

УДК 622.765.6

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ
НА ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДАХ В УСЛОВИЯХ ФЛОТАЦИИ**

Т. Н. Матвеева, Н. К. Громова, Е. В. Копорулина

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

Представлены результаты исследования адсорбции реагентов, полученных из растительного сырья, на поверхности золотосодержащих пирита и арсенопирита с применением методов УФ-спектроскопии, аналитической сканирующей электронной, лазерной и атомно-силовой микроскопии. Установлено, что компоненты экстрактов коры дуба и листьев зонтичных растений избирательно адсорбируются на поверхности сульфидных минералов, обеспечивая селективность флотации пирита и арсенопирита при обогащении золотосодержащих сульфидных руд.

Золотосодержащие руды, пирит, арсенопирит, растительные экстракты, адсорбция

В последние годы в России и за рубежом проводится широкий комплекс исследований по созданию и эффективному использованию синтетических флотационных реагентов направленного действия, при этом реагентам растительного происхождения не уделяется достаточного внимания. За рубежом растительные реагенты (крахмал, декстрин, квебрахо и др.) используются при флотации некоторых видов сульфидных и малосульфидных руд для депрессии окисленных минералов пустой породы. Таннин и дубильные экстракты применяют в качестве депрессоров кальцита и доломита при флотации шеелита и флюорита [1]. Органические полимеры, такие как гуар и карбоксиметилцеллюлоза, в состав которых также входят фенольные группы с большим количеством ОН-групп, применяются при флотации Pt-содержащих руд для депрессии тальксоодержащих минералов пустой породы [2, 3].

Широкому распространению этих реагентов мешает недостаточная изученность их состава и физико-химических свойств. Основным недостатком дубильных веществ, применяемых в качестве депрессоров, например таннина при флотации сульфидов, считается их неселективность [4]. Однако в литературе имеются сведения о возможности разделения некоторых пар сульфидных минералов, в частности халькопирита и галенита, при флотации в содовой среде [5]. В зависимости от условий флотации, концентрации и щелочности среды кислородсодержащие органические гидрофильные коллоиды могут оказывать различное модифицирующее действие на флотируемость минералов, что позволяет рассматривать их как перспективные реагенты для селективной флотации сульфидов [6].

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы" (проект RFMEFI60414X0043).

В ИПКОН РАН проведены исследования растительных реагентов — химически чистого таннина и таннинсодержащего экстракта коры дуба (реагента ЭКД) с целью использования в селективной флотации минералов, содержащих благородные металлы. Установлено, что, изменяя pH и концентрацию реагента ЭКД, порядок введения депрессора и собирателя, можно добиться разделения некоторых сульфидов, в частности пирита и арсенопирита, с получением золотосодержащего пиритного концентрата с содержанием мышьяка менее 2 % [7]. Замена силиката натрия на таннин позволила повысить качество Cu-Ni-Pt концентрата при флотации малосульфидной медно-никелевой руды [8]. Изучение механизма действия таннина и экстракта ЭКД показало, что реагенты адсорбируются на поверхности пирротина и арсенопирита с образованием прочных комплексных соединений с железом (III) при концентрациях ниже концентрации мицеллообразования, адсорбция происходит без вытеснения ксантогената, а предварительная адсорбция ксантогената не препятствует закреплению таннина на поверхности минерала.

Актуальность применения новых растительных реагентов и экстрактов в качестве модификаторов флотации минералов благородных металлов состоит в возможности замены высокотоксичных химических соединений экологически безопасными веществами растительного происхождения.

Цель работы — изучение адсорбции реагентов растительного происхождения — таннина, экстрактов коры дуба и листьев зонтичных растений на поверхности золотосодержащих пирита и арсенопирита с применением методов УФ-спектроскопии, аналитической сканирующей электронной, 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 экстракты коры дуба (ЭКД) и листьев зонтичных растений (БО)*. Методика получения экстракта ЭКД дает продукт, содержащий около 13 % экстрактивных веществ, наличие дубильных веществ в которых составляет 47 %. УФ-спектр экстракта имеет характерный максимум поглощения при 275 нм [6, 9].

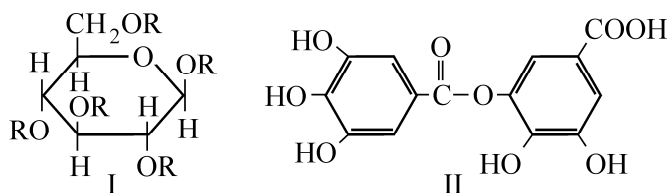
Для определения концентрации основного компонента — таннина в экстрактах ЭКД применена фотометрическая методика анализа. В основу предлагаемой методики положен анализ на содержание таннина в присутствии реактива Фолина и углекислого натрия [10]. Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют на фотоколориметре при длине волны 660 нм в кювете $L = 30$ мм.

Таннины — это группа фенольных соединений растительного происхождения с молекулярной массой 500–3000, содержащих большое количество групп ОН и обладающих дубильными свойствами [11, 12]. Таннины содержатся в коре, древесине, листьях и (или) плодах многих растений, в том числе дуба, ели, лиственницы, сумаха, квебрахо и др. Выделяют таннины из коры в виде водных и водно-спиртовых экстрактов, содержащих от 10 до 40 % таннинов по массе. Таннин не растворяется в безводном эфире, жирных и эфирных маслах, бензине, хлороформе.

Гидролизуемые таннины (I) — сложные эфиры галловой кислоты или родственных ей дигалловой и тригалловой кислот с многоатомным спиртом (например, глюкозой). Таннин такого строения легко гидролизуется кислотами и основаниями с образованием углеводов и фенол-

*Экстракты получены по авторской методике и любезно предоставлены для исследований ст. науч. сотр. ИПКОН РАН, канд. техн. наук Т. А. Ивановой.

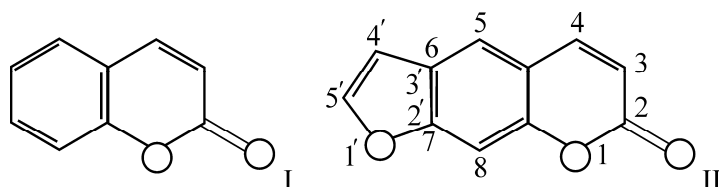
карбоновых кислот. Негидролизуемые (или конденсированные) танины (II) — производные флаванолов. Под действием кислот и оснований такие танины не гидролизуются, а образуют нерастворимые, часто окрашенные в красный цвет полимеры:



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

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

Экстракт зонтичных растений БО содержит природные кумарины (I), в том числе фурукумарины (псорален) (II):



Природные кумарины — это биологически активные соединения, относящиеся к группе фенольных соединений, обладающие широким спектром лекарственной активности: антиоксидантной, противовирусной, антиканцерогенной, антикоагулянтной. В последние годы биологически активные соединения находят применение в различных областях биотехнологии, медицины, пищевой и косметической промышленности. Изучение антиоксидантной активности кумаринов и их производных проводят путем моделирования окислительно-восстановительных реакций с применением фотолиза и радиолиза, вольтамперометрии, адсорбционной спектрофотометрии в видимой и УФ-области, жидкостной хроматографии и масс-спектрологии [13, 14]. Предполагают, что антиоксидантные свойства кумаринов определяются их способностью нейтрализовать активные формы кислорода и тормозить цепные свободно-радикальные реакции [15]. Кроме того, кумарины способны образовывать комплексные соединения с переходными металлами, в частности с ванадием и хромом [14].

В экстракте БО может содержаться растительный белок, дубильные вещества, аминокислоты, глютамин, эфирное масло, эфиры масляной и уксусной кислоты, которые накапливаются в листьях и стеблях зонтичных растений.

В качестве объектов исследования были отобраны штучные образцы пирита и арсенопирита золоторудных месторождений России — Березовского и Восток-2. Химический состав образцов приведен в таблице.

Химический состав образцов сульфидных минералов, %

Минерал	Fe	S	As	Cu	Оксиды	Прочие	Au, г/т
Пирит березовский	44.8	47.1	0.1	0.01	7.9	<0.1	10
Арсенопирит Восток-2	33.3	19.5	42.8	0.01	4.3	<0.1	7.5

Минеральный состав образцов изучен в отраженном свете на оптическом микроскопе Olympus BX 51. Образец пирита Березовского месторождения на 95–98 % представлен FeS_2 . Образец арсенопирита Восток-2 практически чистый.

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 — сканирующая зондовая атомно-силовая микроскопия (АСМ), лазерная микроскопия (СЛМ), аналитическая электронная микроскопия (АСЭМ).

На аналитическом сканирующем электронном микроскопе LEO-1420 VP изучение проводилось в высоковакуумном режиме без предварительного напыления. Аншлиф минерала помещали на специальный графитовый двухсторонний скотч, который, благодаря своей графитовой основе, осуществлял электрический контакт образца с металлическим столиком электронного микроскопа и позволял заряду беспрепятственно стекать с образца на массу.

Анализ экстрактов выполнен методом УФ-спектрофотометрии на спектрофотометре SHIMADZU-1800.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В УФ-спектре водного экстракта ЭКД присутствуют характеристические максимумы поглощения при 200 и 275 нм (рис. 1а), в спектре химически чистого таннина — пики поглощения при 212 и 275 нм (рис. 1б). Совпадение пиков при 275 нм свидетельствует о присутствии таннина, а сдвиг пика при 212 нм в область 200 нм может быть связан с присутствием других растительных компонентов, перешедших в экстракт при его получении.

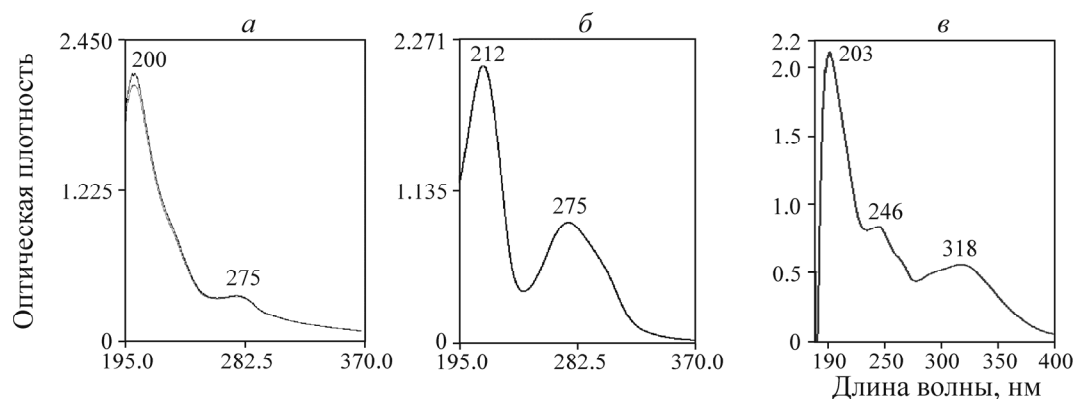


Рис. 1. УФ-спектры водного экстракта ЭКД (а), раствора таннина (б) и водно-спиртового экстракта БО (в)

В УФ-спектрах водно-спиртового экстракта БО (рис. 1в) обнаружены характерные пики поглощения при 203, 246 и 318 нм. Наличие пика при 203 нм свидетельствует о присутствии в экстракте БО веществ, идентичных таннину и присутствующих в спектре ЭКД. Пик поглощения при 318 нм наиболее близок к пику поглощения кумарина [15–17]. Сдвиг пиков при 203 и 318 нм в УФ-спектре экстракта БО относительно пиков поглощения растворов чистого таннина и кумарина, а также наличие пика при 246 нм обусловлено наличием в экстракте других компонентов (аминокислот, эфирных масел и пр.), содержащихся в растительном сырье.

Для оценки адсорбции растительных экстрактов на поверхности сульфидных минералов и изменения их локальных морфологических свойств под действием растительных экстрактов выполнен анализ поверхности полированных аншлифов пирита и арсенопирита до и после контакта с реагентами методами сканирующей зондовой атомно-силовой микроскопии, аналитической электронной и лазерной микроскопии.

При использовании сканирующей зондовой атомно-силовой микроскопии применена полуконтактная методика сканирования, позволяющая одновременно получать три типа изображений: трехмерное для рельефа поверхности и два двумерных для изменения фазового контраста и потенциала поверхности.

На рис. 2 и 3 приведены изображения рельефа поверхности и распределения фаз на поверхности пирита и арсенопирита (участки 2.5×2.5 и 5×5 мкм) после контакта с раствором таннина и БО, полученные на сканирующем атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima.

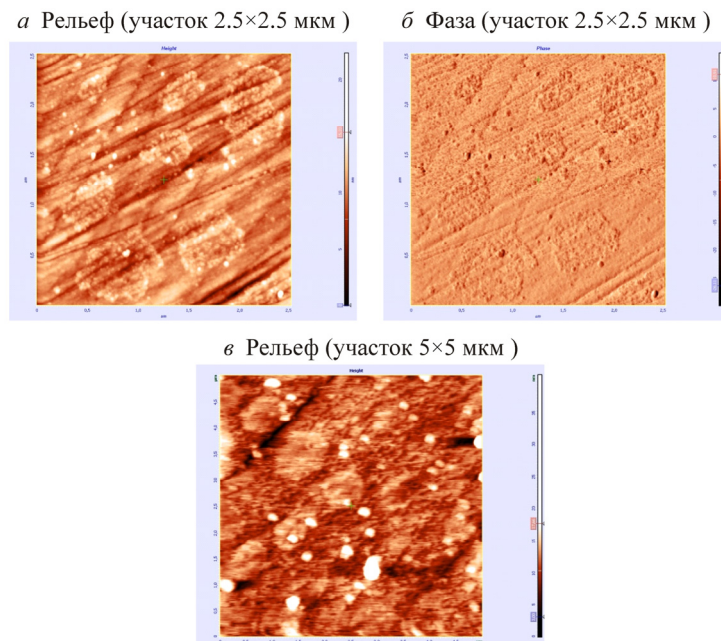


Рис. 2. Рельеф поверхности (а, в) и распределение фаз (б) на поверхности полированного аншлифа пирита после контакта с раствором таннина (а, б) и БО (в)

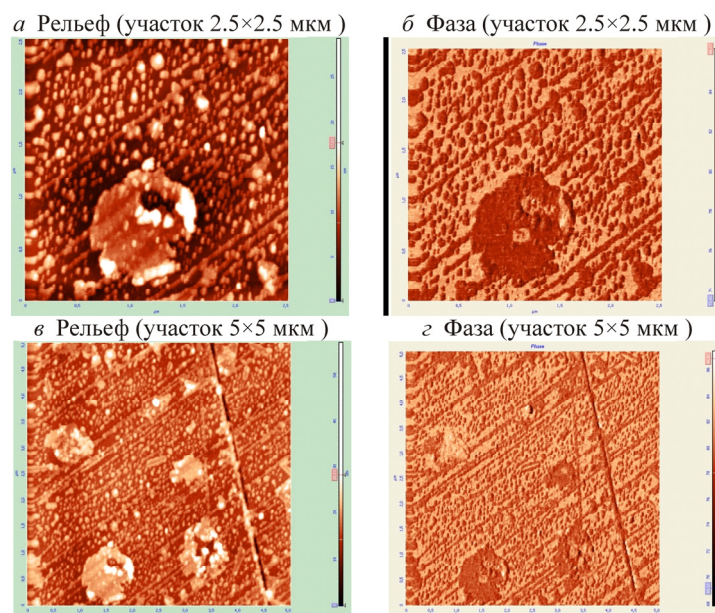


Рис. 3. Рельеф поверхности (а, в) и распределение фаз (б, г) на поверхности полированного аншлифа арсенопирита после контакта с растительным экстрактом БО

Методами сканирующей атомно-силовой, лазерной и электронной микроскопии получены данные о характере адсорбции таннина и БО на поверхности полированного аншлифа пирита Березовского месторождения (рис. 2) и арсенопирита (рис. 3).

В результате контакта сульфидов с раствором реагента на поверхности минералов установлено появление вновь образованной фазы реагента, характеризующейся отличной от сульфидной фазы морфологией и дискретным неравномерным распределением. На изображениях, полученных на сканирующем атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima, позволяющем изучать топографию поверхности с разрешением от десятков ангстрем вплоть до атомарного, виден измененный под действием реагента рельеф поверхности минерала и адсорбированные на поверхности минерала фазы реагента.

Анализ полученных изображений показывает, что интенсивность адсорбции экстракта БО на арсенопирите выше, чем на пирите, новообразования имеют более четкие очертания и количественно преобладают на измененной в результате адсорбции поверхности арсенопирита.

Для более детальных исследований механизмов и особенностей взаимодействия реагентов с поверхностью сульфидных минералов привлекается высокоразрешающая сканирующая лазерная микроскопия.

Так, 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 топографии образцов происходит путем получения трехмерных координат точек на изучаемой поверхности методом сканирования образца фиолетовым лазером. Точность измерения по вертикали достигает 1 нм.

На изображениях различных участков полированного аншлифа березовского пирита после взаимодействия с реагентом БО, полученных на лазерном микроскопе KEYENCE VK-9700, обнаружены дискретно закрепившиеся новообразования диаметром от 0.5 до 40 мкм (рис. 4а, б). Бесконтактное измерение неровности поверхности, выполненное на сканирующем микроскопе, позволило оценить размеры отдельных новообразований, в том числе высоту слоя соединения, закрепившегося на поверхности, которая составила $h = 0.3 - 1.2$ мкм.

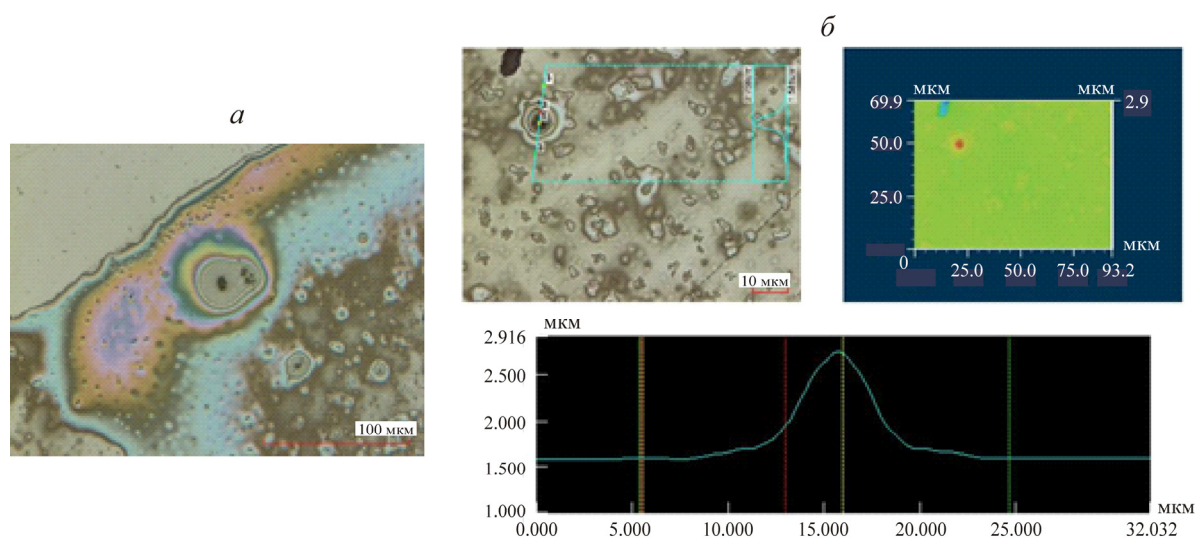


Рис. 4. Изображение (а) и данные бесконтактного измерения неровности поверхности (б) полированного аншлифа березовского пирита после обработки растительным экстрактом БО. Метка 100 (а) и 10 мкм (б)

На изображении участков поверхности полированного аншлифа арсенопирита месторождения Восток-2 (рис. 5) после обработки растительным экстрактом БО, полученном на лазерном микроскопе KEYENCE VK-9700, видны новообразования реагента, которые сохраняются на минерале после его отмывки водой, что свидетельствует о прочности закрепления БО на арсенопирите. Высота слоя реагента на поверхности после отмывки водой составила $h = 0.06 - 0.17$ мкм.

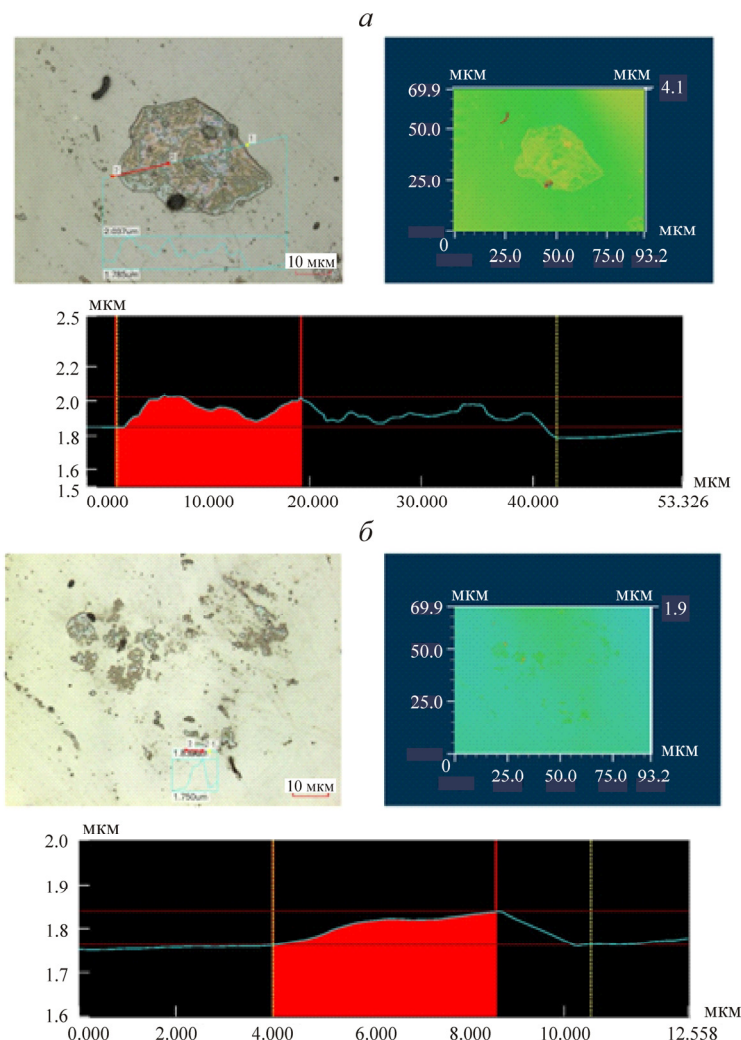


Рис. 5. Изображение участков (а и б) и данные бесконтактного измерения неровности поверхности полированного аншлифа арсенопирита после обработки растительным экстрактом БО. Метка 10 мкм

Результаты исследования адсорбции реагентов методами лазерной и силовой микроскопии дополнены также результатами анализа изображений, полученных на растровом электронном микроскопе LEO-1420 VP + INCA-350, который позволяет анализировать полированные поверхности минералов в широком диапазоне увеличений и разрешений на микро- и наноуровне и оценивать однородности распределения реагентов по поверхностям минеральных зерен и локализацию участков их преимущественной концентрации.

В приборе реализуются все необходимые предпосылки для проведения как качественного, так и количественного анализа элементного состава образца. Качественный элементный анализ состава образцов осуществлялся на установленном в микроскопе рентгеновском энергодисперсионном спектрометре INCA-350 (Oxford Instruments, Великобритания). Проведение анализа

возможно как в точке размером 2–5 мкм, так и по произвольно задаваемой площади. Диапазон регистрируемых элементов: Be_4-U_{92} . В условиях съемки неполированных образцов реально определять наличие элементов начиная с C_7 .

На рис. 6 приведено изображение одного из характерных участков поверхности аншлифа пирита Березовского месторождения, полученного на электронном микроскопе LEO-1420 VP, а также рентгеновский энергодисперсионный спектр соединения, появившегося после контакта минерала с растительным экстрактом БО и неизмененного в результате последующей отмыжки водой.

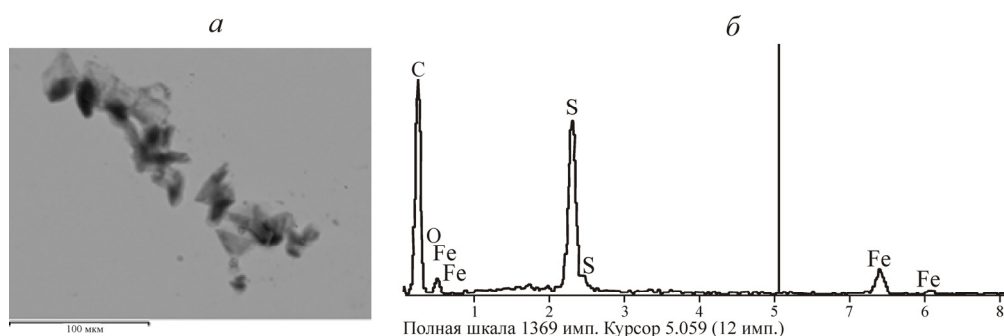


Рис. 6. Микрофотография (а) и рентгеновский спектр (б) полированного аншлифа березовского пирита после обработки растительным экстрактом БО. Метка 100 мкм

Характерный вид темных пятен свидетельствует об адсорбции БО на пирите, при этом на достаточную прочность закрепления реагента на поверхности указывает факт сохранения адсорбированного реагента после отмыжки аншлифа водой. В рентгеновском спектре кроме полос Fe и S обнаруживаются полосы C и O, относящиеся к структуре реагента. Следует отметить, что на зачищенных и полированных исходных образцах как пирита, так и арсенопирита подобные образования отсутствуют.

На микрофотографии полированного аншлифа арсенопирита (рис. 7а) после обработки растительным экстрактом БО, полученной на электронном микроскопе, и последующей отмыжки водой также сохраняются пятна реагента, однако интенсивность окраски (светло-серая) свидетельствует о меньшей толщине пленки и частичной десорбции экстракта БО в водную фазу. Тем не менее в рентгеновских спектрах видны полосы углерода и кислорода, относящиеся к адсорбированному реагенту (рис. 7б).

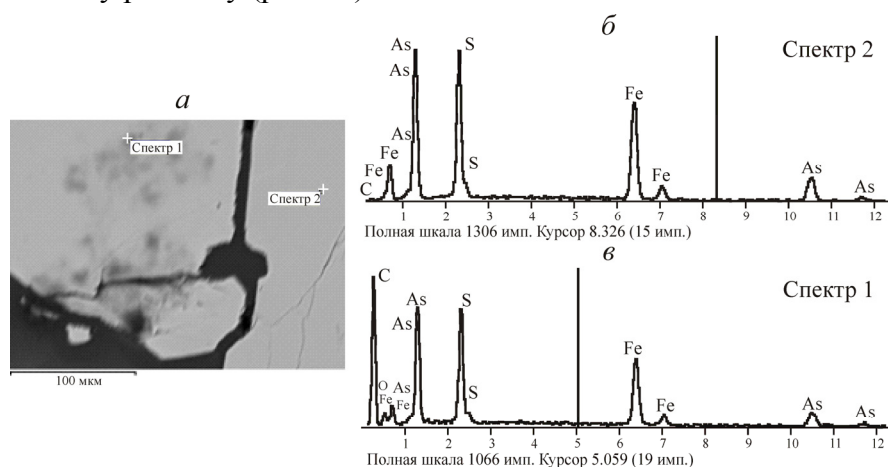


Рис. 7. Микрофотография полированного аншлифа арсенопирита (а) после обработки растительным экстрактом БО и рентгеновские спектры исходного арсенопирита (б) и после обработки реагентом (в). Метка 100 мкм

На микрофотографии полированного аншлифа арсенопирита после обработки таннином также видны пятна реагента (рис. 8) и в спектре присутствуют характерные пики поглощения, что свидетельствует об адсорбции таннина на арсенопирите.

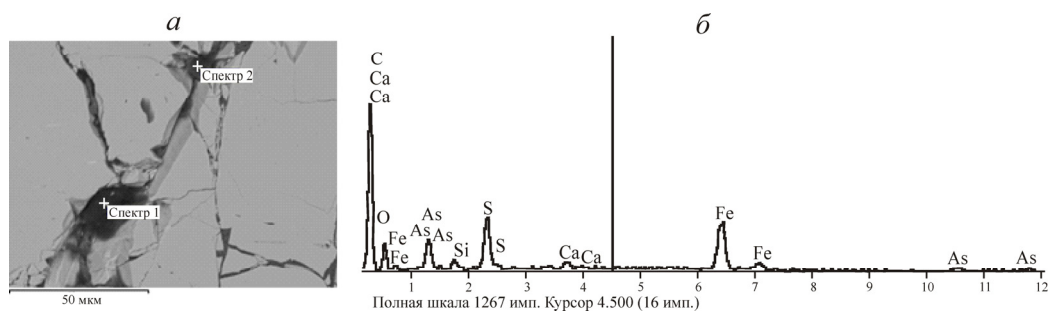


Рис. 8. Микрофотография (а) и рентгеновский спектр (б) полированного аншлифа арсенопирита после обработки раствором таннина. Метка 50 мкм

ВЫВОДЫ

Результаты анализа растворов растительных реагентов — таннина, экстракта коры дуба (ЭКД) и листьев зонтичных растений (БО) методом УФ-спектроскопии показали наличие в них характерных пиков поглощения в области 200–318 нм. Пик поглощения при 203 нм в экстракте БО и ЭКД свидетельствует о присутствии веществ, идентичных таннину.

Пик поглощения при 318 нм в УФ-спектре БО наиболее близок к пику поглощения кумарина. Сдвиг пиков при 203 и 318 нм в УФ-спектре экстракта БО относительно пиков поглощения растворов чистого таннина и кумарина, а также наличие пика при 246 нм обусловлено присутствием в экстракте других компонентов (аминокислот, эфирных масел и пр.), содержащихся в растительном сырье.

Методами сканирующей зондовой атомно-силовой, лазерной и аналитической электронной микроскопии получены новые данные о характере адсорбции таннина и растительного экстракта БО на поверхности полированных аншлифов пирита Березовского месторождения и арсенопирита Восток-2.

На изображениях, полученных на сканирующем атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima, в результате контакта сульфидов с раствором реагента на поверхности минералов установлено появление вновь образованной фазы реагента, характеризующейся отличной от сульфидной фазы морфологией и дискретным неравномерным распределением.

Бесконтактное измерение неровности поверхности на лазерном микроскопе KEYENCE VK-9700 позволило оценить размер дискретных новообразований реагента, диаметр которых составил от 0.5 до 40 мкм, толщина (высота) 0.3–1.2 мкм. Отмывка водой не удаляет полностью реагент с поверхности минерала, а лишь снижает интенсивность и толщину покрытия поверхности реагентом до 0.06–0.17 мкм, что свидетельствует о прочности закрепления растительного реагента БО на минерале.

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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шубов Л. Я., Иванков С. И., Щеглова Н. К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья / под ред. Л. В. Кондратьевой. — М.: Недра, 1990. — Кн. 1.

2. **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.
3. **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.
4. **Хан Г. А., Габриелова Л. И., Власова Н. С.** Флотационные реагенты и их применение. — М.: Недра, 1986.
5. **Трусов П. Д.** Органические коллоиды и их использование во флотации // Зап. ЛГИ. — 1939. — Т. XII. — Вып. 3.
6. **Иванова Т. А., Чантурия Е. Л.** Применение новых комплексообразующих реагентов при флотационном разделении разновидностей пирита // ФТПРПИ. — 2007. — № 4.
7. **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.
8. **Матвеева Т. Н.** Научное обоснование высокоэффективных реагентных режимов флотационного извлечения платиносодержащих сульфидных минералов из труднообогатимых руд // ФТПРПИ. — 2011. — № 6.
9. **Матвеева Т. Н., Иванова Т. А., Громова Н. К.** Сорбционные и флотационные свойства реагентов растительного происхождения при селективной флотации сульфидных минералов, содержащих благородные металлы // Цв. металлы. — 2012. — № 12.
10. **Коренман И. М.** Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. — М.: Химия, 1970.
11. **Кретович В. Л.** Биохимия растений. — 2-е изд. — М.: Высш. шк., 1986.
12. **Гудвин Т., Мерсер Э.** Введение в биохимию растений: пер. с англ.; т. 2. — М.: Мир, 1986.
13. **Бартон С. Д., Оллис У. Д.** Общая органическая химия. Т. 9: пер. с англ. / под ред. Н. К. Кочеткова. — М.: Химия, 1985.
14. **Семенистая Е. Н.** Высокоэффективная жидкостная хроматография в исследовании физико-химических свойств кумаринов и их комплексов с переходными металлами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М., 2007.
15. **Антропова И. Г., Фенин А. А., Ревина А. А.** Радиационно-химические превращения кумаринов в органических растворителях // Химия высоких энергий. — 2007. — Т. 41. — № 2.
16. **Ganguly B. K., Bagchi P.** Studies on the ultraviolet absorption spectra of coumarins and chromones. Part I, J. Org. Chem., 1956, Vol. 21, No. 12.
17. **Kalyanmay Sen, Bagchi P.** Studies on the ultraviolet absorption spectra of coumarins and chromones. II. Hydroxy Derivatives, J. Org. Chem., 1959, Vol. 24, No. 3.

Поступила в редакцию 6/VIII 2014