

УДК 622.765.6

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО
ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТА НА ПОВЕРХНОСТЬ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ
СУЛЬФИДОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ РУД БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Т. Н. Матвеева, Н. К. Громова, Т. А. Иванова, В. А. Чантурия

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

Представлены результаты исследования процессов комплексообразования модифицированного диэтилдитиокарбамата (ДЭДТКм) с ионами меди, железа и золота в растворе и адсорбции компонентов модифицированного раствора на поверхности золотосодержащих пирита и арсенопирита с применением методов УФ-спектроскопии, аналитической сканирующей электронной и лазерной микроскопии. Установлено, что модифицированный ДЭДТКм образует с золотом малорастворимые в воде соединения и избирательно адсорбируется на золотосодержащем пирите и арсенопирите, обеспечивая селективность действия по сравнению с ксантогенатом при флотации золотосодержащих сульфидов.

Золотосодержащие руды, пирит, арсенопирит, модифицированный диэтилдитиокарбамат, комплексообразование, адсорбция

В условиях вовлечения в переработку труднообогатимых руд благородных металлов с низким содержанием ценных компонентов и тонкой вкрапленностью золота и платины повысить эффективность флотационного извлечения благородных металлов возможно путем создания новых сочетаний селективных реагентов направленного действия и традиционных реагентов-собирателей, обеспечивающих прочное гидрофобное покрытие [1]. Ранее для флотационного извлечения сульфидных минералов с эмульсионной вкрапленностью золота были разработаны и испытаны новые селективные реагенты-собиратели, в том числе 2-оксипропиловый эфир N, N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты (ОПДТК – $(C_2H_5)_2 - N - CS - S - CH_2 - C(OH)N - CH_3$), сочетание которого с ксантогенатом и растительным депрессором позволило повысить селективность процесса разделения золотосодержащих сульфидов и снизить содержание мышьяка в пиритном концентрате [2, 3].

Установлено, что эффективность действия ОПДТК при флотации минералов, содержащих благородные металлы, в значительной степени зависит от времени контакта и условий флотации. Например, при использовании ОПДТК вместо традиционных сульфгидрильных реагентов

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Государственный контракт № 14.515.110068).

для достижения высокого извлечения минерала требуется 10-минутное кондиционирование пульпы с реагентом или введение его во флотацию в составе модифицированного раствора, легко растворимого в водной фазе [4].

Разработан способ получения 2-оксипропилового эфира N, N-диэтилдитиокарбаминовой кислоты в составе раствора ДЭДТКм посредством модифицирования низкоконцентрированных растворов диэтилдитиокарбамата пропиленхлоргидрином непосредственно перед введением в процесс флотации. Определены концентрации и соотношения, при которых образуются однородные модифицированные растворы ДЭДТКм, содержащие одновременно традиционный ионогенный диэтилдитиокарбамат ДТК и новый неионогенный реагент ОПДТК [5, 6].

В связи с тем что выбор оптимальных условий формирования гидрофобного слоя собирателя на поверхности золотосодержащих минералов является определяющим фактором повышения извлечения благородных металлов из труднообогатимых руд, потребовалось детальное исследование процесса комплексообразования компонентов модифицированного диэтилдитиокарбамата с Fe, Cu и Au и характера его адсорбции на поверхности золотосодержащих сульфидов в условиях флотации.

Цель данной работы — изучение процессов комплексообразования модифицированного ДЭДТКм с ионами меди, железа и золота и анализ адсорбции его компонентов на поверхности золотосодержащих пирита и арсенопирита с применением методов УФ-спектроскопии, аналитической сканирующей электронной и лазерной микроскопии в условиях флотации золотосодержащих руд.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись минеральные пробы пирита и арсенопирита Дарасунского месторождения, химический состав которых приведен в таблице.

Состав минеральных образцов

Минерал	Содержание, %						Au, г/т
	Fe	S	As	Cu	Оксиды	Прочие	
Пирит дарасунский	39.3	43.7	2.5	0.8	12	1.7	7
Арсенопирит дарасунский	29.7	19.3	40.5	0.04	10.4	< 0.1	15
Пирит березовский	44.8	47.1	0.1	0.01	8.1	< 0.1	10
Арсенопирит с нанесенным Au	29.7	19.3	40.5	0.04	10.4	< 0.1	524

Исследования процессов комплексообразования модифицированного ДЭДТКм с ионами меди, железа и золота в растворе и адсорбции его компонентов на поверхности золотосодержащих пирита и арсенопирита выполнены методами УФ-спектроскопии, аналитической сканирующей электронной (АСЭМ) и лазерной микроскопии с применением электронного микроскопа LEO 1420VP, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором INCA Oxford 350, и лазерного микроскопа с разрешением 1 нм KEYENCE VK-9700.

Изучение условий комплексообразования модифицированного диэтилдитиокарбамата с Au в водных растворах при комнатной температуре выполнено методом УФ-спектрофотометрии на спектрофотометре Shimadzu UV-1700 при различных соотношениях исходных реагентов. В качестве источника железа (II) и меди (II) использованы растворы сульфатов соответствующих металлов. Источником растворенного золота послужил 0.04 % раствор $H[AuCl_4]$. Для сравнения в аналогичных условиях эксперимента проанализированы результаты комплексообразования традиционного диэтилдитиокарбамата (ДТК – $(C_2H_5)_2 - N - CS_2Na$) с Au.

Флотационные эксперименты проводились на мономинеральных фракциях пирита и арсенипирита крупностью $-0.063 + 0.8$ мм. Продолжительность перемешивания с реагентами составляла: собиратель — 5 мин, вспениватель — 1 мин. В качестве вспенивателя применяли водный раствор метилизобутилкарбинола (МИБК). Время флотации 3 мин.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДЭДТК_м С ИОНАМИ МЕДИ, ЖЕЛЕЗА И ЗОЛОТА В УСЛОВИЯХ ФЛОТАЦИИ

Комплексообразование модифицированного и традиционного раствора диэтилдитиокармата проведено при контакте растворов реагентов с растворами меди, железа и золота в идентичных условиях эксперимента. Из литературы известно, что ионы меди реагируют с диэтилдитиокарбаматом натрия (ДТК) с образованием коричневого внутрикомплексного соединения, которое растворяется в четыреххлористом углероде [7].

В условиях эксперимента при взаимодействии раствора ДТК с раствором сульфата меди наблюдалось пожелтение раствора и образование коричневого осадка, свидетельствующее о протекании реакции комплексообразования. При контакте с сульфатом железа раствор ДТК изменил цвет на темно-серый с желтым оттенком, после чего наблюдалось выпадение осадка. Указанные признаки реакции подтверждают образование комплексного соединения ДТК с железом. В связи с тем что при взаимодействии веществ выпадает осадок, перед спектрофотометрическим анализом растворы отфильтровали.

На спектрофотометре Shimadzu UV-1700 были сняты УФ-спектры индивидуальных веществ и реакционной смеси при мольном отношении Fe(II), Cu(II) : ДТК = 1 : 2 (рис. 1).

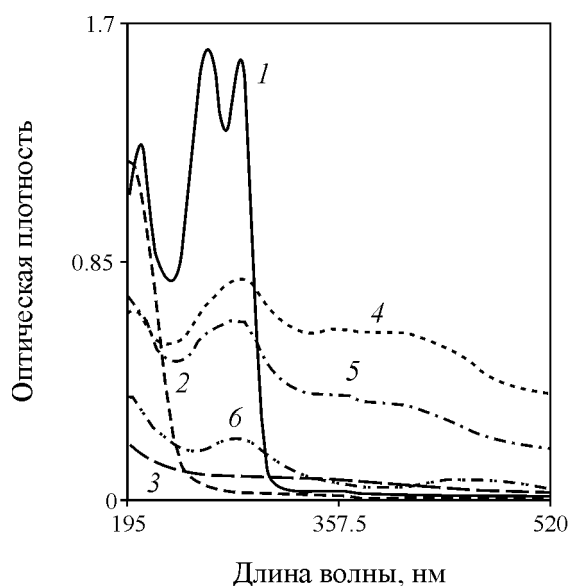


Рис. 1. УФ-спектры ДТК (1), меди (2), железа (3) и реакционных смесей Fe(II) : ДТК = 1 : 2 (4, 5), Cu(II) : ДТК = 1 : 2 (6); 4 — без фильтрации; 5, 6 — фильтрат

УФ-спектр исходного раствора ДТК (рис. 1, спектр 1) имеет характерные максимумы поглощения при 257 и 282 нм. На спектрах смесей ДТК с солями железа и меди эти пики отсутствуют (спектры 5, 6), что свидетельствует о том, что вещество вступило в реакцию с ионами металлов. В фильтрате реакционной смеси ДТК с ионами меди наблюдаются новые пики при 279 и 450 нм (спектр 6). Раствор сернокислой меди имеет максимум при 195 нм (спектр 2).

В реакционной смеси ДТК с ионами железа (II) и ее фильтрате появляются новые пики при 280, 352 и 400 нм (рис. 1, спектр 5), в то время как раствор сернокислого железа дает небольшое поглощение без характерных максимумов (спектр 3). Спектрофотометрическим методом показано образование комплексных соединений ДТК с ионами меди и железа.

Взаимодействие ОПДТК, входящего в состав модифицированного ДЭДТКм, с ионами железа и меди исследовали в нейтральных водных растворах при комнатной температуре. Готовили водный раствор ОПДТК (концентрация 30 мг/л) и растворы сернокислых солей меди и железа. Смешивали исходные компоненты при мольных отношениях Fe(II), Cu(II) : ДТК от 1 : 2 до 4 : 1. Перемешивали реакционные смеси на магнитной мешалке, время перемешивания изменяли от 10 до 60 мин.

После перемешивания из водных растворов отбирали пробу и переносили в кювету ($l = 1$ см) для измерения оптической плотности на спектрофотометре. Спектр ОПДТК имеет характеристические максимумы поглощения при 256 и 272 нм (рис. 2, спектр 1).

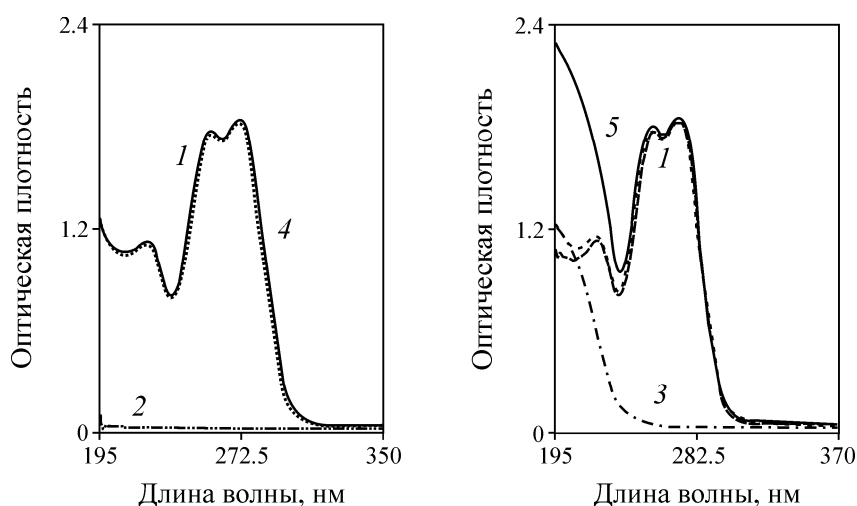


Рис. 2. УФ-спектры ОПДТК (1), железа (2), меди (3) и реакционных смесей Fe(II) : ОПДТК = 1 : 2 (4), Cu(II) : ОПДТК = 1 : 2 (5)

Спектры всех исследованных реакционных смесей имеют те же пики и такую же интенсивность, что и исходный реагент (рис. 2). При взаимодействии соединения ОПДТК с двухвалентными ионами меди и железа в разбавленных водных растворах не наблюдалось изменение цвета раствора и выпадение осадка.

Таким образом, взаимодействия между ОПДТК и ионами Fe (II), Cu (II) при изученных условиях не выявлено.

Исследование условий комплексообразования оксипропилового эфира диэтилдитиокарбаминовой кислоты (ОПДТК) с золотом выполнено методом УФ-спектрофотометрии. В качестве источника золота использован 0.04 % золотосодержащий раствор $H[AuCl_4]$, характеристические максимумы светопоглощения наблюдаются при 224 и 308 нм (рис. 3, спектр 2).

Комплексообразование ОПДТК с золотом изучено в условиях, близких к флотационным, — в нейтральной среде при комнатной температуре. Исходная концентрация водного раствора ОПДЭДТК 30 мг/л, мольное соотношение исходных компонентов Au : ОПДТК = 1 : 1. УФ-спектр ОПДТК имеет максимумы светопоглощения при 256 и 272 нм (рис. 3, спектр 1).

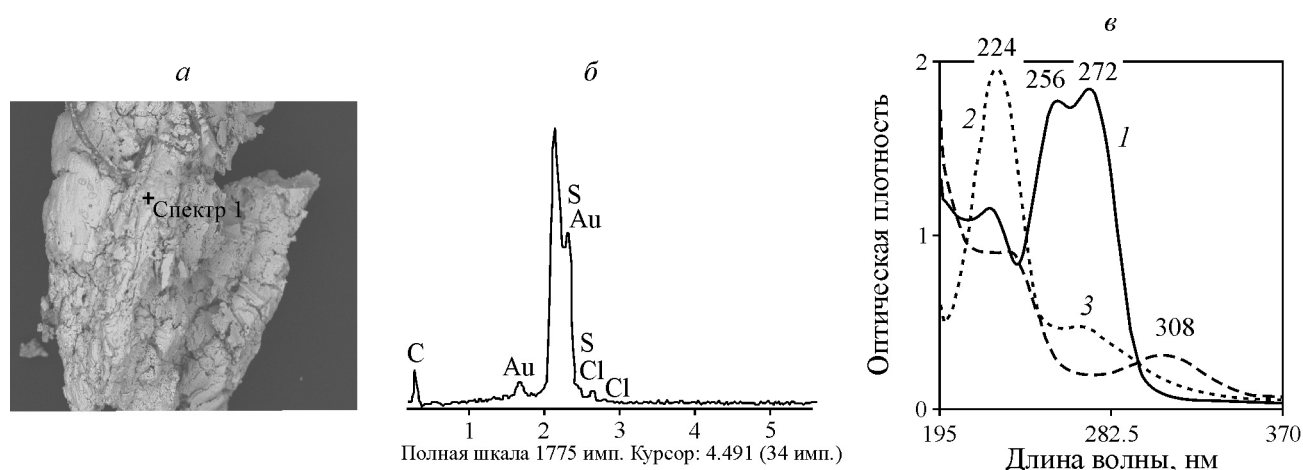


Рис. 3. Соединение ОПДТК с золотом: *а* — микрофотография, *б* — энергодисперсионный спектр; *в* — УФ-спектры водных растворов индивидуальных веществ ОПДТК (1), H[AuCl₄] (2) и реакционной смеси Au : ОПДТК = 1 : 1 (3)

При взаимодействии компонентов происходит помутнение реакционной смеси, свидетельствующее о протекании химической реакции. Образование нового соединения ОПДТК с золотом подтверждено изменением УФ-спектра реакционной смеси по сравнению со спектрами веществ, вступивших в реакцию. В спектре реакционной смеси (при соотношении 1 : 1) через 35 мин после начала взаимодействия исчезают пики индивидуальных веществ и появляются новые максимумы поглощения при 229 и 265 нм (рис. 3, спектр 3).

Таким образом, спектрофотометрическим методом показана способность нового реагента ОПДТК к образованию труднорастворимого соединения с золотом в условиях, близких флотационным.

Состав соединения ОПДТК с Au подтвержден элементным микроанализом осадка, в энергодисперсионном спектре которого идентифицированы полосы Au, C и S.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбции РЕАГЕНТА ОПДТК НА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕМ ПИРИТЕ И АРСЕНОПИРИТЕ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Исследование адсорбции ОПДТК выполнено на измельченных до крупности $-0.1 + 0.063$ мм образцах золотосодержащего пирита и арсенопирита, искусственно обогащенных золотом. Методика нанесения наноразмерных частиц золота на поверхность сульфидных минералов описана в работе [8].

На рис. 4 представлены микрофотографии участка арсенопирита, на котором видны новообразования золота, а также рентгеновские спектры арсенопирита и золотой частицы, нанесенной на арсенопирит. Золото высадилось на частицах арсенопирита равномерно в виде наноразмерных частиц и более крупных образований.

УФ-спектроскопическое исследование адсорбции ОПДТК на арсенопирите, искусственно обогащенном золотом [2], показало, что адсорбция зависит от исходной концентрации реагента и времени контакта с минералом. Адсорбция реагента возрастает по сравнению с необогащенным золотом природным арсенопиритом, но не превышает 3–4% от исходного количества реагента в растворе. Для сравнения: адсорбция ксантогената на обогащенном золотом арсенопирите достигает 47%. Кроме того, определена адсорбция ОПДТК на природном дарасунском пирите, которая составила 7.5–18.8% в зависимости от исходного расхода реагента [2].

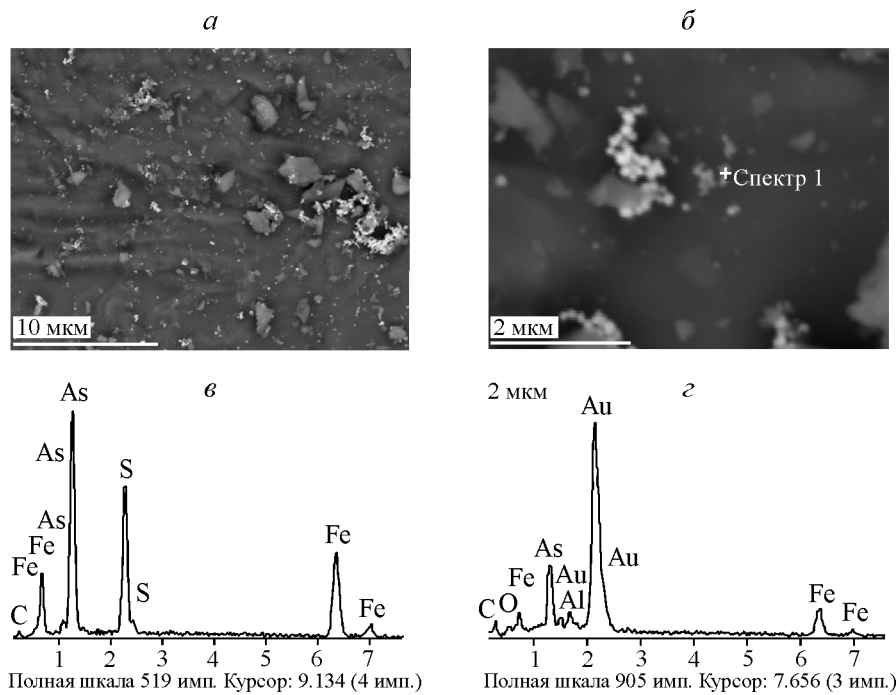


Рис. 4. Микрофотографии частицы арсенопирита с новообразованиями золота (*а*, *б*), метки 10 и 2 мкм соответственно; рентгеновские спектры арсенопирита (*в*) и золотой частицы, нанесенной на арсенопирит (*г*)

Адсорбция ОПДТК на пирите Березовского месторождения, изученная сканирующей электронной микроскопией (электронный микроскоп LEO 1420VP с рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором INCA Oxford 350), показана на рис. 5.

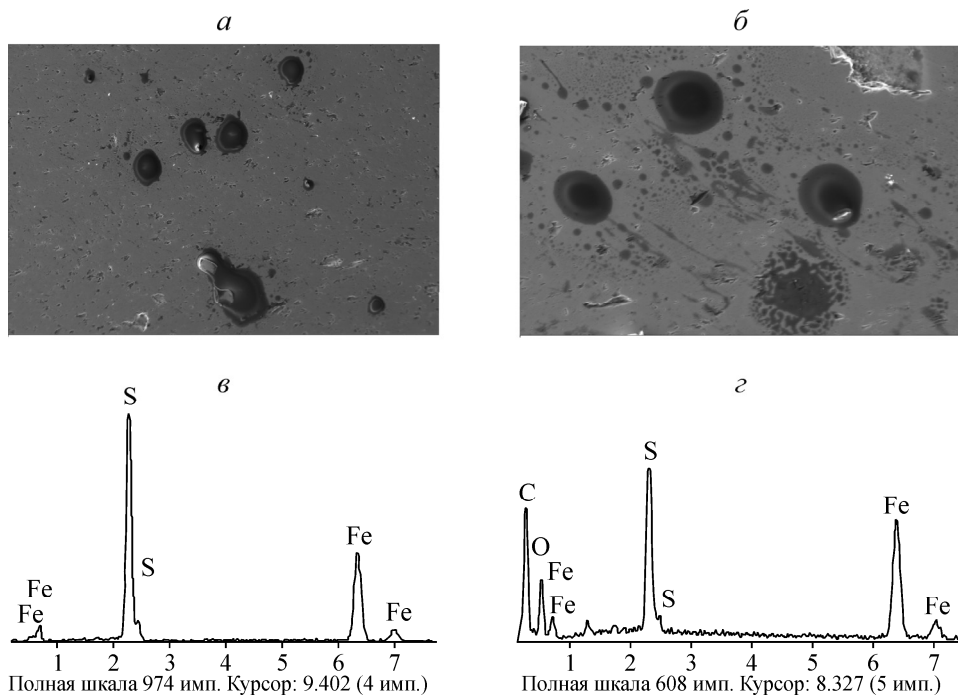


Рис. 5. Микрофотографии полированного шлифа Березовского пирита (*а*, *б*) после обработки ОПДТК ($C = 100$ мг/л) и рентгеновские спектры исходного пирита (*в*) и после обработки реагентом (*г*)

Характерный вид темных пятен округлой формы, появившихся на поверхности минерала после контакта с раствором реагента, свидетельствует об адсорбции ОПДТК на пирите (*а*, *б*). В рентгеновском спектре кроме полос Fe и S появляются полосы C и O, относящиеся к структуре реагента (*в*, *г*).

Выполненные исследования с применением комплекса аналитических методов подтвердили избирательную адсорбцию реагента ОПДТК на поверхности золотосодержащих сульфидов, определяющую селективность действия ОПДТК по сравнению с традиционными собирателями при флотации золотосодержащих минералов.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ДЭДТК_м И ОПДТК НА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕМ ПИРИТЕ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЛАЗЕРНОЙ МИКРОСКОПИИ

Анализ адсорбции модифицированного диэтилдитиокарбамата ДЭДТК_м и ОПДТК на золотосодержащем пирите Березовского месторождения методом сканирующей лазерной микроскопии выполнен на полированных шлифах минерала 1×1 см и неполированных осколках, размером 2–3 мм.

Полированный шлиф Березовского пирита обработали раствором ОПДТК с концентрацией 100 мг/л, после чего шлиф просмотрели на сканирующем микроскопе KEYENCE с VK-9700 анализатором (рис. 6).

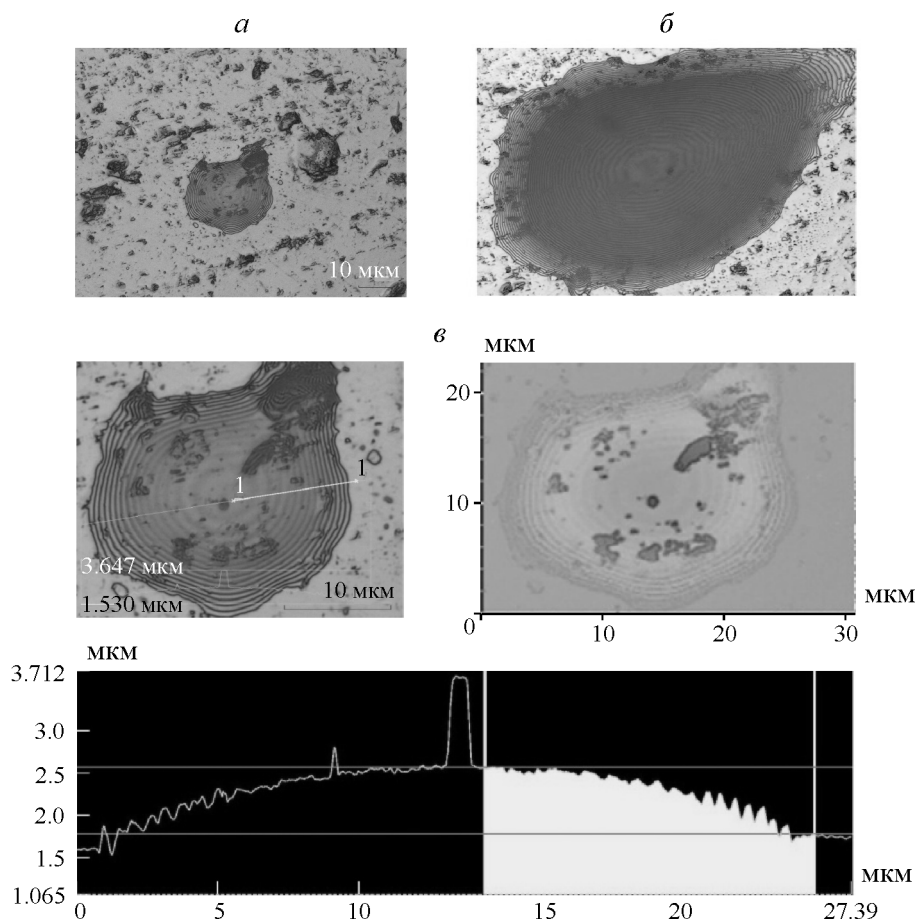


Рис. 6. Изображение полированного шлифа березовского пирита после обработки ОПДТК ($C = 100$ мг/л) на лазерном сканирующем микроскопе KEYENCE (*а*, *б*) и бесконтактное измерение неровности поверхности (высоты слоя соединения, закрепившегося на поверхности шлифа) (*в*). Метка 10 мкм

На шлифе пирита после взаимодействия с реагентом ОПДТК обнаружены дискретно закрепившиеся новообразованные натечные многослойные фазы реагента округлой формы диаметром от 0.1 до 27.4 мкм (рис. 6а, б). Бесконтактное измерение неровности поверхности, выполненное на сканирующем микроскопе, позволило оценить высоту обнаруженных новообразований, которая составила $h = 0.1 - 0.4$ мкм для мелких фаз (диаметром 0.1–1.0 мкм) и $h = 0.65 - 1.85$ мкм для более крупных образований (диаметром 1.0–3.0 мкм) (рис. 6в).

Образцы неполированного березовского пирита размером 2–3 мм обработали растворами ОПДТК и модифицированного ДЭДТКм с концентрацией 100 мг/л. После контакта с растворами реагента образцы минерала промыли дистиллированной водой и анализировали на лазерном сканирующем микроскопе. Полученные изображения и данные бесконтактного измерения неровности поверхности неполированных образцов березовского пирита после взаимодействия с ОПДТК и ДЭДТК представлены на рис. 7 и 8.

На поверхности пирита видны натечные каплевидные образования размером от 0.1 до 10 мкм, образовавшиеся после взаимодействия минерала с реагентом ОПДТК и сохранившиеся на поверхности после отмыжки водой, что свидетельствует о достаточно прочной связи реагента с поверхностью (рис. 7). Характерный вид адсорбированных фаз реагента на неполированной поверхности минерала и дискретный характер их распределения идентичен изображениям фаз ОПДТК на полированной поверхности. Снижение максимального диаметра адсорбированных новообразований с 27 до 17 мкм может быть связано с частичной отмыжкой реагента водой, которую проводили после контакта минерала с раствором ОПДТК.

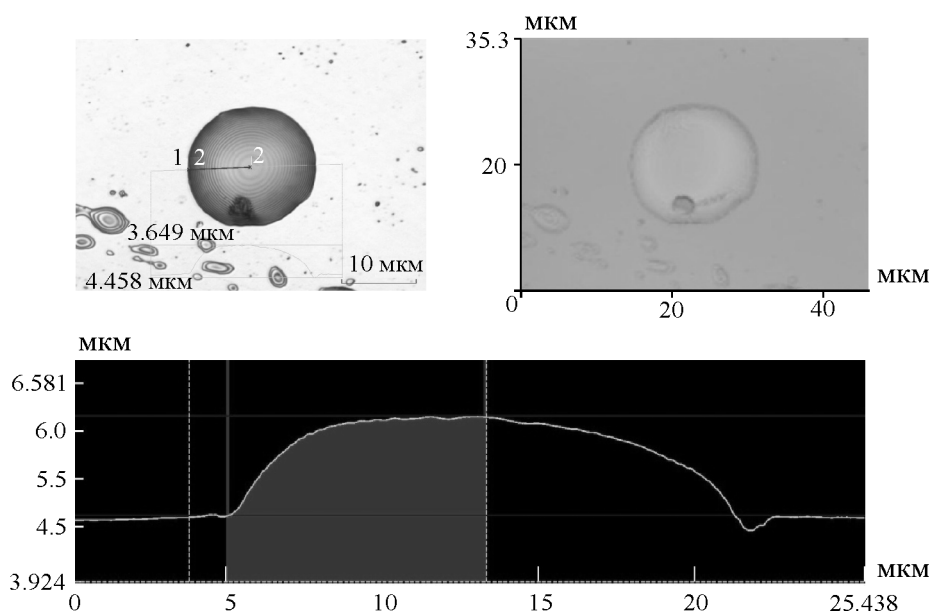


Рис. 7. Изображение и данные бесконтактного измерения неровности поверхности березовского пирита (высоты слоя соединения, закрепившегося на поверхности) после обработки ОПДТК ($C = 100$ мг/л) на лазерном сканирующем микроскопе KEYENCE. Метка 10 мкм

Вновь образованная фаза на поверхности пирита, обработанного модифицированным ДЭДТКм (несмываемая гексаном) (рис. 8), имеет неправильную форму, в значительной степени отличается от округлой формы поверхностной фазы ОПДТК, что может быть связано с хемосорбцией реагента на минерале. Размер вновь образованной фазы составляет 63–100 мкм, толщина от 10 до 20 мкм (рис. 8).

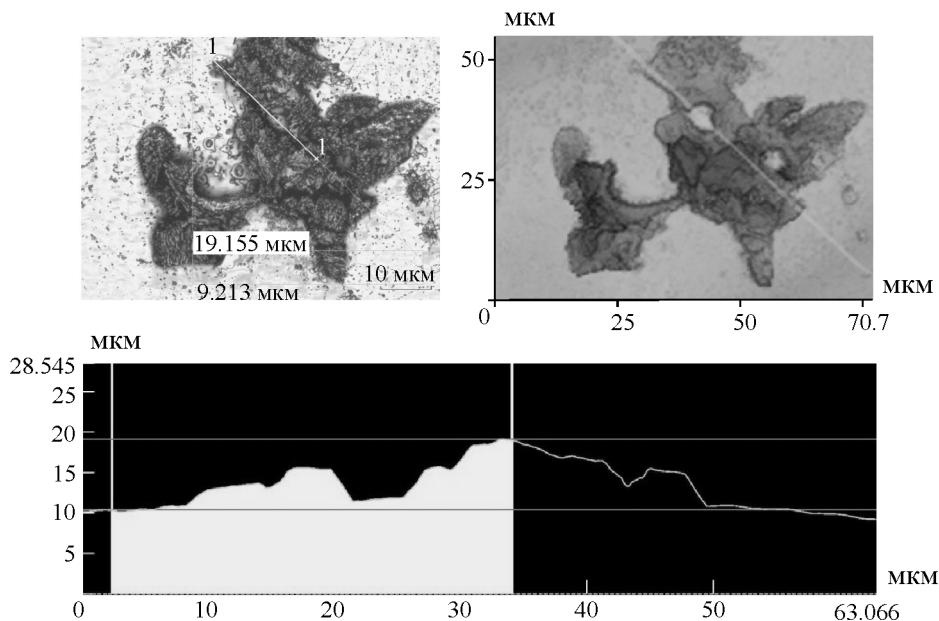


Рис. 8. Изображение и данные бесконтактного измерения неровности поверхности березовского пирита (высоты слоя соединения, закрепившегося на поверхности) после обработки ДЭДТКм ($C = 100$ мг/л) на лазерном сканирующем микроскопе KEYENCE. Метка 10 мкм

ВЫВОДЫ

1. В результате исследования процессов комплексообразования модифицированного диэтилдитиокарбамата с ионами меди, железа и золота в растворе и адсорбции его компонентов на поверхности золотосодержащих пирита и арсенопирита с применением методов УФ-спектроскопии (UV-1700 Shimadzu), аналитической сканирующей электронной (LEO 1420VP с рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором INCA Oxford 350) и лазерной (KEYENCE VK-9700) микроскопии установлено, что модифицированный ДЭДТКм образует с золотом малорастворимые в воде соединения и избирательно адсорбируется на золотосодержащем пирите и арсенопирите, обеспечивая селективность действия по сравнению с ксантогенатом и дитиокарбаматом при флотации золотосодержащих сульфидов.

2. Методом УФ-спектрофотометрии доказана способность модифицированного ДЭДТКм и реагента ОПДТК к комплексообразованию с Au в условиях, близких флотационным. Образование труднорастворимого в воде соединения ОПДТК с Au подтверждено элементным микроанализом осадка, в энергодисперсионном спектре которого идентифицированы полосы Au, С и S.

3. Методом сканирующей электронной и лазерной микроскопии подтверждены факты адсорбции ОПДТК и модифицированного ДЭДТКм на поверхности золотосодержащих сульфидных минералов. На сканирующем микроскопе KEYENCE с VK-9700 анализатором, позволяющим выполнять бесконтактное измерение неровности поверхности, определены размеры и толщина слоя вновь образованных фаз реагентов, закрепившихся на поверхности после обработки реагентами-собираателями ОПДТК и модифицированным ДЭДТКм.

4. Установлен различный характер новообразований адсорбированного модифицированного ДЭДТКм и неионогенного тиоэфира диэтилдитиокарбаминовой кислоты ОПДТК, обусловленный, по-видимому, химической, физической и комбинированной формами адсорбции реагентов.

Неионогенный реагент ОПДТК закрепляется на поверхности пирита в виде натечных каплевидных новообразований, имеющих четко очерченную округлую форму диаметром от 0.1 до 27.4 мкм и максимальную высоту от 0.65 до 1.85 мкм.

Модифицированный ДЭДТКм адсорбируется на поверхности пирита в виде новообразованной фазы неправильной формы размером 63–100 мкм и толщиной 10–20 мкм, в значительной степени отличающейся от новообразований при адсорбции ОПДТК, что может быть связано с хемосорбцией реагента на минерале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шубов Л. Я., Иванков С. И., Щеглова Н. К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. Кн. 1. — М.: Недра, 1990.
2. Чантурия В. А., Матвеева Т. Н., Иванова Т. А., Громова Н. К., Ланцова Л. Б. Исследование нового класса комплексобразующих реагентов для селекции золотосодержащих пирита и арсенопирита // ФТПРПИ. — 2011. — № 1.
3. Патент РФ № 2397025. Способ разделения пирита и арсенопирита / В. А. Чантурия, Т. А. Иванова, Т. Н. Матвеева, Н. К. Громова, Л. Б. Ланцова // Опубл. в БИ. — 2010. — № 23.
4. Матвеева Т. Н. Научное обоснование высокоэффективных методов флотационного извлечения золото- и платиносодержащих сульфидных минералов из труднообогатимых руд: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — М.: ИПКОН РАН, 2011.
5. Чантурия В. А., Иванова Т. А., Тюрникова В. И. Модифицирование растворов флотореагентов высокоактивными соединениями // V Конгресс обогатителей стран СНГ: сб. науч. тр. — Т. 3. — М.: Альтекс, 2005.
6. Иванова Т. А., Матвеева Т. Н., Громова Н. К. Модифицирование раствора диэтилдитиокарбамата с целью получения селективного неионогенного собирателя для флотации платиносодержащих сульфидов // Горн. журн. — 2010. — № 12.
7. Бырько В. М. Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984.
8. 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 // ФТПРПИ. — 2013. — № 5.

Поступила в редакцию 22/VIII 2013