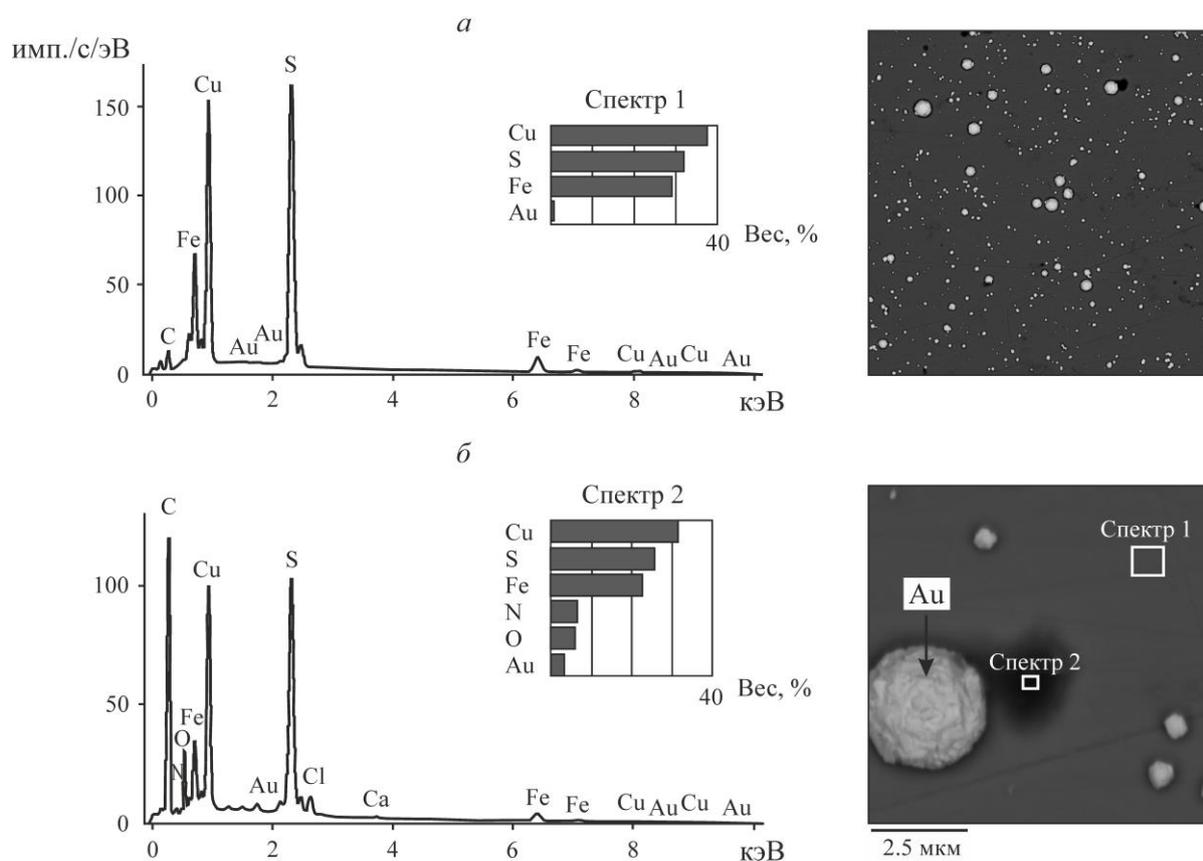


Рис. 6. X-ray-спектры и ASEM-снимки аншлифа халькопирита с Au (а) и ЦЭДЭТК (б)

Сравнение спектров до и после контакта с реагентом программным обеспечением AZtec однозначно подтверждает, что пики С, N, S принадлежат адсорбированной молекуле реагента ЦЭДЭТК на поверхности золотоносного халькопирита (рис. 7).

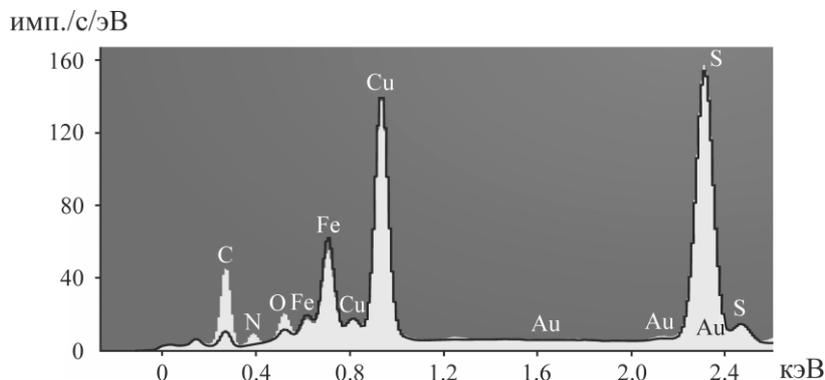


Рис. 7. Сравнение энергодисперсионных спектров аншлифа халькопирита с нанесенным золотом и реагента ЦЭДЭТК на поверхности минерала. Черная линия — спектр минерала, белый спектр — реагент

Исследование флотационных свойств сульфидных минералов с нанесенным золотом и без него реагентами МДТК и ЦЭДЭТК при индивидуальной подаче и в сочетании с бутиловым ксантогенатом выполнено на мономинеральных фракциях халькопирита Кафанского и арсенопирита Дарасунского месторождений. Расход собирателей изменяли от 0 до 300 г/т, расход вспенивателя Флотол Б на основе соснового масла 100 г/т. При применении композиции реагентов соотношение расходов постоянно 1 : 1. Камера флотационной машины 18 мл. Навеска минерала 2 г крупностью $-0.1 + 0.063$ мм. Время агитации с реагентами 2 мин, время флотации 3 мин. Кривые флотируемости на рис. 8а свидетельствуют о том, что оба реагента гидрофобизируют поверхность природного халькопирита и с увеличением расхода выход концентрата возрастает с 22 до 68 % (МДТК) и 70 % (ЦЭДЭТК). Флотируемость халькопирита с золотом возрастает до 80–90 % при суммарном расходе собирателей МДТК + Кх и ЦЭДЭТК + Кх в 3 раза ниже, чем минерала без золота. Наиболее ярко селективность действия МДТК и ЦЭДЭТК по отношению к золотосодержащим минералам проявилась при флотации природного и золотоносного арсенопирита (рис. 8б). Флотируемость арсенопирита без золота составляла 30–35 %, арсенопирита с золотом — 60–70 %.

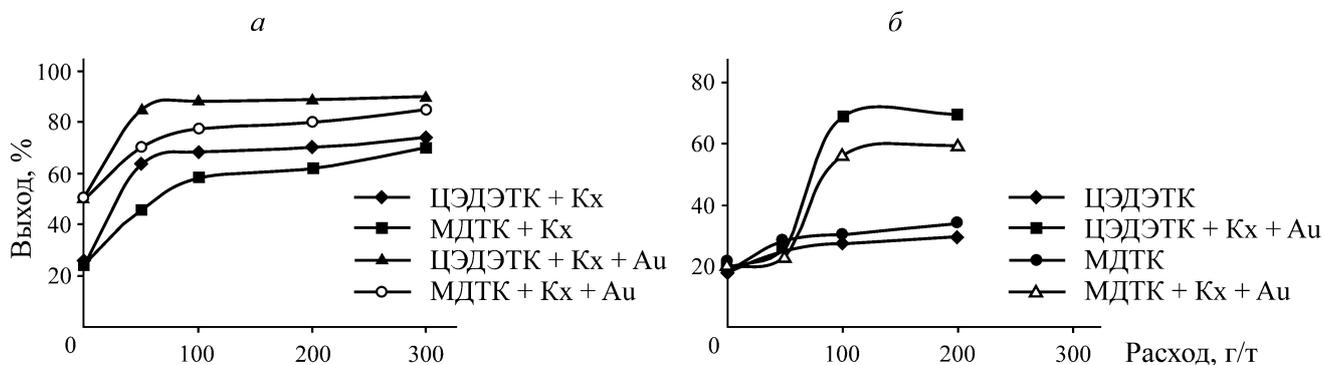


Рис. 8. Флотация халькопирита (а) и арсенопирита (б) с низкоразмерным золотом и природных образцов реагентами ЦЭДЭТК и МДТК при индивидуальной подаче и в сочетании с бутиловым ксантогенатом Кх

На основе полученных данных обоснован механизм селективного взаимодействия новых реагентов класса дитиокарбаматов — МДТК и ЦЭДЭТК с низкоразмерным золотом на поверхности халькопирита и арсенопирита, а также подтверждена перспективность их использования для повышения извлечения золота из комплексных руд.

ВЫВОДЫ

Спектрофотометрическим методом показана способность морфолиндитиокарбамата к образованию комплексного соединения с Cu в условиях, близких к флотационным. Адсорбция МДТК на халькопирите происходит в результате формирования морфолиндитиокарбамата меди на поверхности минерала. Методами УФ-спектроскопии, SLM и ASEM-микроскопии научно обоснован и экспериментально подтвержден механизм взаимодействия новых комплексообразующих реагентов класса дитиокарбаматов МДТК и ЦЭДЭТК с низкоразмерным золотом на поверхности золотосодержащих минералов, способных обеспечить селективную гидрофобизацию золотосодержащих сульфидов и эффективное извлечение микро- и наноразмерного золота из труднообогатимых комплексных руд. МДТК и ЦЭДЭТК повышают флотирруемость золотосодержащих сульфидов относительно не содержащих золота минералов, что оказывает положительный эффект при флотационном получении Au–Cu концентратов с пониженным содержанием мышьяка и железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Иванова Т. А., Зимбовский И. Г., Гетман В. В., Каркешкина А. Ю.** Подготовка и апробация аналитического реагента дитиопирилметана в качестве реагента для флотации минералов // Обогащение руд. — 2018. — № 12. — С. 38–44.
2. **Брагин В. И., Бурдакова Е. А., Кондратьева А. А., Плотникова А. А., Бакшеева И. И.** Исследование на обогатимость флотационным методом лежалых золотосодержащих хвостов // ФТПРПИ. — 2018. — № 4. — С. 152–160.
3. **Александрова Т. Н., Орлова А. В., Таранов В. А.** Повышение эффективности переработки комплексных медных руд варьированием реагентного режима // ФТПРПИ. — 2020. — № 6. — С. 116–124.
4. **Chanturiya V. A. and Kondratiev S. A.** Contemporary understanding and developments in the flotation theory of non-ferrous ores, *Miner. Process. and Extr. Metall. Rev.*, 2019, Vol. 40, No. 6. — P. 390–401.
5. **Кондратьев С. А., Гаврилова Т. Г.** Механизм работы физической формы сорбции на примере активации сульфидных минералов ионами тяжелых металлов // ФТПРПИ. — 2018. — № 3. — С. 121–136.
6. **Игнаткина В. А., Бочаров В. А.** Схемы флотации сульфидов цветных металлов на основе использования сочетания собирателей // Горн. журн. — 2010. — № 12. — С. 58–64.
7. **Соложенкин П. М.** Развитие принципов выбора реагентов для флотации минералов сурьмы и висмута // Докл. АН РАН. — 2016. — Т. 466. — № 5. — С. 599–562.
8. **Рябой В. И.** Производство и использование флотационных реагентов в России // Горн. журн. — 2011. — № 2. — С. 49–53.
9. **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.
10. **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, *J. Miner. Eng.*, 2019, Vol. 142. — 105895.

11. **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, *J. Miner. Eng.*, 2019, Vol. 138. — P. 246–256.
12. **Lin Q., Gu G. and Wang H.** Recovery of molybdenum and copper from porphyry ore via isoflotability flotation, *Transactions Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27, 10. — P. 2260–2271.
13. **Ramesh Bala P., Venkatesh P., and Abdul Jabbar A.** Influence of dithiocarbamate on metal complex and thin film depositions, *Int. J. Innovative Res. in Sci., Eng. and Technol.*, 2014, Vol. 3, No. 8. — P. 15301–15309.
14. **Ly N., Nguyen T., Zoh K.-D., and Joo S.-W.** Interaction between diethyldithiocarbamate and Cu(II) on gold in non-cyanide wastewater, *Sensors*, 2017, Vol. 17, No. 11. — P. 1–12.
15. **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.
16. **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.
17. **Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Ланцова Л. Б.** Разработка метода селективной флотации сульфидов сурьмы и мышьяка при обогащении комплексных золотосодержащих руд // *Цв. металлы.* — 2019. — № 4. — С. 6–12.
18. **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, *Miner. Process. and Extr. Metall. Rev.*, DOI: 10.1080/08827508.2020.1858080, Publish. Online, 21 Dec 2020.
19. **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.
20. **Глинкин В. А., Иванова Т. А., Шихкеримов П. Г.** Синтез и исследование флотационного действия реагента ДЭЦЭ // *Цв. металлургия.* — 1989. — № 1. — С. 14–15.
21. **Глинкин В. А.** Исследование и разработка процесса селективной флотации полиметаллических серебросодержащих руд с применением диметилдитиокарбамата натрия: автореф. дис. ... канд. техн. наук. — М.: Гинцветмет, 2004. — 26 с.
22. **Иванов А. А.** Извлечение золота при обогащении медно-молибденовых руд // *Золотодобывающая пром-сть.* — 2017. — № 5. — С. 8–9.
23. **Бырько В. М.** Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984. — 342 с.
24. **Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Ланцова Л. Б.** Анализ комплексообразующих и адсорбционных свойств дитиокарбаматов на основе циклических и алифатических аминов для флотации золотосодержащих руд // *ФТПРПИ.* — 2020. — № 4. — С. 157–163.
25. **Бек М., Надыпал И.** Исследование комплексообразования новейшими методами. — М.: Мир, 1989. — 413 с.

*Поступила в редакцию 10/ХII 2020
После доработки 11/1 2021
Принята к публикации 15/1 2021*