

УДК 622.765.6

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ТАнНИНСодержаЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ
РЕАГЕНТОВ НА СТИбНИТЕ, АРСЕНОПИРИТЕ И ХАЛЬКОПИРИТЕ
ПРИ ФЛОТАЦИИ КОМПЛЕКСНЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД**

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

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

Представлены результаты исследования адсорбции таннина и компонентов растительных экстрактов борщевика на поверхности стибнита, арсенопирита и халькопирита с применением методов УФ-спектрофотометрии, сканирующей лазерной микроскопии, метода измерения силы отрыва пузырька воздуха от поверхности минерала. Установлено, что таннин и компоненты органических реагентов избирательно адсорбируются на поверхности изученных сульфидных минералов и оказывают селективное воздействие на адсорбцию сульфгидрильного собирателя, что в свою очередь может обеспечить эффективное выделение указанных минералов в разноименные концентраты при флотации комплексных золотосодержащих руд.

Комплексные золотосодержащие руды, стибнит, халькопирит, арсенопирит, таннин, растительные экстракты, адсорбция

Проблема извлечения сурьмы и золота из технологически упорного минерального сырья может быть отнесена к числу наиболее важных, поскольку именно за счет более широкого вовлечения в эксплуатацию упорных золотых и комплексных золотосодержащих руд в текущем столетии планируется обеспечить основной прирост добычи сурьмы и золота. Специфической особенностью золотосурьмяных месторождений является наличие в них наряду с сурьмой в промышленных концентрациях золота, что в значительной мере повышает ценность месторождений. Кроме того, прирост производства сурьмы и повышение качества сурьмяных концентратов неразрывно связаны с состоянием золотодобывающей отрасли в целом.

Эффективность переработки упорных золотомышьяковых руд напрямую зависит от возможности дополнительного получения высококачественных сурьмяных концентратов. Основным минералом сурьмы является сульфид сурьмы — стибнит (антимонит), золото в упорных рудах находится в тесной ассоциации с арсенопиритом, пиритом, халькопиритом, пирротинном. Золотосурьмяные руды подвергаются флотационному обогащению с получением коллективных золотосодержащих концентратов или золотосульфидных и сурьмяных концентратов [1].

Для повышения селективности выделения сурьмы и золотосодержащих сульфидов в разноименные концентраты с целью последующего извлечения сурьмы и золота из кондиционного по мышьяку сурьмяного концентрата перспективно использование растительных реагентов, способных селективно адсорбироваться на поверхности арсенопирита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-05-00646 а).

В мировой практике реагенты растительного происхождения (карбоксиметилцеллюлоза, крахмал, декстрин, квебрахо и др.) используются при флотации сульфидных и малосульфидных руд для депрессии окисленных минералов пустой породы [2–4]. Таннинсодержащие реагенты применяют в качестве депрессоров кальцита и доломита при флотации шеелита и флюорита. Известно употребление органических депрессоров (КМЦ, гуар, квебрахо) в современной зарубежной практике флотации руд для депрессии талька при флотации платиносодержащих руд [3, 4]. В ИПКОН РАН разработан способ селекции пирита и арсенопирита с использованием экстракта коры дуба в качестве модификатора при флотации ксантогенатом и оксипропиловым эфиром диэтилдитиокарбаминовой кислоты [5, 6].

Актуальность применения новых растительных реагентов и экстрактов в качестве модификаторов флотации минералов благородных металлов состоит в возможности более полного извлечения золота и других металлов из труднообогатимых руд при сокращении их потерь с отвальными продуктами обогащения. На 27-м Международном конгрессе по обогащению полезных ископаемых особое внимание уделено органическим реагентам, исследуемым в качестве модификаторов флотации сульфидных минералов [7, 8].

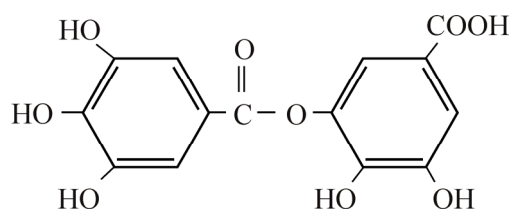
При изучении механизма флотационного разделения сульфидных минералов сурьмы и мышьяка с применением таннинсодержащих модификаторов при переработке комплексных золотосодержащих руд важная роль отводится исследованию продуктов адсорбции таннина и таннинсодержащих растительных экстрактов на поверхности сульфидных минералов сурьмы, мышьяка и меди.

Цель работы — изучение адсорбции таннинсодержащих реагентов, их влияния на адсорбцию реагентов-собирателей и гидрофобно-гидрофильное состояние поверхности минералов с применением комплекса методов ультрафиолетовой спектроскопии (УФС), сканирующей лазерной и атомно-силовой микроскопии для анализа их перспективного использования в качестве недорогих экологически безопасных модификаторов флотации при обогащении золотосодержащих руд.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования выбраны растворы химически чистого таннина, а также водный и водно-спиртовой экстракты борщевика (БО).

Таннины — это группа фенольных соединений растительного происхождения с молекулярной массой 500–3000, содержащих большое количество групп ОН и обладающих дубильными свойствами [9, 10]. Таннины содержатся в коре, древесине, листьях и (или) плодах многих растений, в том числе дуба, ели, лиственницы, сумаха, квебрахо и др. Выделяют таннины в виде водных и водно-спиртовых экстрактов, содержащих от 10 до 40 % таннинов по массе. Негидролизуемые (или конденсированные) таннины — производные флаванолов, под действием кислот и оснований образуют нерастворимые, часто окрашенные полимеры:



Будучи веществами легко окисляющимися, таннины в присутствии щелочей, поглощая кислород воздуха, действуют как восстановители на соли благородных металлов.

Способность танина к комплексообразованию с ионами железа и солями благородных металлов, недорогие способы получения таннинсодержащих экстрактов и экологическая чистота являются основанием для их использования в качестве реагентов-модификаторов при флотации сульфидных руд, содержащих благородные металлы.

Растительные экстракты БО были получены Т. А. Ивановой по авторской методике и предоставлены для исследований [11]. В состав растительной ткани входят экстрактивные вещества хорошо растворимые в воде и в различных органических растворителях.

В экстрактах БО содержатся растительный белок, дубильные вещества, аминокислоты, глютамин, эфирное масло, эфиры масляной и уксусной кислоты, которые накапливаются в листьях и стеблях зонтичных растений [12]. В водном экстракте преобладают пектиновые вещества и белки, а в водно-спиртовом экстракте — кумарины, каротин и алкалоиды [11]. Наличие гидрофильных групп в молекулах этих соединений определяет их воздействие на флотиремость минералов.

В качестве объектов исследования отобраны штучные образцы халькопирита, стибнита и арсенопирита золоторудных месторождений России — Дарасунского и Олимпиадинского. Химический состав образцов приведен в таблице.

Химический состав образцов сульфидных минералов, %

Минерал	Fe	S	As	Cu	Sb	Оксиды	Прочие	Au, г/т
Халькопирит дарасунский	30.4	30.0	8.2	22.69	0.13	8.6	<0.1	10
Арсенопирит дарасунский	29.7	19.3	40.5	0.04	—	10.4	<0.1	15
Стибнит олимпиадинский	0.3	18.26	0.027	0.017	48.52	33	<0.1	н/о

Минеральный состав образцов изучен в отраженном свете на оптическом микроскопе Olympus BX 51. Содержание основного минерала в образце дарасунского арсенопирита составляет 80–85 %, обнаружены примеси доломита $(Ca, Mg)CO_3$ и кварца. Зафиксировано присутствие отдельных зерен калиевого полевого шпата.

Стибнит Олимпиадинского месторождения представлен типичным массивным “чугунным” стибнитом, состоящим из изометричных разориентированных зерен размером от 0.2 до 1 мм, в агрегат стибнита погружены отдельные кристаллы и скопления зерен гранулированного кварца.

Анализ поверхности минералов до и после контакта с растворами реагентов проводили на аншлифах, изготовленных в виде отполированных пластин $10 \times 10 \times 2$ мм.

Методы исследования — УФ-спектрофотометрия растворов реагентов и экстрактов, сканирующая лазерная микроскопия (СЛМ) аншлифов минералов, измерение силы отрыва пузырька воздуха от поверхности минерала, химический анализ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Исследованиями, проведенными ранее в ИПКОН РАН [13] методом сканирующей атомно-силовой (Ntegra Prima) и лазерной микроскопии (KEYENCE VK-9700), зафиксирована адсорбция растительного экстракта БО на поверхности березовского пирита с образованием новой фазы реагента, отличающейся от сульфидной морфологией и дискретным неравномерным рас-

пределением. Толщина поверхностного слоя и прочность закрепления определяются концентрацией экстракта в растворе. На аншлифе пирита после взаимодействия с растительным экстрактом обнаружены дискретно закрепившиеся новообразования диаметром от 0.5 до 40 мкм. Бесконтактное измерение неровности поверхности, выполненное на сканирующем микроскопе, позволило оценить высоту новообразований, которая составила $h = 0.3 - 1.2$ мкм. На изображениях аншлифов пирита и арсенопирита, полученных на сканирующем атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima, позволяющем изучать топографию поверхности с разрешением от десятков ангстрем вплоть до атомарного, выявлен измененный под действием реагента рельеф поверхности минерала и адсорбированные на поверхности минерала фазы реагента.

Кроме того, установлено, что пленка растительного экстракта не смывается водой и достаточно прочно фиксируется на поверхности полированного аншлифа арсенопирита месторождения Восток-2. Качественный элементный анализ состава пленок адсорбированного растительного реагента, изученный на электронном микроскопе LEO-1420 VP с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA-350, показал наличие в рентгеновском спектре полос С и О, относящихся к структуре реагента.

Для более детальных исследований механизма и особенностей взаимодействия растительных реагентов с поверхностью сульфидных минералов с привлечением высокоразрешающей сканирующей лазерной микроскопии в настоящей работе проведен анализ влияния танина и растительных реагентов на адсорбцию сульфгидрильного собирателя — модифицированного диэтилдитиокарбамата (ДЭДТКм). Эффективность применения ДЭДТКм в качестве нового селективного собирателя золотосодержащих сульфидов установлена ранее в работе [14].

Благодаря реализованному в микроскопе KEYENCE VK-9700 режиму изучения тонких пленок, возможно одновременное изучение поверхностей пленки и подстилающей подложки. Совмещение коротковолнового (408 нм) лазера и источника белого света позволяет добиваться высокого разрешения и передачи изображения исследуемого объекта в цвете. Определение топологии образцов происходит путем получения трехмерных координат точек на изучаемой поверхности методом сканирования образца фиолетовым лазером и позволяет получать точность измерения по вертикали до 1 нм.

Методом лазерной микроскопии поверхности полированного аншлифа арсенопирита дарасунского месторождения (рис. 1) после контакта с раствором ДЭДТКм установлено, что комбинированный собиратель закрепляется в виде большого количества мелких дискретных формирований неправильной формы, практически полностью покрывающих поверхность аншлифа (химически адсорбированная ионная составляющая диэтилдитиокарбамата), и достаточно крупных натечных каплевидных фаз, характерных для неионогенной молекулярной составляющей — оксипропилового эфира диэтилдитиокарбаминовой кислоты.

При воздействии водного растительного экстракта фазы предварительно адсорбированного собирателя на поверхности минерала несколько видоизменяются: характерные для молекулярной формы адсорбированного собирателя натечные образования становятся менее выпуклыми, плоскими, а пленка химически адсорбированного реагента сохраняется практически полностью. Кроме того, появляются вновь образованные фазы — пленки, имеющие радужные разводы. Таким образом, растительный реагент также закрепляется на минерале в виде вновь образованной фазы (рис. 1). Характерно, что растительный реагент закрепляется как на предварительно адсорбированной фазе собирателя, так и на свободных от собирателя участках. Толщи-

на поверхностного слоя реагента и прочность закрепления зависят от концентрации экстракта в растворе: чем выше концентрация, тем устойчивее адсорбционный слой реагента. Высота новообразований $h = 0.3 - 2.0$ мкм.

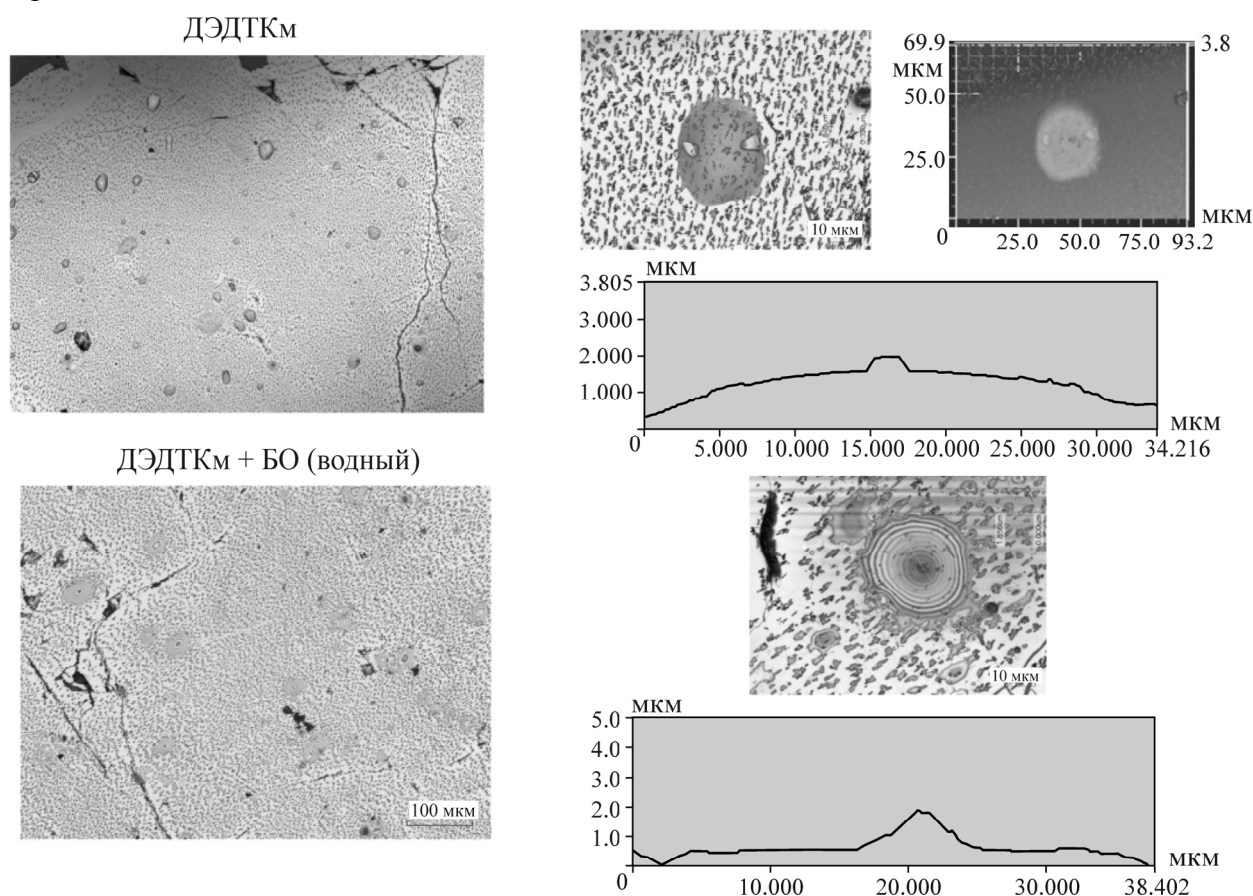


Рис. 1. Изображения аншлифа арсенопирита (лазерный микроскоп) и данные бесконтактного измерения неровности поверхности после воздействия ДЭДТКм и растительного экстракта БО (водный)

Зафиксирована адсорбция водно-спиртового растительного экстракта на поверхности аншлифа халькопирита, предварительно обработанного комбинированным диэтилдитиокарбаматом ДЭДТКм (рис. 2, 3).

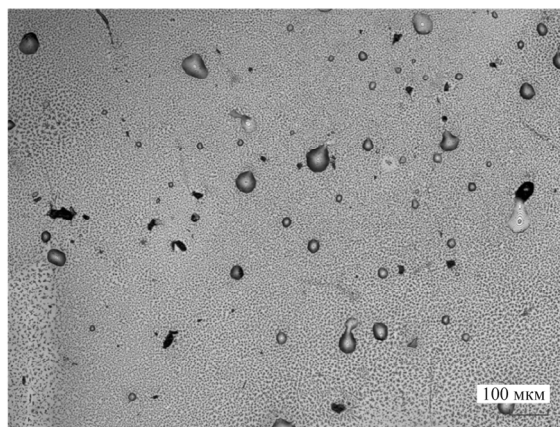


Рис. 2. Халькопирит после контакта с ДЭДТКм и ополаскивания водой

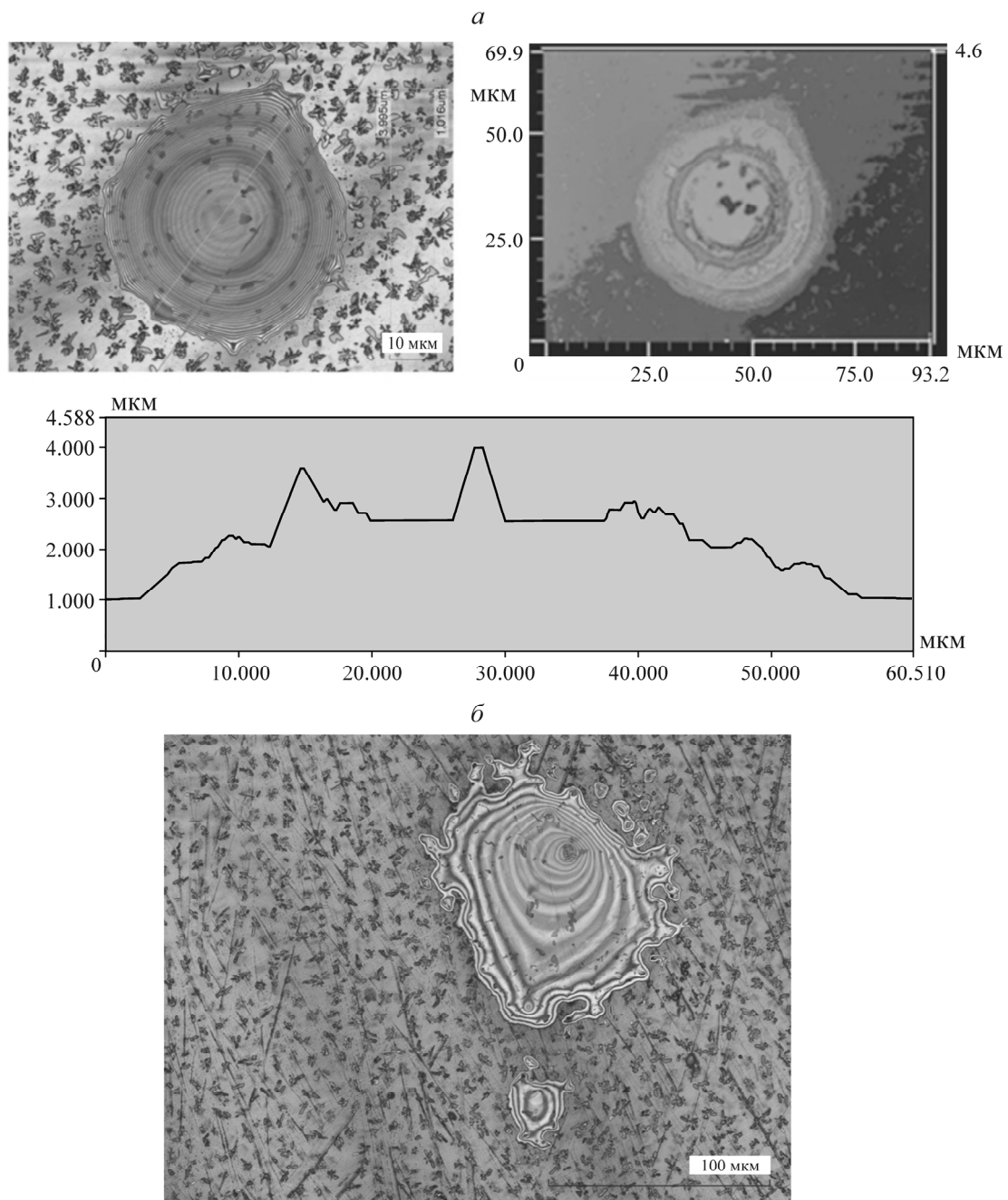


Рис. 3. Халькопирит и данные бесконтактного измерения неровности поверхности после воздействия ДЭДТКм (а) и последующей обработки водно-спиртовым экстрактом БО (б)

Характер вновь образованных фаз собирателя и последующей адсорбции растительного экстракта схож с образованиями на арсенопирите. Однако размеры фазы адсорбированного экстракта крупнее — диаметр более 60 мкм, высота — более 2.2 мкм, площадь контакта — более 134.5 мкм². Можно предположить, что эффект от воздействия растительного экстракта на гидрофобность и флотуруемость халькопирита будет сильнее, чем в случае с арсенопиритом.

Анализ аншлифа стибнита до и после контакта с раствором таннина показал, что на минерале зафиксированы лишь частичные адсорбированные фазы таннина (рис. 4), исчезающие в результате последующей отмывки водой.

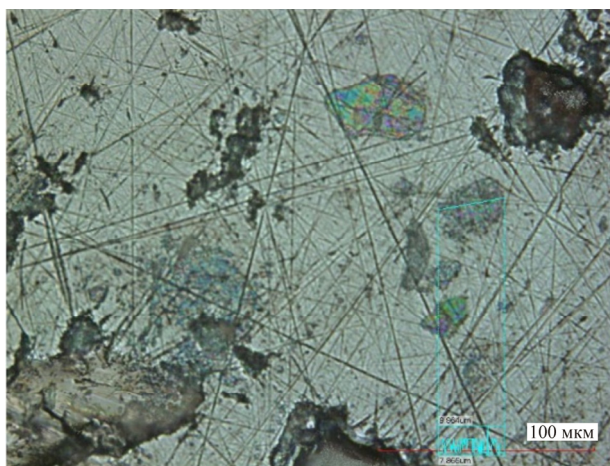


Рис. 4. Стибнит после контакта с таннином

Анализ УФ-спектров растворов таннина до и после контакта с арсенопиритом и стибнитом (рис. 5) показал, что оптическая плотность раствора при длине волны 275 нм в первом случае снижается с 1.0 до 0.15, а во втором — до 0.85 и означает пропорциональное снижение остаточной концентрации таннина. По разнице исходной и остаточной концентрации в соответствии с законом Буггера–Ламберта–Бера можно оценить адсорбцию таннина на минерале, которая в данном случае составила: для арсенопирита — 0.34 мг/г, для стибнита — 0.06 мг/г.

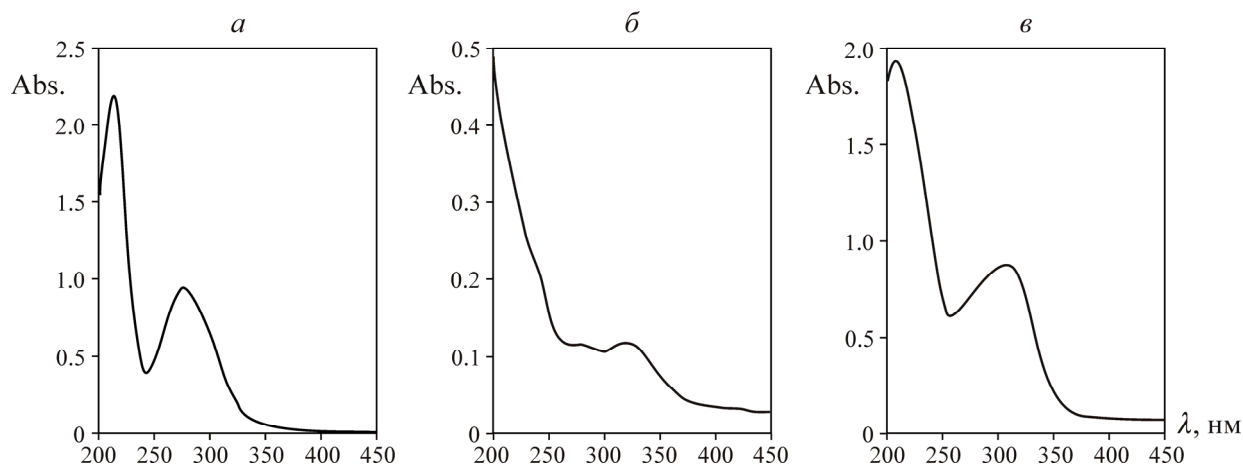


Рис. 5. УФ-спектры исходного раствора таннина (20 мг/л) (а) и растворов таннина после контакта с арсенопиритом (б) и стибнитом (в)

Сравнительный анализ силы отрыва пузырька воздуха от поверхности аншлифов халькопирита, арсенопирита и стибнита в растворе ксантогената (20 мг/л) и водном растительном экстракте (БО) показал, что наибольшее снижение гидрофобности минеральной поверхности при воздействии растительного экстракта БО после собирателя отмечается для арсенопирита, в меньшей степени — для халькопирита. Стибнит (антимонит) более устойчив к воздействию гидрофилизующего действия растительного экстракта.

Разница в изменении гидрофобно-гидрофильных свойств изученных сульфидных минералов может способствовать селективному извлечению их в разноименные концентраты при флотации комплексных руд.

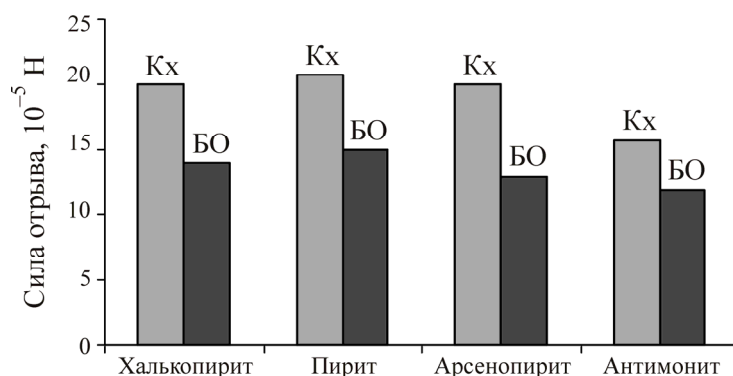


Рис. 6. Сила отрыва пузырька воздуха от поверхности аншлифов халькопирита, арсенопирита и стибнита в растворе ксантогената (Кх — 20 мг/л) и водного растительного экстракта (БО)

ВЫВОДЫ

Методом лазерной микроскопии получены новые данные о характере адсорбции таннина и экстракта борщевика на поверхности полированных шлифов стибнита, халькопирита и арсенопирита. В результате контакта минерала с раствором таннина на поверхности халькопирита и арсенопирита установлено появление вновь образованной фазы реагента, характеризующейся отличной от сульфидной фазы морфологией и дискретным неравномерным распределением.

Показано, что таннин и компоненты органических реагентов избирательно адсорбируются на поверхности изученных сульфидных минералов и оказывают селективное воздействие на адсорбцию сульфгидрильного собирателя, что в свою очередь может обеспечить эффективное выделение указанных минералов в разноименные концентраты при флотации комплексных золотосодержащих руд.

Характерно, что растительный реагент закрепляется как на предварительно адсорбированной фазе собирателя, так и на свободных от собирателя участках. Толщина поверхностного слоя реагента и прочность закрепления зависят от концентрации экстракта в растворе: чем выше концентрация, тем устойчивее адсорбционный слой реагента. Высота новообразований составила 0.3–2.0 мкм.

Наличие гидрофильных групп в молекулах экстрактивных веществ, содержащихся в растительном сырье, определяет их воздействие на гидрофобно-гидрофильные свойства минералов и их флотуемость.

Сравнительный анализ силы отрыва пузырька воздуха от поверхности аншлифов халькопирита, арсенопирита и стибнита в растворе ксантогената и водном растительном экстракте (БО) показал различную степень изменения гидрофобности минералов — максимальную для арсенопирита и халькопирита, минимальную для стибнита.

Полученные результаты являются основой для научного обоснования целесообразности применения экологически безопасных растительных экстрактов взамен токсичной извести в качестве модификаторов арсенопирита, халькопирита и стибнита при получении золотосодержащих концентратов из комплексных руд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соложенкин П. М. Технология обогащения и переработки золотосурьмяных руд и концентратов // Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья / под ред. В. А. Чантурия. — М.: Изд. дом “Руда и металлы”, 2008. — С. 112–119.

2. Хан Г. А., Габриелова Л. И., Власова Н. С. Флотационные реагенты и их применение. — М.: Недра, 1986. — 270 с.
3. Robertson C., Bradshaw D., Harris P. Decoupling the effects of depression and dispersion in the batch flotation of a platinum bearing ore, Proc. XXII IMPC, 29 Sept.–3 Oct. 2003, Cape Town, South Africa. — P. 920–928.
4. Somasundaran P., Wang J., Pan Z., et al. Interactions of gum depressants with talk: study of adsorption by spectroscopic and allied techniques, Proc. XXII IMPC, 29 Sept.–3 Oct. 2003, Cape Town, South Africa. — P. 912–919.
5. Пат. 2397025 РФ. 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.
6. Чантурия В. А., Матвеева Т. Н., Иванова Т. А., Громова Н. К., Ланцова Л. Б. Исследование нового класса комплексообразующих реагентов для селекции золотосодержащих пирита и арсенопирита // ФТПРПИ. — 2011. — № 1. — С. 81–89.
7. Beattie D., Mierczynska-Vasilev A., Kor M., Addai-Mensah J. Polymer depressant adsorption selectivity in mixed mineral systems, Proc. XXVII IMPC, 20–24 Oct. 2014, Santiago, Chile, Book of abstracts, Vol. I. — 119 p.
8. Braga P., Chaves A., Luz A., Franca S. Polymeric depressants in purification by flotation of molibdenite, Proc. XXVII IMPC, 20–24 Oct. 2014, Santiago, Chile, Book of abstracts, Vol. I. — 134 p.
9. Кретович В. Л. Биохимия растений. — 2-е изд. — М.: Высш. шк., 1986. — 503 с.
10. Гудвин Т., Мерсер Э. Введение в биохимию растений: пер. с англ.; т. 2. — М.: Мир, 1986. — 312 с.
11. Иванова Т. А., Матвеева Т. Н., Чантурия В. А., Иванова Е. Н. Особенности состава многокомпонентных экстрактов борщевика и его влияние на флотационные свойства золотосодержащих сульфидов // ФТПРПИ. — 2015. — № 4. — С. 151–157.
12. Мусихин И. М., Сигаев А. И. Исследование физических свойств и химического состава борщевика Сосновского и получение из него волокнистого полуфабриката // Современные наукоемкие технологии. Техн. науки. — 2006. — № 3. — С. 65–67.
13. Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Копорулина Е. В. Исследование адсорбции растительных реагентов на золотосодержащих сульфидах в условиях флотации // ФТПРПИ. — 2014. — № 6. — С. 171–180.
14. Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Иванова Т. А., Чантурия В. А. Физико-химическое воздействие модифицированного диэтилдитиокарбамата на поверхность золотосодержащих сульфидов при флотации руд благородных металлов // ФТПРПИ. — 2013. — № 5. — С. 147–156.

Поступила в редакцию 18/III 2016