

УДК 622.765; 544.722; 546.56

**ПОВЫШЕНИЕ КОМПЛЕКСНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БОРЩЕВИКА
ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ**

Т. А. Иванова, И. Г. Зимбовский, Е. В. Копорулина

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
E-mail: tivanova06@mail.ru, zumbofff@gmail.com,
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Рассмотрены варианты комплексного использования растительного сырья — измельченной зеленой массы борщевика Сосновского. Одновременное получение водного экстракта, обладающего депрессирующей способностью, и послеэкстракционного твердого остатка, являющегося сорбентом ионов золота и тонкодисперсных золотосодержащих частиц, является одним из путей снижения стоимости и экологических последствий флотационного обогащения золотосодержащих продуктов. С помощью сканирующей электронной микроскопии и УФ-спектрофотометрии исследована и установлена сорбционная активность твердого остатка борщевика по отношению к ионам Au^{3+} . Показано, что этот растительный сорбент может быть использован для доизвлечения тонкодисперсного золота из флотационной пульпы. Введение его вместо ксантогената при обогащении хвостов переработки позволило повысить эффективность извлечения тонкого золота.

Ионы золота, тонкодисперсное золото, доизвлечение, флотация, флотореагент-модификатор, растительный экстракт, биосорбент, борщевик, фурукумарины

Обогащение золотосодержащих руд, в которых золото находится в тонкодисперсном состоянии или связано с сульфидами в виде субмикроскопических частиц, остается нерешенной задачей. Проблема состоит в том, что при использовании классических схем обогащения, в частности флотации и гравитации, частицы золота, размеры которых меньше некоторого предела, теряются в процессе переработки. В работах [1–5] рассматривались такие растительные сорбенты, как химически модифицированные отходы деревообрабатывающей, пищевой промышленности и гуминовые кислоты, введение которых дополнительно к традиционному собирателю позволило повысить эффективность извлечения тонкого золота из флотационной пульпы.

Ранее установлено, что компоненты экстрактов зеленой массы сорняка — борщевика Сосновского могут избирательно адсорбироваться на поверхности сульфидных минералов, обеспечивая в избранных условиях селективность флотации [6]. В условиях мономинеральной флотации введение экологически безопасного растительного модификатора БО (водного экстракта борщевика) приводит к снижению флотуемости пирита в присутствии собирателя с сохранением высокой флотационной активности халькопирита. Новый реагент БО может быть применен в качестве модификатора пирита при селективной флотации медных минералов взамен традиционно используемой извести [6, 7]. На пробах упорных руд Наталкинского (Магаданская обл.)

и Олимпиадинского (Красноярский край) месторождений введение во флотационную пульпу реагента БО приводило к повышению извлечения тонкодисперсного золота, связанного с тонковкрапленным арсенопиритом, и улучшению качества концентрата [8].

При получении растительного модификатора БО в водный экстракт выделяются водорастворимые компоненты растения. После экстракции остается твердый остаток борщевика (ТБО), составляющий две трети исходной зеленой массы.

Учитывая актуальность поиска недорогих доступных сорбентов для извлечения и концентрирования благородных металлов, исследованы свойства ТБО, поскольку известно, что некоторые твердые растительные сорбенты обладают сорбционной емкостью по отношению к ионам тяжелых металлов и золота [9–11].

В настоящей статье обсуждаются возможные пути повышения эффективности и комплексности использования сырья — зеленой массы борщевика для целей обогащения труднообогатимых золотосодержащих руд.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сырье — листья и стебли борщевика Сосновского (*Heracleum sosnowski*), собранные в Тверской области, измельченные до крупности 3–4 мм и высушенные до постоянной массы. Модификатор БО получали с помощью водной экстракции сырья при $t < 50^\circ\text{C}$. Для качественного определения веществ на поверхности твердого послеэкстракционного остатка применяли тонкослойную хроматографию (ТСХ) на хроматографических пластинках Sorbofil (50×75 мм). Пластинку элюировали в системе растворителей этанол : гексан : хлороформ : ацетон в соотношении 2 : 2 : 4 : 2 [6]. Вещества на пластинке идентифицировали по величине R_f и окраске пятен при проявлении щелочью или с помощью УФ-облучателя (лампы Вуда ОЛДД-01). Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре UV-1700 Shimadzu в кювете толщиной 10 мм.

При изучении сорбции ионов золота на поверхности ТБО использовали водные растворы $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ (золотохлористоводородной кислоты). Исходный раствор золота (III) готовили растворением точной навески золота в царской водке с последующим выпариванием азотной кислоты и растворением в HCl по известной методике. Растворы золота заданной концентрации вводили в пробирку с притертой пробкой и перемешивали с навеской ТБО массой 0.1 г. Твердую фазу отделяли на фильтре и высушивали на воздухе. Для исследования сорбции тонкодисперсного золота на сорбенте ТБО брали минеральные фракции пирита крупностью $(-0.04 + 0.02)$ мм и $(-0.02 + 0.01)$ мм, предварительно выделенные седиментационным методом. На частицы пирита методом восстановительной адсорбции из раствора $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ искусственно наносили золото [12]. Золотосодержащий пирит применяли в сорбционных и флотационных опытах, добавляя его к материалу пиритсодержащих хвостов обогащения руды Гайского месторождения (Оренбургская обл.) в соотношении 1 : 24. Морфологию и элементный состав поверхности новообразований Au изучали на аналитическом растровом электронном микроскопе (РЭМ) LEO 1420VP, оснащенном рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором INCA 350. Флотацию проводили во флотомашине с объемом камеры 1 л при отношении Т : Ж = 1 : 20. В опытах использовали собиратели бутиловый ксантогенат калия (БКК), 1,2-ди(1,3,5-дифтазин-5ил) этан (ЭТХ) и вспениватель МИБК.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение сорбционных свойств ТБО по отношению к ионам золота

Природные вещества, обладающие сорбционными свойствами, довольно распространены и недороги. Однако их практическое применение ограничивает невысокая сорбционная емкость. По этой причине природные сорбенты модифицируют, обрабатывая различными активными веществами, что приводит к повышению их сорбционных характеристик по отношению к ионам металлов за счет увеличения количества активных функциональных групп на поверхности сорбентов [6].

В твердом остатке борщевика, состоящем в основном из лигнина и целлюлозы, после водной экстракции должны оставаться водонерастворимые экстрактивные вещества, среди которых, по всей видимости, преобладают фурукумарины и каротин [13].

Для обнаружения и идентификации упомянутых соединений применялась тонкослойная хроматография (ТСХ) в сочетании с флуоресцентным анализом и УФ-спектрофотометрией. Под воздействием ультрафиолетового излучения на влажной темно-зеленой поверхности сорбента и на пятнах, принадлежащих фурукумаринам, на хроматографической пластинке проявлялась характерная красная люминесценция (рис. 1). На УФ-спектре спиртового смыва с ТБО обнаружен четкий максимум при 459 нм, принадлежащий псоралену — соединению класса фурукумаринов, и максимум при 459 нм, свойственный каротину [6].

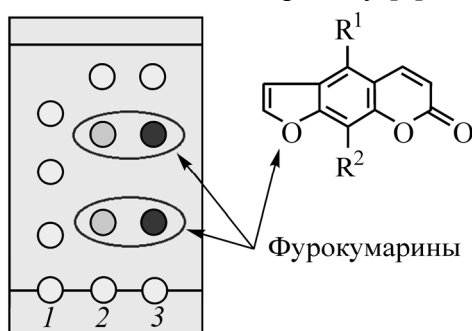


Рис. 1. Обнаружение фурукумаринов на хроматографической пластинке: 1 — в многокомпонентном водном экстракте борщевика (флотационном модификаторе БО); 2, 3 — на поверхности послеэкстракционного остатка (спиртовый смыв с ТБО). Проявление в присутствии NaOH (2) и в УФ-свете (3)

Присутствие на поверхности частиц сорбента ТБО этих химически активных циклических соединений с заместителями, обладающими комплексообразующей активностью по отношению к переходным металлам, должно выгодно отличать ТБО от других растительных сорбентов, нуждающихся в дополнительном модифицировании.

Сравнение сорбционных свойств твердых остатков борщевика, полученных в ходе водной и спиртовой экстракции, показало, что в процессе адсорбции Au важную роль играют фурукумарины. Оба сорбента перемешивали с водным раствором золотохлористоводородной кислоты (258 мг/л, pH 3, Т:Ж = 1:25). После отделения и сушки сорбенты исследовали с помощью аналитического электронного микроскопа. На поверхности ТБО (остатка после водной экстракции) выявлены многочисленные яркие частички восстановленного элементного Au⁰ размером менее 1 мкм (рис. 2). На поверхности остатка, полученного в ходе спиртовой экстракции и не содержащего фурукумарины, новообразований элементного золота не обнаружено.

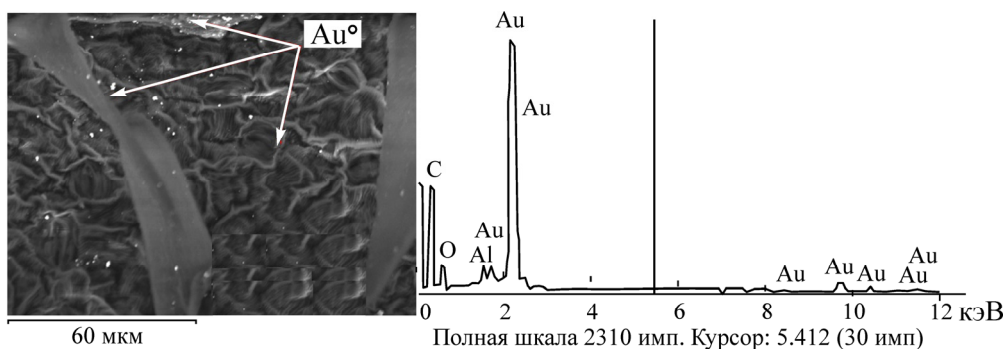


Рис. 2. Восстановительная адсорбция золота из раствора $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ на послеэкстракционном остатке зеленой массы борщевика ТБО и рентгеновский спектр новообразования Au^0 (РЭМ метка 60 мкм)

Известно, что фурукумарины обладают восстановительными свойствами [13]. Следовательно, восстановительная адсорбция золота на поверхности ТБО происходит благодаря их присутствию.

Далее исследовано изменение концентрации ионного золота в растворах в процессе сорбции на ТБО. Сорбцию проводили в статических условиях в нейтральной и кислой среде (рН 3). Для этого сорбент перемешивали с растворами $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ (8–40 мг/л) в течение 60–240 мин при соотношении массы сорбента и раствора 1 : 250. Остаточную концентрацию Au в фильтрате определяли фотометрическим методом. Снижение оптической плотности растворов в области максимума при 312.5 нм (рис. 3) свидетельствовало о закреплении золота на поверхности сорбента. Важно отметить, что из растворов с содержанием золота ниже 26 мг/л оно полностью сорбировалось на ТБО за 60 мин, а из раствора с концентрацией 37.8 мг/л — через 240 мин (рис. 4). При проведении сорбции Au на ТБО не наблюдалось образование коллоидных частиц золота в растворе, которое, как известно, сопровождается появлением розовой или фиолетовой окраски и возникновением максимумов в видимой области спектра в диапазоне 400–600 нм [12].

Результаты сканирующей электронной микроскопии поверхности частиц и УФ-спектрофотометрии фильтратов являются объективным подтверждением возможности сорбции ионного золота из растворов на послеэкстракционном твердом остатке борщевика.

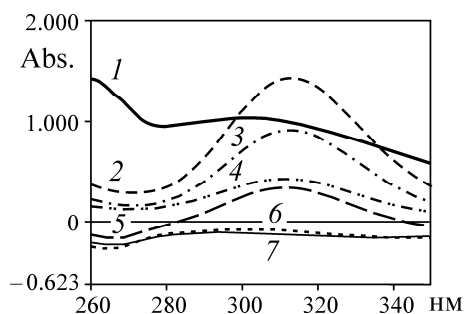


Рис. 3. УФ-спектры: 2–4 — исходных растворов $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ 3.44, 2.45 и 0.86 мг/100 мл соответственно; 5–7 — фильтратов после сорбции Au на ТБО (60 мин); 1 — фон (фильтрат 0.1 г ТБО в 25 мл воды)

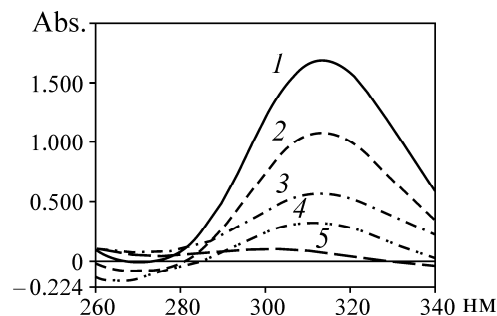


Рис. 4. УФ-спектры: 1 — исходного раствора $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ 3.78 мг/100 мл; 2–5 — фильтратов после перемешивания с ТБО в течение 10, 20, 80 мин и 4 ч соответственно

Изучение возможности использования ТБО в качестве сорбента для доизвлечения тонкодисперсного золота из золотосодержащих продуктов

Введение растительных сорбентов золота в пульпу дополнительно к традиционным флотореагентам при обогащении руд с трудноизвлекаемым тонкодисперсным золотом и золотосодержащими минеральными частицами позволяло, по данным [1–3], повысить эффективность извлечения тонкого золота. Однако большинство биосорбентов, предложенных для практического применения, малодоступны или нуждаются в химическом модифицировании. В связи с этим твердый остаток ТБО, образующийся при получении флотационного модификатора БО, заслуживает дополнительного исследования вследствие присутствия в нем фурукумаринов, обладающих не только восстановительными, но и комплексообразующими свойствами по отношению к золоту.

Для проведения экспериментов предварительно выделяли мономинеральные фракции пирита Гайского месторождения крупностью $-0.04 + 0.02$ и $-0.02 + 0.01$ мм. На тонкие частицы пирита методом восстановительной адсорбции из раствора $\text{H[AuCl}_4\text{]}$ искусственно наносили золото по разработанной ранее методике [12]. Полученная мономинеральная фракция $-0.02 + 0.01$ мм, содержащая 950 г/т Au, по данным аналитической растровой электронной микроскопии, имела новообразования золота размером 300–500 нм (рис. 5).

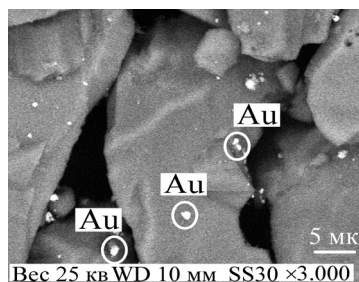


Рис. 5. РЭМ-изображение частицы пирита с искусственно нанесенным золотом. Метка — 5 мкм

Золотосодержащий пирит кондиционировали в водном растворе (рН 6) с сорбентом ТБО при соотношении $\text{ТБО}:\text{FeS}_2\text{Au} = 1:1$ и $\text{Т}:\text{Ж} = 1:80$. После перемешивания в течение 40 мин сорбент отделяли на сите (0.1 мм) и сушили на воздухе. С помощью электронной микроскопии удалось показать, что на поверхности растительного сорбента закрепились частицы золота (рис. 6а). На микрофотографии (рис. 6б) представлен участок поверхности сорбента с частицей пирита, на которой видны новообразования золота. Рентгеновские спектры частиц подтвердили адсорбцию золотых и золотосодержащих частиц на сорбенте (рис. 6в).

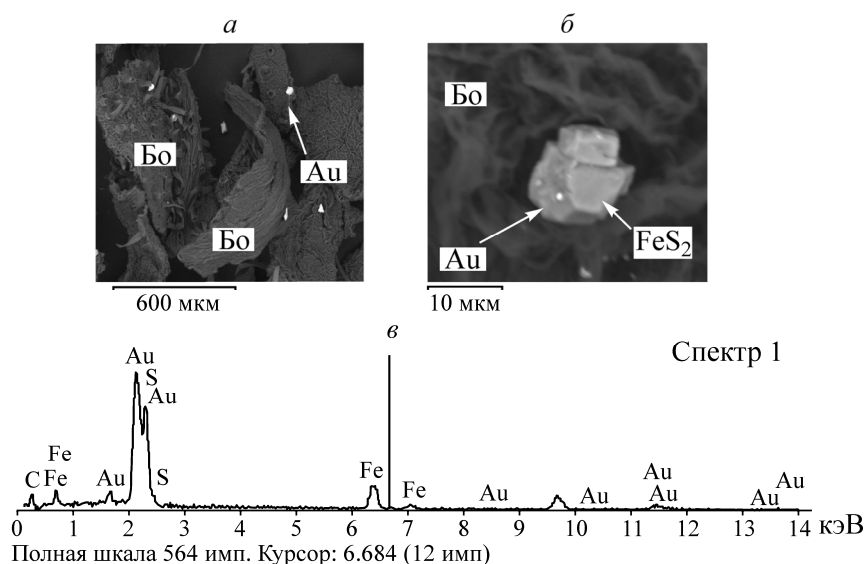


Рис. 6. Микрофотографии фрагментов сорбента ТБО после кондиционирования с золотосодержащим пиритом ($-0.02 + 0.01$ мм) (а, б); рентгеновский спектр частицы золота на пирите (в). РЭМ LEO 1420VP

Для исследования действия сорбента ТБО при флотации рудных объектов использовали золотосодержащие хвосты флотации Гайской обогатительной фабрики с содержанием природного тонковкрапленного золота менее 0.8 г/т. Чтобы обеспечить возможность экспериментального изучения свойств нового растительного сорбента, предназначенного для извлечения золота, к материалу хвостов добавляли пирит с искусственно нанесенным золотом. Перед флотацией осуществляли доизмельчение материала в присутствии комплексобразующего собирателя 1,2-ди(1,3,5-дитиазин-5ил) этана (ЭТХ) и инициатора комплексобразования NaCl. В пульпу вводили сорбент ТБО и кондиционировали ее 60 мин для закрепления на поверхности сорбента золотосодержащих частиц. Затем добавляли вспениватель (25 г/т) и проводили флотацию. Пенный продукт флотации хвостов, обогащенный частицами сорбента с золотом, анализировали на содержание золота. Введение в пульпу сорбента ТБО при массовом соотно-

шении (1–3): 50 вместо традиционного собирателя БКК (20 г/т) позволило повысить содержание золота на 3–8 г/т и извлечение золота в пенный продукт флотации на 7–10 % по сравнению с результатами, полученными в присутствии БКК.

Флотационные опыты, проведенные на золотосодержащих хвостах флотации в присутствии собирателя, вспенивателя и твердого сорбента ТБО, показали возможность применения нового растительного сорбента для доизвлечения тонких золотосодержащих частиц.

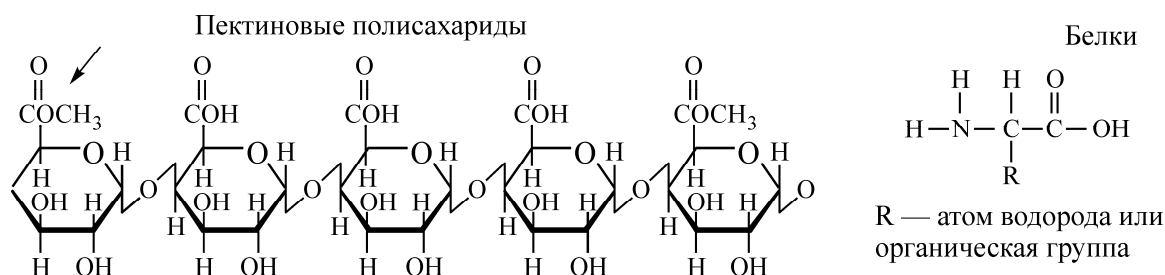
Перспективы комплексного использования зеленой массы борщевика Сосновского при обогащении золотосодержащего сырья

Распространенность в различных районах нашей страны богатой зеленой массой сорняка позволяет рассматривать борщевик Сосновского в качестве потенциально доступного сырья для получения флотореагентов и сорбентов ценных компонентов из руд. Борщевик содержит значительное количество полисахаридов, белков, аминокислот и фурукумаринов, в меньших количествах присутствует каротин, дубильные вещества, сахара, эфирные масла и другие растительные компоненты.

Получение коллективных экстрактов растений без выделения отдельных компонентов — достаточно простой процесс, который не требует сложного оборудования и может быть легко налажен на обогатительной фабрике. В зависимости от избранного экстрагента те или иные группы поверхностно активных компонентов перераспределяются между экстрактом и твердым послеэкстракционным остатком, предопределяя их полезные свойства. Так, водный экстракт борщевика — флотационный модификатор БО; твердый остаток после водной экстракции — сорбент ТБО для тонких золотосодержащих частиц и для ионов золота; органический экстракт борщевика — флотационный собиратель для сульфидов и золота.

Проведенные исследования свойств органического экстракта из зеленой массы борщевика, содержащего преимущественно фурукумарины и каротин [6], показали сорбционную и флотационную активность этого реагента по отношению к нескольким сульфидным минералам и золотосодержащим пириту, халькопириту и арсенопириту.

Согласно [6], водный экстракт борщевика может содержать до 40 % пектиновых полисахаридов и до 50 % растительных белков, которые помимо гидроксильных групп, придающих экстракту свойства модификатора, гидрофилизующего минеральные частицы, содержат и другие функциональные группы, способные замещаться на катионы:



Указанные флотореагенты и сорбенты могут быть получены из зеленой массы борщевика непосредственно на обогатительном предприятии.

ВЫВОДЫ

Установлено, что твердый остаток после водной экстракции борщевика (ТБО) обладает восстановительными свойствами и может применяться для сорбционного концентрирования ионов золота из растворов. Кроме того, он является сорбентом для тонкодисперсного золота и ультратонких золотосодержащих минеральных частиц и может быть использован для доизвлечения золота из флотационной пульпы.

Предложены варианты комплексного использования растительного сырья — измельченной зеленой массы борщевика. Одновременное получение водного экстракта, обладающего депрессирующей способностью по отношению к пириту, и послеэкстракционного твердого остатка, являющегося сорбентом ионов золота и тонкодисперсных золотосодержащих частиц, — один из путей снижения стоимости и экологических последствий флотационного обогащения золотосодержащих продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Ulberg Z. R., Vachenko A. A.** Biocolloidal chemistry, bioflotation extraction of nano- and colloidal gold from solutions and mineral dispersions, *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, 2008, Vol. 6, No. 2. — P. 331–351.
2. **Пат. 2340689 РФ, МПК C22B 11/00.** Способ извлечения золота из иловых техногенных отложений / В. С. Литвинцев, Г. П. Пономарчук, Т. С. Банщикова, Л. Н. Шокина. — № 2007121108/02; заявл. 05.06.2007; опубл. 10.12.2008, Бюл. № 34. — 5 с.
3. **Сидякина Г. Г., Носальская Т. В., Смирнова О. М., Горохова В. К., Серга Ю. В.** Экологически чистая биотехнология обогащения золотосодержащих руд и техногенных отходов // Сотрудничество для решения проблемы отходов: 6-я Междунар. конф. 8–9 апреля 2009 г., Крымский Геологический институт. — Харьков, 2009, <http://www.waste.com.ua>.
4. **Пат. 2426596 РФ, МПК ВОЗД1/00.** Способ флотационного извлечения золота при обогащении золотосодержащих глинистых песков / Т. Н. Александрова, И. Ю. Рассказов, Н. М. Литвинова, Р. В. Богомяков. — № 2010105472/03; заявл. 15.02.2010; опубл. 20.08.2011, Бюл. № 23. — 5 с.
5. **Reyes-Bozo L., Godoy-Faúndez A., Higuera P.** Greening Chilean mining processes through industrial ecology strategies, *Journal of Cleaner Production*, 2014, Vol. 84, No. 1. — P. 671–679.
6. **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.
7. **Пат. 2588271 РФ.** Способ флотационного разделения сульфидных минералов с использованием растительного модификатора / Т. А. Иванова, Т. Н. Матвеева, В. А. Чантурия, Е. Н. Иванова, Н. К. Громова, И. Г. Зимбовский, Л. Б. Ланцова // Опубл. в БИ. — 2016. — № 18.
8. **Матвеева Т. Н., Иванова Т. А., Громова Н. К., Ланцова Л. Б.** Механизм действия растительных экстрактов при флотации упорных золотосодержащих руд // Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении минерального сырья: материалы Междунар. конф. (Плаксинские чтения-2016). — СПб., 2016 — С. 85–88.
9. **Лосев В. Н., Буйко О. В., Величко Б. А.** Сорбционное концентрирование и сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота и палладия с использованием фитосорбента // Журн. СФУ. Сер. Химия. — 2010. — Т. 3. — № 4. — С. 355–361.
10. **Радомская В. И., Павлова Л. М., Носкова Л. П. и др.** Сорбционные свойства торфа и гуминовых кислот по отношению к благородным металлам // Химия растительного сырья. — 2014. — № 3. — С. 279–288.
11. **Осокин В. М., Сомин В. А.** Исследования по получению новых сорбентов из растительного сырья для очистки воды // Ползуновский вестн. — 2013. — № 1. — С. 280–282.
12. **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. — С. 127–137.
13. **Орлин Н. А.** Об извлечении кумаринов из борщевика // Успехи современного естествознания. — 2010. — № 3. — С. 13–14.

Поступила в редакцию 1/XII 2016