

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765

ВЛИЯНИЕ ТАННИНА НА АДСОРБЦИЮ КОМБИНИРОВАННОГО СОБИРАТЕЛЯ И ФЛОТАЦИЮ СТИБНИТА И АРСЕНОПИРИТА 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*

Методами сканирующей лазерной микроскопии получены новые экспериментальные данные о влиянии растительного модификатора таннина на адсорбцию комбинированного сульфид-рильного собирателя — модифицированного диэтилдитиокарбамата натрия на арсенопирите и стибните, позволяющие обосновать метод селективного получения сурьмяного концентрата из золото-мышьяковистых комплексных руд с применением новых реагентов и обеспечить выбор оптимальных реагентных режимов.

Стибнит, арсенопирит, флотация, модифицированный диэтилдитиокарбамат, таннин

DOI: 10.15372/FTPRPI20170616

Комплексные золотосурьмяные руды представляют собой сложные объекты переработки, поскольку характеризуются прожилково-вкрапленной сульфидной минерализацией с тонкодисперсным субмикроскопическим золотом, невысоким содержанием и неравномерным распределением Au, которое концентрируется вместе с сульфидами железа (пиритом, арсенопиритом, пирротинном). Такие руды относятся к категории упорных и имеют низкие показатели извлечения золота при цианировании.

Особенностью золотосурьмяных месторождений является наличие в них наряду с золотом в промышленных концентрациях сурьмы, что в значительной мере повышает ценность месторождений. Основной минерал сурьмы — сульфид сурьмы — стибнит (антимонит). Золотосурьмяные руды подвергаются флотационному обогащению с получением коллективных золотосодержащих или золотосульфидных и сурьмяных концентратов [1]. Возросший в последнее время спрос на сурьму делает проблему получения высококачественных сурьмяных концентратов из комплексных золотосодержащих руд еще более актуальной.

Сурьмяный концентрат получают путем разделения коллективного золотосульфидного концентрата с выделением его в пенный продукт флотации. В камерный продукт переходят арсенопирит и другие золотосодержащие сульфидные минералы. Содержание мышьяка в кондиционном сурьмяном концентрате менее 0.5 %.

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

При флотации, как правило, применяются традиционные собиратели — ксантогенаты, дитиофосфаты, иногда в сочетании с тиокарбаматами, в качестве активатора — сульфат меди, для подавления флотации арсенопирита, пирита, пирротина — известь. Невысокая селективность разделения стибнита и арсенопирита, обусловленная низкой контрастностью флотационных свойств указанных минералов в присутствии перечисленных реагентов, вызывает необходимость разработки новых методов с применением более эффективных реагентных режимов.

Исследованиями, выполненными в Институте проблем комплексного освоения недр (ИПКОН) РАН, теоретически и экспериментально обоснован механизм действия новых комплексообразующих реагентов — собирателей и модификаторов — на минералы цветных и благородных металлов при флотации упорных золото- и платиносодержащих руд. Применение новых реагентных режимов с использованием модифицированного ксантогената и диэтилдитиокарбамата, термоморфных полимеров обеспечило прирост извлечения благородных металлов на 6–13 % и повышение их содержания в концентратах в 1.2–1.5 раза [2, 3]. Накопленный опыт по исследованию и использованию в качестве модификаторов флотации золотосодержащих сульфидов растительных экстрактов позволил предложить их в качестве альтернативных синтетическим флотационных реагентов благодаря входящим в их состав веществам [4–6], обладающим комплексообразующими и восстановительными свойствами и способным изменять гидрофобно-гидрофильное состояние поверхности сульфидных и породных минералов. Способ селекции пирита и арсенопирита с помощью экстракта коры дуба в качестве модификатора при флотации золотосодержащих сульфидов ксантогенатом и оксипропиловым эфиром диэтилдитиокарбаминовой кислоты (ОПДТК) может обеспечить получение золото-пиритного концентрата с содержанием мышьяка менее 2 %.

В современной зарубежной практике реагенты растительного происхождения (карбоксиметилцеллюлоза, крахмал, декстрин, квебрахо) применяются для депрессии талька при флотации платиносодержащих руд, а также модификаторов флотации сульфидных минералов [7–10].

Установлено, что для селективного выделения сульфидных минералов сурьмы и мышьяка в равноименные концентраты возможно использование растительных реагентов, способных селективно адсорбироваться на поверхности арсенопирита [4–6]. Исследования, выполненные методом лазерной микроскопии KEYENCE VK-9700, показали, что пленка растительного экстракта не смывается водой и достаточно прочно фиксируется на поверхности полированного аншлифа арсенопирита. Качественный элементный анализ состава пленок адсорбированного растительного реагента, изученный на электронном микроскопе LEO-1420 VP с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA-350, выявил наличие в рентгеновском спектре полос С и О, относящихся к структуре реагента. Характерно, что растительный реагент закрепляется как на предварительно адсорбированной фазе собирателя, так и на свободных от собирателя участках. В то же время анализ аншлифа стибнита до и после контакта с раствором таннина показал, что на минерале зафиксированы лишь частичные адсорбированные фазы таннина, исчезающие в результате последующей отмывки водой.

В качестве активатора флотации золотосодержащих сульфидов, в частности арсенопирита, часто применяется сульфат меди. В связи с этим представляется целесообразным изучить его влияние на процесс адсорбции собирателя и на механизм действия органического модификатора при селекции стибнита и арсенопирита.

Цель данной работы — исследование влияния активатора флотации золотосодержащего арсенопирита и стибнита (сульфата меди) на адсорбцию комбинированного собирателя — модифицированного диэтилдитиокарбамата (ДЭДТКм) и таннинсодержащего модификатора при флотации комплексных руд.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования выполнены на штучных образцах сульфидных минералов сурьмы и мышьяка — стибните и арсенопирите, химический состав приведен в таблице.

Химический состав стибнита и арсенопирита

Минерал	Содержание, %								
	As	Bi	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	Mg	Hg, г/т
Стибнит	0.243	<0.005	0.87	<0.001	<0.001	0.021	0.37	0.03	70.0
Арсенопирит	40.50	—	—	—	—	0.04	29.70	—	—
	Mn	Zn	Ni	P	Pb	S	Sb	Au, г/т	Ag, г/т
Стибнит	<0.005	<0.01	0.002	0.10	0.01	19.82	48.402	—	<5.0
Арсенопирит	—	—	—	—	—	19.30	—	15.0	—

Модифицированный диэтилдитиокарбамат натрия выбран в качестве селективного по отношению к золотосодержащим сульфидам и стибниту сульфгидрильного собирателя благодаря комплексообразующим свойствам входящих в его состав компонентов — ОПДТК и ДЭДТК [1, 2]. В качестве растительного модификатора выбран раствор таннина с концентрацией 50 мг/л.

Таннин содержится во многих растительных тканях и при экстракции водой переходит в водный раствор [11, 12]. Таннины — это группа фенольных соединений растительного происхождения с молекулярной массой 500–3000, содержащих большое количество гидрофильных групп ОН, наличие которых определяет их воздействие на гидрофобно-гидрофильные свойства минералов и их флотированность. Кроме того, таннин может образовывать комплексные соединения с ионами железа, меди и солями благородных металлов, что обуславливает возможность его использования в качестве селективного реагента-модификатора при флотации комплексных золотосодержащих руд.

Методы исследования — оптическая, конфокальная лазерная, аналитическая электронная, сканирующая зондовая микроскопия, УФ-спектрофотометрия растворов реагентов, флотация минералов. Сканирующий лазерный микроскоп KEYENCE с модулем анализа поверхности VK-9700 позволяет проводить бесконтактное измерение неровности поверхности минералов и определять высоту и размер новообразований, полученных в результате взаимодействия с реагентами. Электронный микроскоп с энергодисперсионным микроанализатором дает возможность определять элементный состав микро- и нанофаз реагентов на поверхности минералов.

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

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом УФ-спектрофотометрии установлено снижение остаточной концентрации таннина в растворе и адсорбция его на минералах, причем адсорбция на арсенопирите (0.34 мг/г) значительно выше, чем на стибните (0.06 мг/г), что может обеспечить эффективную селекцию указанных минералов при флотации комплексных руд.

Исследования, выполненные методом лазерной микроскопии (KEYENCE VK-9700), показали, что обработка аншлифа стибнита реагентом-собирателем ДЭДТКм приводит к появлению на поверхности минерала новой фазы в виде дискретных плоских капель округлой формы диаметром 8–40 мкм, высотой 1.0–1.06 мкм [6]. Последующий контакт аншлифа стибнита с раствором таннина изменяет вид и размеры вновь образованных фаз: наблюдаются округлые радужные пятна диаметром 50–70 мкм, вокруг которых появляется коричневая каемка диамет-

ром 129–150 мкм. Высота новообразований от 1.25–1.76 мкм достигает максимума 2.44 мкм. Увеличение размеров закрепившихся фаз реагента свидетельствует об адсорбции таннина на фазе собирателя.

Предварительная обработка аншлифа стибнита сульфатом меди, а затем реагентом-собирателем ДЭДТКм приводит к образованию на его поверхности новой фазы в виде дендритов светло-коричневого цвета (рис. 1б), что является результатом взаимодействия диэтилдитиокарбамата с медью, адсорбированной на стибните. Подобная картина наблюдалась при взаимодействии дибутилдитиокарбамата с халькопиритом [3].

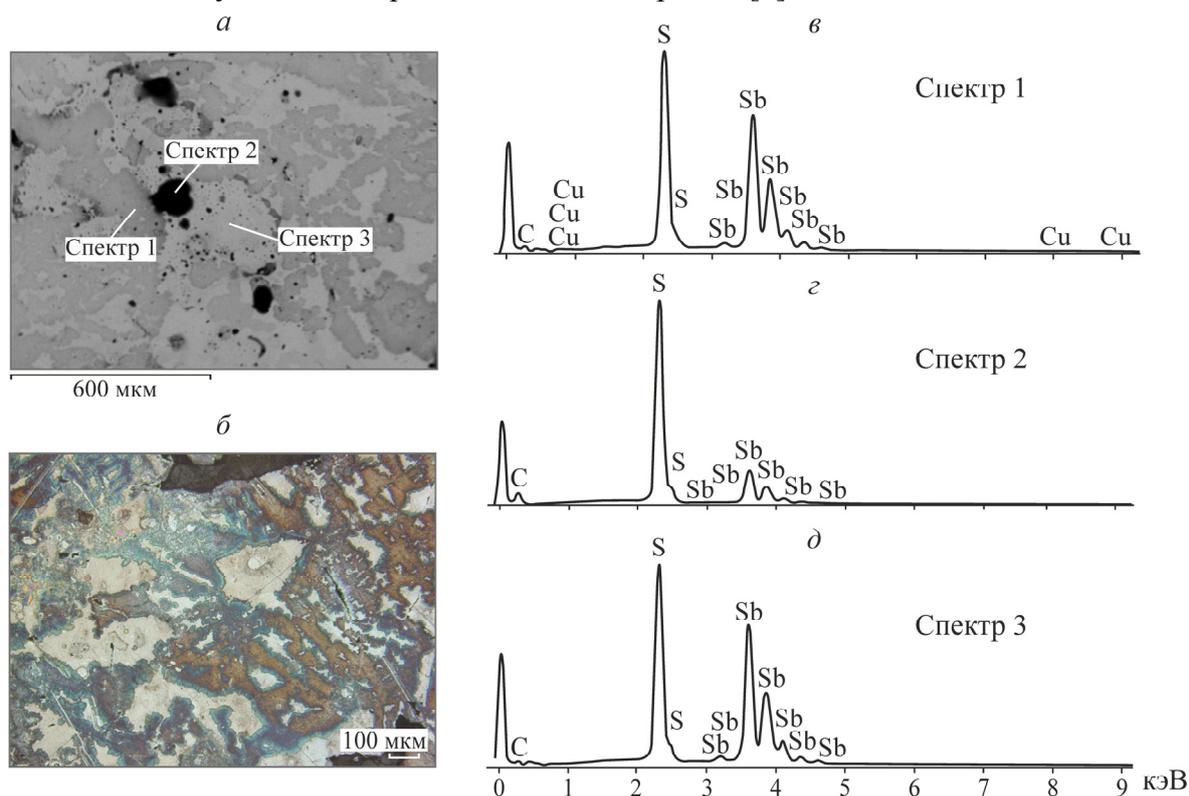


Рис. 1. Изображения аншлифа стибнита (*а, б*) и рентгеновские спектры (*в–д*) после взаимодействия с сульфатом меди и реагентом ДЭДТКм: *а* — электронный микроскоп LEO 1420VP, 1–3 — спектры; *б* — лазерный микроскоп KEYENCE VK-9700

Аншлифы минералов исследовались также с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1420VP с энергодисперсионным анализатором INCA OXFORD ENERGY 350, позволяющим проводить элементный микроанализ различных участков аншлифа, в том числе фаз реагентов, адсорбированных на поверхности.

На микрофотографиях аншлифов стибнита после последовательной обработки его сульфатом меди и реагентом ДЭДТКм обнаружены дендриты (рис. 1а), в рентгеновских спектрах которых присутствуют пики меди (рис. 1в), и темные округлые пятна, рентгеновские спектры которых характеризуются повышенным содержанием углерода С и серы S и пониженным содержанием сурьмы (рис. 1г), что свидетельствует об адсорбции на его поверхности углерод- и серосодержащего органического реагента ДЭДТКм.

Последующая обработка стибнита таннином не десорбирует дитиокарбамат меди, поверхность минерала по-прежнему покрыта пленкой дендритов светло-коричневого цвета (рис. 2б). Микрофотографии аншлифа и рентгеновские спектры стибнита после взаимодействия с таннином представлены на рис. 2а, в, г, д.

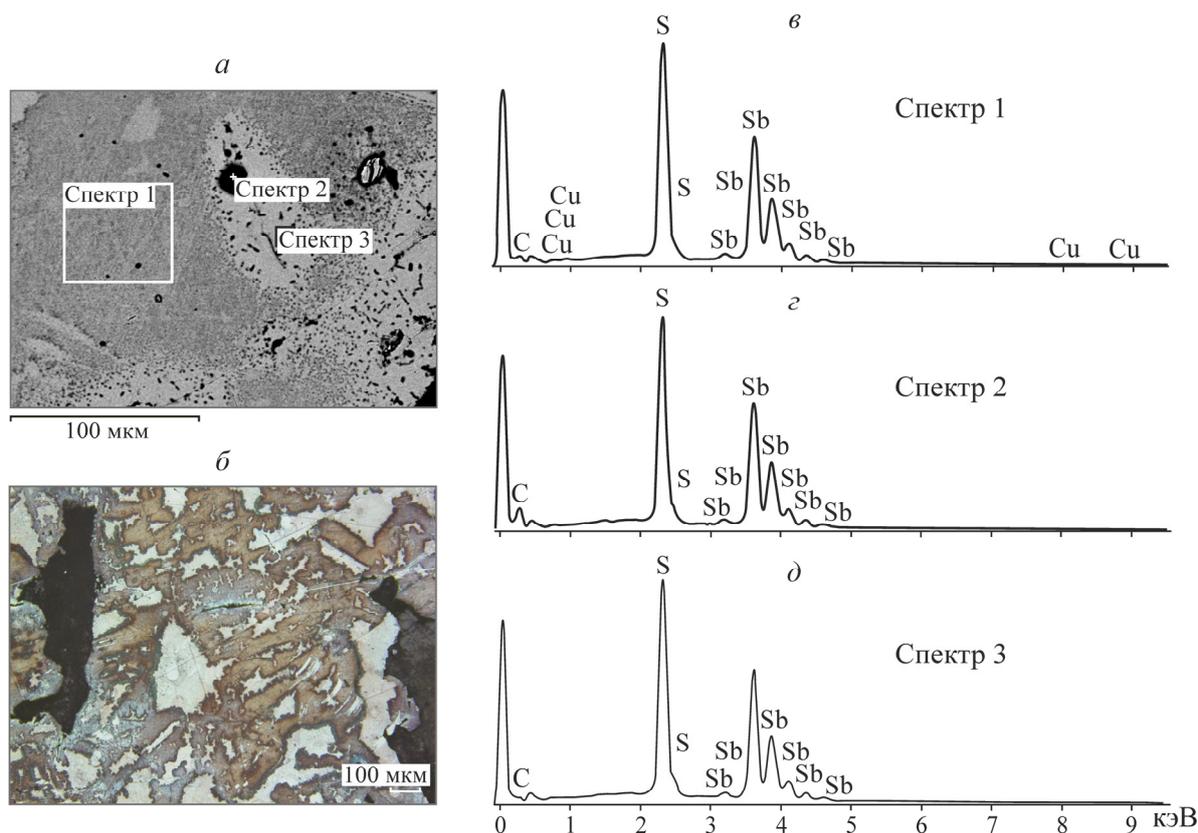


Рис. 2. Изображения аншлифа стибнита (*а, б*) и рентгеновские спектры (*в–д*) после взаимодействия с сульфатом меди, реагентом ДЭДТКм и таннином: *а* — электронный микроскоп LEO 1420VP; *б* — лазерный микроскоп KEYENCE VK-9700

На арсенопирите в отсутствие сульфата меди собиратель ДЭДТКм закрепляется в виде округлых выпуклых капель диаметром 7–39 мкм, высотой 0.39–0.66 мкм, достигая максимальной высоты 1.53 мкм [6]. Кроме того, арсенопирит равномерно покрыт мелкими новообразованиями неправильной формы размером 2×4 мкм, высотой до 0.34 мкм. Последующая обработка раствором таннина приводит к появлению округлых радужных пятен диаметром 15–100 мкм, вокруг которых наблюдается коричневый ареол с диаметром 257 мкм. Высота новообразований не превышает 0.66–1.48 мкм, что может быть связано с частичной десорбцией собирателя таннином.

Методами лазерной и атомно-силовой микроскопии также зафиксирована адсорбция компонентов растительных модификаторов (экстракта борщевика БО и таннина) на поверхности арсенопирита и халькопирита, предварительно обработанных комбинированным собирателем ДЭДТКм [6]. Растительные реагенты закрепляются в виде вновь образованной фазы как на участках с собирателем, так и на свободной поверхности.

Анализ изображений поверхности аншлифа арсенопирита, полученных на лазерном микроскопе KEYENCE VK-9700, показал, что после последовательной обработки минерала сульфатом меди и ДЭДТКм поверхность покрывается дискретной пленкой и появляются фазы округлой формы диаметром 30–92 мкм, высотой 0.73–1.0 мкм. Новообразования достигают размеров 126×69 мкм при высоте 2.27–2.95 мкм (рис. 3б).

На микрофотографиях аншлифа арсенопирита, полученных на электронном микроскопе LEO 1420VP, обнаруживаются характерные черные пятна (рис. 3а) с повышенным содержанием углерода С и серы S и пониженным содержанием основных металлов, входящих в состав минерала (рис. 3в), что указывает на адсорбцию реагента ДЭДТКм.

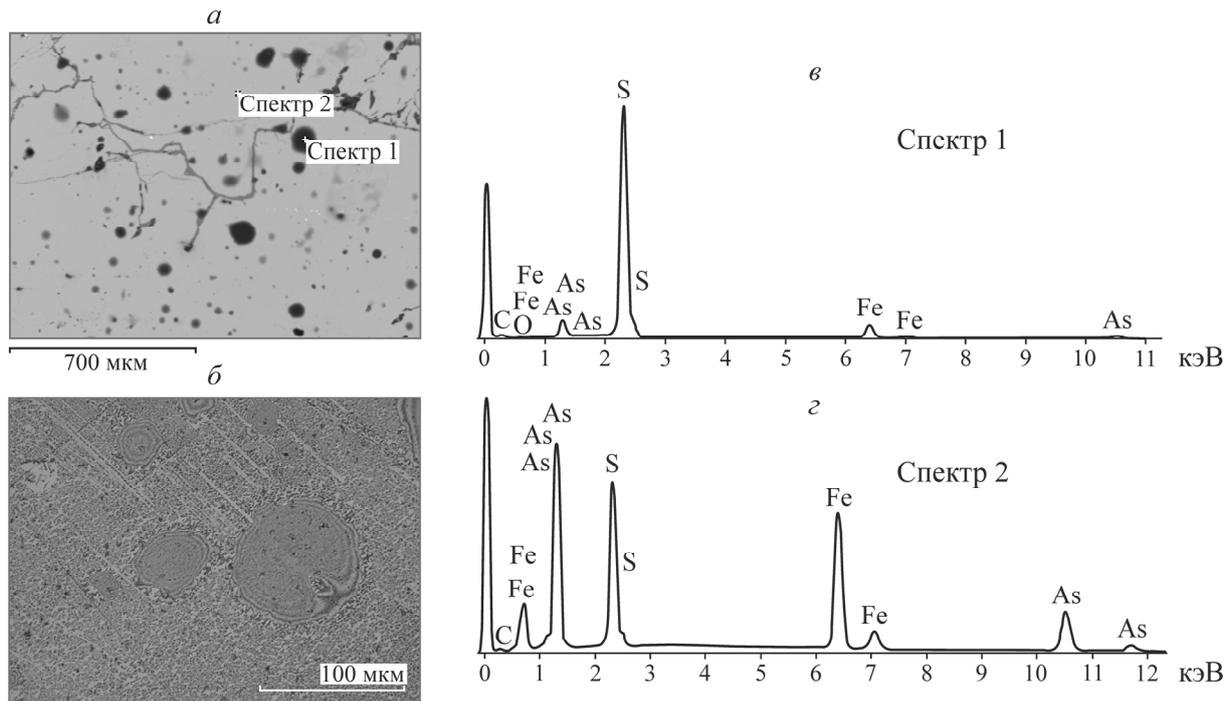


Рис. 3. Изображения аншлифа арсенопирита (а, б) и рентгеновские спектры (в, з) после взаимодействия с сульфатом меди и реагентом ДЭДТКм: а — электронный микроскоп LEO 1420VP; б — лазерный микроскоп KEYENCE VK-9700

Микрофотографии аншлифа и рентгеновские спектры арсенопирита после взаимодействия с сульфатом меди, реагентом ДЭДТКм и таннином представлены на рис. 4а, в, з, д.

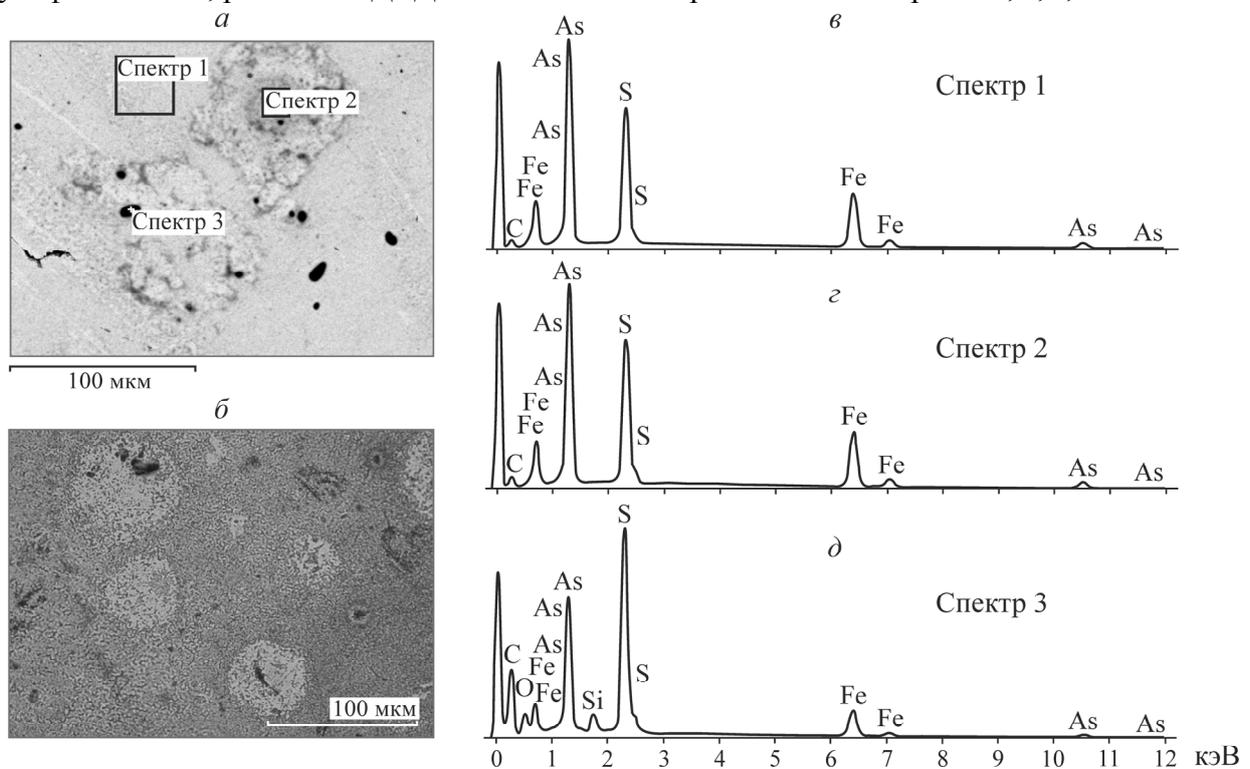


Рис. 4. Изображения аншлифа арсенопирита (а, б) и рентгеновские спектры (в–д) после взаимодействия с сульфатом меди, реагентом ДЭДТКм и таннином: а — электронный микроскоп LEO 1420VP; б — лазерный микроскоп KEYENCE VK-9700

Последующая обработка арсенопирита раствором таннина приводит к уменьшению количества черных пятен и появлению на микрофотографиях облачков (рис. 4а). Новообразования имеют дискретный характер, высота которых не превышает 1 мкм, диаметр 25–80 мкм (максимум 122 мкм) (рис. 4б).

Мономинеральная флотация проведена на образцах стибнита и арсенопирита (навеска 1 г), измельченных до крупности $-0.1 + 0.063$ мм в лабораторной механической флотационной машинке (объем камеры 20 мл). В качестве собирателей использовали бутиловый ксантогенат калия (Кс) и модифицированный диэтилдитиокарбамат натрия, вспениватели — сосновое масло и метилизобутилкарбинол. В дальнейшем применяли сосновое масло, как наиболее эффективное для данных минералов при расходе 200 г/т, обеспечивающем максимальное извлечение в концентрат.

Анализ кривых флотируемости стибнита при различных расходах собирателей показал, что ДЭДТКм и Кс при расходе 200 г/т гарантируют одинаково эффективные результаты флотации (выход 80%), а при более низких расходах реагентов (100 г/т) ДЭДТК дает лучшие результаты — выход стибнита 75%, в отличие от 60% с Кс [6]. В присутствии таннина при расходе 100–200 г/т флотируемость стибнита снижается незначительно до 70–68% (рис. 5).

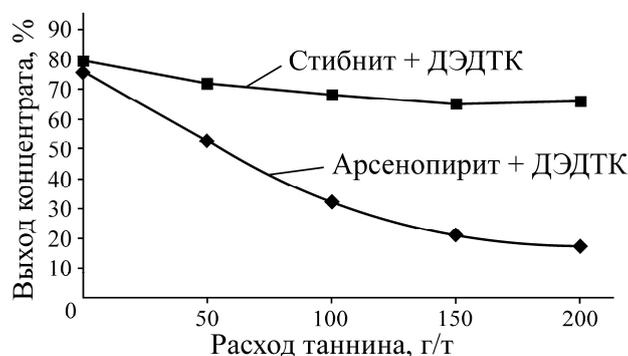


Рис. 5. Флотация стибнита и арсенопирита модифицированным диэтилдитиокарбаматом в присутствии таннина

Арсенопирит также активно флотирует в присутствии ДЭДТКм, однако при добавлении таннина его флотоактивность резко падает и при расходе 150–200 г/т не превышает 15–20%.

Таким образом, таннин селективно подавляет арсенопирит, что может обеспечить эффективное отделение его от стибнита при селекции коллективного золото-сурьмяного концентрата.

ВЫВОДЫ

Методами сканирующей лазерной и аналитической электронной микроскопии получены новые экспериментальные данные о механизме воздействия растительного модификатора таннина на адсорбцию комбинированного сульфидрильного собирателя — модифицированного диэтилдитиокарбамата натрия на арсенопирите и стибните, входящих в состав комплексных золото-сурьмяных руд. Установлено, что после последовательной обработки арсенопирита сульфатом меди и ДЭДТКм на поверхности формируется дискретная пленка адсорбированных фаз диэтилдитиокарбамата округлой формы диаметром 30–90 мкм (иногда до 120 мкм) и высотой от 0.7–1 до 3 мкм. На изображениях электронного микроскопа обнаруживаются характерные черные пятна с повышенным содержанием С и S, входящих в состав органического реагента, и пониженным содержанием Fe и As, что указывает на адсорбцию реагента ДЭДТКм на поверхности сульфида с образованием плотного покрытия. Обладая гидрофилизирующими свойствами и

закрепляясь как на предварительно адсорбированном собирателе, так и на свободных участках поверхности минерала, таннин оказывает депрессирующее действие на арсенопирит. В то же время таннин не образует плотное покрытие на стибните и не десорбирует дитиокарбамат меди с поверхности активированного минерала (поверхность покрыта пленкой дендритов светло-коричневого цвета), что обеспечивает активную флотацию сульфида сурьмы.

Изменяя расход растительного модификатора таннина, возможно регулировать флотационную активность стибнита и арсенопирита: при низких расходах модификатора (150–200 г/т) флотуемость стибнита изменяется незначительно и сохраняется на достаточно высоком уровне 75–80%, в отличие от арсенопирита, флотация которого падает до 20–15%.

Показано, что таннин и компоненты органических реагентов избирательно адсорбируются на поверхности изученных сульфидных минералов и оказывают селективное воздействие на адсорбцию сульфгидрильного собирателя, что может обеспечить эффективное выделение указанных минералов в разноименные концентраты при флотации комплексных золотосодержащих 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. **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.
3. **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. — С. 15–20.
4. **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.
5. **Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Ланцова Л. Б.** Исследование адсорбции таннинсодержащих органических реагентов на стибните, арсенопирите и халькопирите при флотации комплексных золотосодержащих руд // ФТПРПИ. — 2016. — № 3. — С. 134–142.
6. **Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Ланцова Л. Б.** Адсорбция компонентов растительных экстрактов на сульфидных минералах при флотации комплексных золотосодержащих руд // ГИАБ. — 2017. — № 8. — С. 113–120.
7. **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, 2003, Cape Town, South Africa. — P. 920–928.
8. **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, 2003, Cape Town, South Africa. — P. 912–919.
9. **Beattie D., Mierczynska-Vasilev A., Kor M., Addai-Mensah J.** Polymer depressant adsorption selectivity in mixed mineral systems, Proc. XXVII IMPC, 2014, Santiago, Chile, Book of abstracts, Vol. 1. — 119 p.
10. **Braga P., Chaves A., Luz A., Franca S.** Polymeric depressants in purification by flotation of molybdenite, Proc. XXVII IMPC, 2014, Santiago, Chile, Book of abstracts, Vol. 1. — 134 p.
11. **Кретович В. Л.** Биохимия растений. — М.: Высш. шк., 1986. — 503 с.
12. **Гудвин Т., Мерсер Э.** Введение в биохимию растений. Т. 2. — М.: Мир, 1986. — 312 с.

Поступила в редакцию 8/XI 2017