

УДК 622.765

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕАГЕНТА БИС-ПИПЕРАЗИНДИТИОКАРБАМАТА
С СУЛЬФИДНЫМИ МИНЕРАЛАМИ
В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСНОЙ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ**

Т. Н. Матвеева, Н. К. Громова, В. А. Минаев

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

В связи с необходимостью расширения спектра перспективных реагентов российских производителей для замены импортных аналогов изучено воздействие реагента класса дитиокарбаматов на поверхность сульфидных минералов, входящих в состав комплексной золотосодержащей руды. Используются новые методы исследования механизма взаимодействия реагентов с минералами-носителями золота при флотации комплексных руд. Установлена эффективность применения нового реагента бис-пиперазиндитиокарбамата в качестве селективного собирателя сульфидных минералов-носителей благородных металлов при флотации комплексной золотосодержащей руды. Применялись методы УФ-спектроскопии, измерения краевого угла смачивания, а также растровая электронная и сканирующая лазерная микроскопии. Определены и визуализированы различные формы адсорбированных фаз реагента на минералах при их совместном присутствии в аншлифе. Избирательное закрепление реагента на рудных минералах сможет обеспечить их селективное извлечение в разноименные концентраты при флотации комплексных руд.

Сульфидные минералы, лазерная микроскопия, бис-пиперазиндитиокарбамат, адсорбция, краевого угол смачивания, гидрофобность

DOI: 10.15372/FTPRPI20250314
EDN: RAPQRG

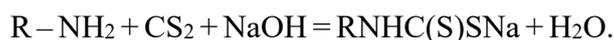
Создание перспективных отечественных реагентов, селективных к минералам, содержащим благородные металлы, является одной из приоритетных задач совершенствования технологических схем переработки комплексных руд [1–9]. В ИПКОН РАН в качестве новых собирателей обоснованы и испытаны реагенты-собиратели, обладающие комплексообразующей способностью по отношению к цветным и благородным металлам, — дитиопирилметан (ДТМ), дибутилдитиокарбамат (ДБДТК), морфолиндитиокарбамат (МДТК), цианэтилдиэтилдитиокарбамат (ЦЭДЭТК) и др. [10–12]. Можно отметить доступность исходных материалов для их производства и имеющиеся в России производственные мощности. Характерная особенность данных видов реагентов — несложный процесс синтеза, наличие функциональных групп атомов в молекуле, образующих прочную химическую связь с цветным и/или благородным металлом на поверхности сульфидных минералов и углеводородного радикала для гидрофобизации целевых сульфидов при флотации.

В настоящей работе исследована возможность расширения спектра перспективных реагентов на основе диалкилдитиокарбаматов, для производства которых у российских производителей имеется производственная база, а также применены новые методы изучения физико-химических и технологических свойств новых реагентов с сульфидными минералами — носителями золота при флотации комплексной руды.

Дитиокарбоновая группа в молекулах реагентов класса дитиокарбаматов связана с атомом азота N-C(S)SH. Образуя прочное гидрофобное покрытие на поверхности сульфидных минералов меди, свинца, цинка и золота за счет формирования устойчивых химических связей с ионами цветных металлов и золота, реагенты менее активны по сравнению с ксантогенатом в отношении сульфидов железа и мышьяка, снижающих качество медных и других флотационных концентратов [13, 14].

Высокая реакционная способность и простота синтеза дитиокарбаматов обуславливают их применение не только в аналитической химии, но и в флотационных процессах [9–12]. Химико-аналитические свойства дитиокарбаматов определяются наличием функциональной C(S)SH-группы, а также природой и строением азотсодержащего фрагмента. Присутствие циклического фрагмента повышает устойчивость и прочность образующихся соединений с металлами.

Дитиокарбаматы (ДТК) обычно получают при взаимодействии эквимольных количеств аминов с сероуглеродом в щелочной среде с индифферентным растворителем:



Прослеживается определенная взаимосвязь между подвижностью электронной пары азота, обладающего основными свойствами в молекуле азотсодержащего вещества, и электронным сродством *d*-орбитали атома серы, определяющим способность дитиокарбаматов к образованию прочных хелатных соединений с ионами цветных и благородных металлов.

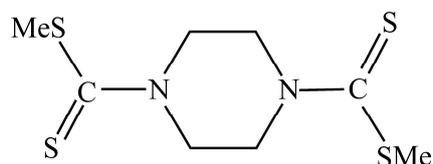
Цель данной работы — исследование нового реагента класса дитиокарбаматов — биспиперазиндитиокарбамата (бис-ПДТК) в качестве перспективного селективного собирателя сульфидных минералов — носителей благородных металлов при флотации комплексной золотосодержащей руды методами УФ-спектроскопии, измерением краевого угла смачивания и применением растровой электронной и сканирующей лазерной микроскопии (РЭМ и СЛМ).

Синтез солей бис-дитиокарбаматов, полученных из пиперазина, детально разработан. Соли бис-дитиокарбаматов устойчивы в кислых и щелочных средах [11]. Бис-ПДТК выпускается компанией Флотент Кемикалс Рус под торговой маркой Flotent DCP и представляет собой натриевую соль пиперазин-1,4-бис(дитиокарбаминовой) кислоты [15]. Это сыпучий кристаллический продукт белого цвета. Массовая доля активного вещества составляет 91,4 %.

Сульфидные минералы являются полупроводниками, электрохимические свойства которых в процессе флотации во многом определяют эффективность воздействия реагентов на поверхность сульфидов и зависят от многих факторов, в том числе взаимного влияния минералов на окислительно-восстановительный потенциал и заряд поверхности [16]. Данные по электрохимии сульфидов показывают, что, например, пирит, обладая высоким положительным потенциалом (+248 мВ), оказывает высокое окислительное воздействие на поверхность менее положительно заряженных халькопирита (+170 мВ), сфалерита (+65 мВ) и других сульфидов [16], а также приводит к переходу сульфгидрильного собирателя из ионной формы в тиурамдисульфид (+200 мВ для бутилксантогената БКК/БК₂) [16]. Ранее показан положительный опыт использования комплекса методов исследования адсорбционного слоя реагентов в условиях флотации и определен механизм взаимодействия производных дитиокарбаматов — морфолин-

дитиокарбамата и цианэтилдиетилдитиокарбамата с низкоразмерным золотом на поверхности сульфидных минералов при флотации труднообогатимых золотосодержащих руд [11, 12].

С целью установления возможности использования бис-ПДТК в качестве перспективного собирателя для флотации золотосодержащих сульфидов в настоящей работе изучалась адсорбция бис-пиперазиндитиокарбамата на сульфидных минералах, а также на аншлифе полиметаллической руды при совместном присутствии разных сульфидов. Структурная формула бис-ПДТК имеет вид:



МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оценка состояния поверхности сульфидных минералов — носителей золота до и после контакта с раствором реагента проводилась на аншлифах индивидуальных минералов и на рудном аншлифе, в состав которого входили халькопирит, пирит и арсенопирит. Исследования осуществлялись методами конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) на высокоразрешающем микроскопе Keyence VK-9700 и аналитической сканирующей электронной микроскопии (АСЭМ) на микроскопе Leo 1420VP. Адсорбция реагента бис-ПДТК на образце руды изучалась методами УФ-спектрофотометрии, КЛСМ и электронной микроскопии.

Гидрофобность поверхности минералов до и после контакта с реагентом оценивалась по краевому углу смачивания на приборе DSA25 (Kruss) методом лежащей капли. Жидкость с известным поверхностным натяжением помещалась на твердую поверхность с помощью шприца. Диаметр капли должен быть 2–5 мм, тогда краевой угол не будет зависеть от диаметра. В случае очень малых капелек велико влияние поверхностного натяжения самой жидкости (будут формироваться сферические капли), а в случае больших капель начинают доминировать силы гравитации.

Методом лежащей капли измеряется угол между твердой поверхностью и жидкостью в точке контакта трех фаз. Капля жидкости находится в неподвижном состоянии на твердой поверхности. Соотношение сил межфазного и поверхностного натяжения в точке контакта трех фаз можно описать уравнением Юнга и определить краевой угол:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{т}} - \sigma_{\text{жт}}}{\sigma_{\text{ж}}},$$

где θ — краевой угол смачивания; $\sigma_{\text{т}}$ — поверхностное натяжение твердого тела; $\sigma_{\text{ж}}$ — поверхностное натяжение жидкости; $\sigma_{\text{жт}}$ — межфазное натяжение на границе “твердое тело–жидкость”.

Приборы для измерения краевого угла Kruss оснащены программой Advance, которая позволяет в логической последовательности вести подготовку эксперимента, проведение измерений, просмотр результатов (видео, таблицы, график), анализ результатов и создание отчетов. Замеры краевого угла смачивания для воды проводили на аншлифах минералов и руды до и после их контакта с раствором реагента. Краевой угол смачивания (КУС) определяли не менее чем в трех точках в течение 2 с, по 5 измерений в секунду.

Метод УФ-спектрофотометрии широко применяется для анализа растворов дитиокарбаматов, так как соединения этого класса обладают набором характеристических полос поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Электронные спектры дитиокарбаматов в со-

поставимых условиях имеют одинаковое число полос поглощения, отличающихся интенсивностью, обусловленной наличием карбодитиовой группы, в которой атомы кислорода замещены атомами серы. Сама группа ($-CS-SH$) соединена через атом азота с аминогруппой.

Полосу высокой интенсивности ($\lg \epsilon$ около 4.0) в коротковолновой области при 260–300 нм обычно относят к переходам электронов в группе $N-C=S$, свойственным только для дитиокарбаматов [13]. Полосы высокой интенсивности ($\lg \epsilon > 4.0$) при 240–260 нм связывают с переходом электронов в группе $S-C=S$, при 220–230 нм — в $S-S$ группе.

Бис-дитиокарбаматы могут образовывать с $Cu(I)$, $Zn(II)$, $Co(II)$ полиядерные хелатные циклы больших размеров за счет донорно-акцепторных связей с образованием полимеров сетчатой структуры [13]. Строение и свойства таких хелатных полимеров зависят от природы атомов металлов. В тех случаях, когда ионы металлов не изменяют свою валентность в процессе взаимодействия с реагентами, возможно образование 9- или даже 13-звенных циклов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом УФ-спектрофотометрии на спектрофотометре Shimadzu-1800 установлены характеристические максимумы светопоглощения раствора бис-ПДТК при 284; 263.6; 206.7 нм (рис. 1). Отсутствие полос поглощения в спектре фильтрата рудной пульпы после ее контакта с раствором реагента при 284 и 263.6 нм позволило зафиксировать высокую поглощательную способность руды и количественно оценить адсорбцию реагента на образце руды флотационной крупности. Установлено, что при исходной концентрации 30 мг/л реагент полностью сорбировался на поверхности рудных минералов, адсорбция составила 100 мг/кг руды.

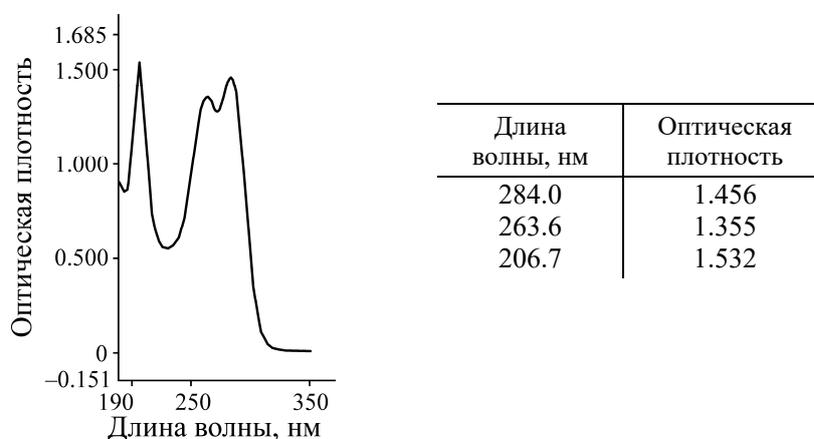


Рис. 1. УФ-спектр бис-пиперазиндитиокарбамата натрия (концентрация 20 мг/л)

Визуализация адсорбции бис-ПДТК на индивидуальных аншлифах сульфидных минералов показана на рис. 2. Методом КЛСМ с использованием лазерного микроскопа Keyence VK-9700 определено, что на халькопирите появляются дендритоподобные образования (рис. 2а). Некоторые участки поверхности пирита покрываются темными пленками (рис. 2б), в то время как остальная часть поверхности не изменяется. На арсенопирите новообразований реагента не обнаружено (рис. 2в).

Исследование аншлифа, приготовленного из штучного образца поликомпонентной руды, показало, что он представлен в основном халькопиритом, арсенопиритом, пиритом с вкраплениями кварца. Это подтверждено полученными на электронном микроскопе Leo 1420VP энергодисперсионными спектрами участков рудного аншлифа.

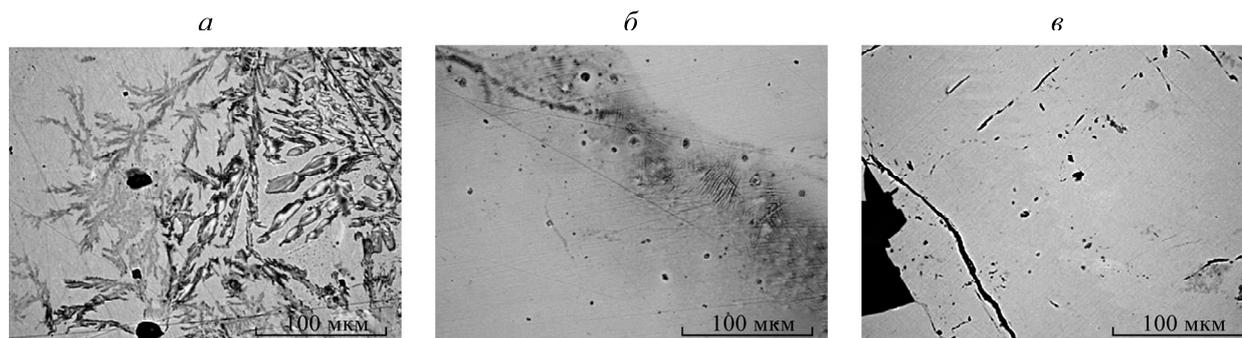


Рис. 2. Адсорбция реагента бис-ПДТК на поверхности аншлифов халькопирита (а), пирита (б) и арсенопирита (в)

Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия — неразрушающий метод оптического трехмерного поверхностного профилирования с высокими параметрами разрешающей способности и контраста, что дает возможность анализировать изображения мельчайших структур. Высота рассчитывается путем аппроксимации кривой на каждом пикселе. С помощью этой высотной карты строится профиль поверхности образца, что позволяет визуализировать неровности поверхности. Результаты численных измерений неровностей рельефа путем получения трехмерных координат точек поверхности образцов лазерным сканированием представлены на рис. 3. Посредством КЛС-микроскопии получены снимки на микроскопе Keyence VK-9700 участков поверхности аншлифа комплексной руды до и после контакта с реагентом бис-ПДТК и соответствующие трехмерные изображения. На 3D-изображениях цифрами в микронах указаны условные горизонтальные и вертикальные координаты поля зрения, углы пространственно совпадают с соответствующими углами микроснимка (инверсия изображения не проводилась).

На рис. 3а представлен снимок участка поверхности исходного аншлифа до воздействия реагента, на котором отчетливо видны зерна халькопирита, пирита и арсенопирита. На трехмерном изображении этого участка аншлифа поверхность практически плоская с единичными дефектами рельефа высотой несколько микрон за счет различной твердости зерен сульфидов при полировке аншлифа.

При контакте аншлифа с раствором бис-ПДТК поверхность минералов покрывается органической фазой реагента, причем форма, внешний вид и размеры органической фазы отличаются для разных сульфидных минералов. На халькопирите наблюдается формирование дискретной пленки на всей поверхности зерна минерала (рис. 3б). Кроме того, обнаруживаются более объемные дендритоподобные образования, по форме и цвету схожие с фазой реагента на индивидуальном аншлифе халькопирита (рис. 2а). Высота этих образований около одного микрона. По всей видимости, эти образования представляют комплексное химическое соединение бис-ПДТК с медью, достаточно прочно закрепляющееся на поверхности халькопирита. Прочность образуемого поверхностного соединения подтверждается его устойчивостью в результате последующей отмывки аншлифа водой.

На зернах пирита отмечается появление органических фаз реагента, вероятно относящихся к продукту окисления бис-ПДТК — дисульфиду (бис-ПДТК)₂ (рис. 3в). Однако в рельефе образца разница между пленками реагента на халькопирите и новообразованиями на пирите не отражается из-за малой толщины пленки реагента.

Важным параметром, характеризующим степень гидрофобности минеральной поверхности, является краевой угол смачивания — угол, образованный на границе раздела “минерал – вода – воздух”. Экспериментальное определение смачиваемости твердой поверхности

связано с измерением равновесного краевого угла смачивания с помощью специального прибора DSA25 (Kruss). Расчет угла смачивания проводили эллиптическим методом. Определяют КУС как тангенс угла наклона касательной к контуру капли в точке касания ее твердой поверхности.

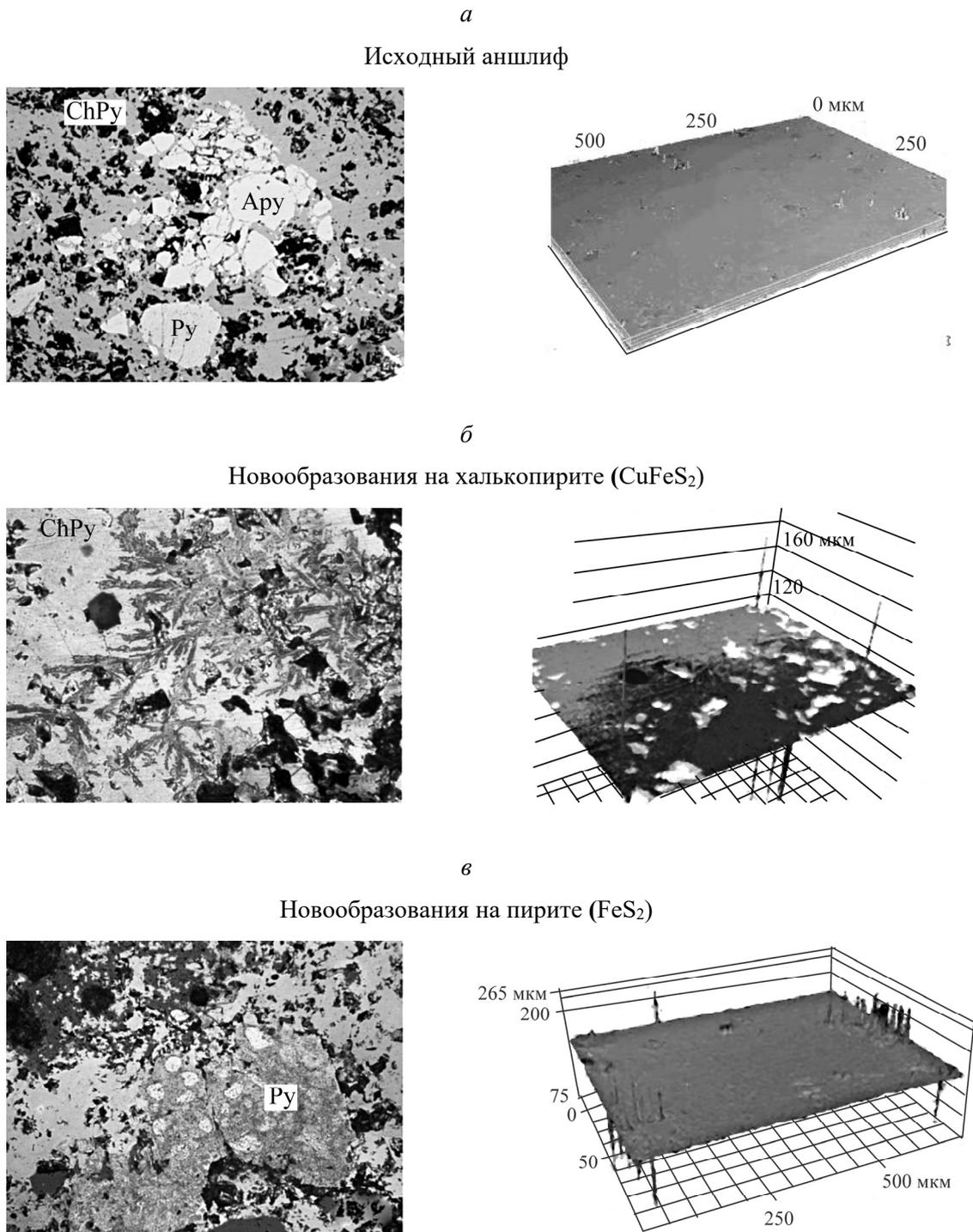


Рис. 3. Снимки (слева) и трехмерные изображения (справа) поверхности участков аншлифа поликомпонентной руды, полученные до (*a*) и после (*б*, *в*) контакта с реагентом бис-ПДТК: ChPy — халькопирит, Py — пирит, Ару — арсенопирит

Статический угол контакта измеряли, когда капля жидкости находилась в неподвижном состоянии на твердой поверхности образца. Данный метод по сравнению с другими достаточно сложный, поэтому используется для вычисления угла смачивания по методу лежащей капли в диапазоне $0-130^{\circ}\text{C}$. Полный контур лежащей капли подгоняется под уравнение конических секторов. Производная этого уравнения в точке пересечения линии контура с базовой линией дает наклон касательной в точке контакта трех фаз, или КУС.

Значения КУС для халькопирита до и после контакта с реагентом бис-ПДТК представлены на рис. 4а, б. Экспериментальные определения равновесного краевого угла смачивания показали, что на исходном аншлифе поликомпонентной руды, краевой угол смачивания изменяется в пределах $68-86^{\circ}$ в связи с неоднородностью поверхности. После обработки раствором реагента бис-ПДТК угол смачивания на аншлифе возрастает на $10-20^{\circ}$, т. е. поверхность становится более гидрофобной.

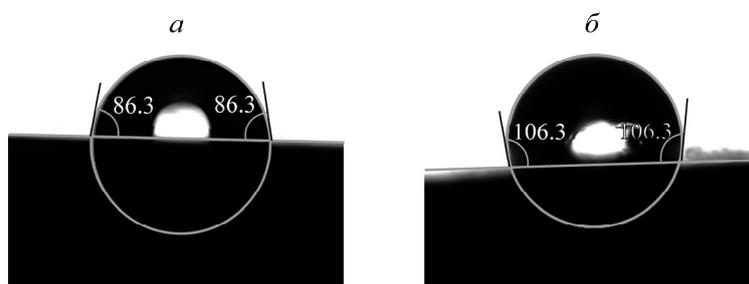


Рис. 4. Определение краевого угла смачивания на халькопирите до (а) и после контакта с раствором реагента бис-ПДТК (б) на приборе DSA25 (Kruss)

В отсутствие бис-ПДТК на поверхности пирита краевой угол смачивания капель дистиллированной воды составляет 70.72° . Гидрофобность халькопирита несколько выше, краевой угол смачивания — 86.3° (рис. 4б). При добавлении реагента гидрофобность поверхности сульфидных минералов повышается. Краевой угол смачивания пирита составляет 86.64° . Для халькопирита отмечается наибольшее значение КУС — 106.44° (рис. 4б).

Таким образом, адсорбция реагента на поверхности сульфидных минералов приводит к повышению гидрофобности поверхности, максимальное увеличение краевого угла смачивания происходит на халькопирите, что в условиях флотации обеспечит эффективное извлечение минерала в пенный продукт.

ВЫВОДЫ

Методами оптической, сканирующей электронной и лазерной микроскопии получены новые экспериментальные данные о характере формирования адсорбционного слоя комплексообразующего реагента бис-пиперазиндитиокарбамата на поверхности сульфидных минералов, входящих в состав поликомпонентной руды.

Установлены и визуализированы различные формы адсорбированных фаз реагента на минералах при их совместном присутствии в аншлифе. Закрепление бис-пиперазиндитиокарбамата на халькопирите происходит с формированием устойчивого комплексного соединения с медью, на пирите наиболее вероятно образование дисульфида (бис-ПДТК)₂. Избирательное закрепление реагента на рудных минералах сможет обеспечить их селективное извлечение в разноименные концентраты при флотации комплексных руд.

Методами УФ-спектроскопии, аналитической сканирующей электронной и конфокальной лазерной сканирующей микроскопии установлены различные формы адсорбированных фаз реагента бис-пиперазиндитиокарбамата на халькопирите и пирите, входящих в состав полиметаллической руды при их совместном присутствии в аншлифе. Максимальная адсорбция бис-пиперазиндитиокарбамата зафиксирована на халькопирите.

Методом измерения равновесного краевого угла смачивания экспериментально определены показатели, характеризующие смачиваемость поверхности аншлифа руды. На исходном аншлифе краевой угол смачивания составляет $68 - 86^\circ$, после контакта с раствором бис-пиперазиндитиокарбамата краевой угол смачивания возрастает на $10 - 20^\circ$, обеспечивая повышение гидрофобности минералов, в большей степени халькопирита, что окажет положительное воздействие на извлечение целевого минерала в концентрат флотации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Чантурия В. А.** Научное обоснование и разработка инновационных процессов комплексной переработки минерального сырья // Горн. журн. — 2017. — № 11. — С. 7–13.
2. **Chanturia V. A., Nikolaev A. I., and Aleksandrova T. N.** Innovative environmentally safe processes for the extraction of rare and rare-earth elements from complex ores of perplexed material composition, *Geol. Ore Deposits*, 2023, Vol. 65. — P. 425–437.
3. **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.
4. **Бочаров В. А., Игнаткина В. А., Каюмов А. А.** Теория и практика разделения минералов массивных упорных полиметаллических руд цветных металлов. — М.: Горн. кн., 2019. — 507 с.
5. **Александрова Т. Н., Орлова А. В., Таранов В. А.** Повышение эффективности переработки комплексных медных руд варьированием реагентного режима // ФТПРПИ. — 2020. — № 6. — С. 116–124.
6. **Соложенкин П. М.** Влияние катионов свинца и меди на флотацию антимонита // Обогащение руд. — 2024. — № 1. — С. 39–43.
7. **Рябой В. И., Шепета Е. Д.** Влияние поверхностной активности и гидрофобизирующих свойств диалкилдитиофосфатов на флотацию медных мышьяксодержащих руд // Обогащение руд. — 2016. — № 4. — С. 29–34.
8. **Кондратьев С. А., Семьянова Д. В.** Разработка методики выбора сочетания собирателей для получения синергетического эффекта во флотации // ФТПРПИ. — 2024. — № 6. — С. 148–160.
9. **Бурдонов А. Е., Вчисло Н. В., Верочкина Е. А., Розенцвейг И. Б.** Синтез новых производных ксантогенатов и дитиокарбаматов и их применение в процессах обогащения // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. — 2023. — Т. 13. — № 2. — С. 160–171.
10. **Matveeva T. N., Getman V. B., and Karkeshkina A. Yu.** Flotation and adsorption capacities of dithiopyrilmethane in gold recovery from rebellious arsenical gold ore, *J. Min. Sci.*, 2020, Vol. 56, No. 4. — P. 648–653.
11. **Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Ланцова Л. Б., Гладышева О. И.** К вопросу о механизме взаимодействия реагентов морфолиндитиокарбамата и цианэтилдиэтилдитиокарбамата с низкоразмерным золотом на поверхности сульфидных минералов при флотации труднообогатимых золотосодержащих руд // ФТПРПИ. — 2022. — № 4. — С. 98–107.

12. **Матвеева Т. Н., Минаев В. А., Громова Н. К.** Исследование характера закрепления комплексообразующих реагентов на поверхности рудных минералов методами оптической, сканирующей электронной и лазерной микроскопии // ФТПРПИ. — 2023. — № 4. — С. 168–175.
13. **Бырько В. М.** Дитиокарбаматы. — М.: Наука, 1984. — 343 с.
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. **Марфицин А. В.** Экономический эффект применения реагентов Flotent для горной промышленности // *Золото и технологии*. — 2020. — № 4 (50). — С. 102–105.
16. **Чантурия В. А., Вигдергауз В. Е.** Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. — М.: Руда и металлы, 2008. — 272 с.

Поступила в редакцию 22/IV 2025

После доработки 15/VI 2025

Принята к публикации 16/V 2025