

**А.А. Лавриненко, Л.М. Саркисова, Н.И. Глухова,
Э.А. Шрадер, С.А. Мошонкин**

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ СОБИРАТЕЛЕЙ ПРИ ФЛОТАЦИИ БЕДНОГО МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПЛАТИНОМЕТАЛЬНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Приведены результаты исследований флотуемости забалансовой медно-никелевой руды, содержащей металлы платиновой группы, с применением композиции сульфидрильных фосфорсодержащих собирателей компании Cytec и бутилового ксантогената. Установлено повышение извлечения ценных компонентов при флотации сочетанием собирателей. Определено оптимальное их соотношение. Показано влияние исследуемых реагентов на электродный потенциал и гидрофобность поверхности пирротина, пентландита и платиновой черни. Определена адсорбция диизобутилдитиофосфината и бутилового ксантогената на пирротине.

Ключевые слова: медно-никелевая руда, пирротин, пентландит, платиновая чернь, сульфидрильные собиратели, диизобутилдитиофосфинат натрия, флотация, электродный потенциал, гидрофобность поверхности.

Бедное медно-никелевое платино-метальное минеральное сырье может являться перспективным источником для получения элементов платиновой группы (ЭПГ), никеля, меди. К таким ресурсам можно отнести забалансовые руды и различные рудопроявления на территории Мончегорского района, запасы которых взяты на учет как прогнозные ресурсы ЭПГ. Особенности такого сырья заключаются в низком содержании ЭПГ, а также в том, что значительная часть никеля и ЭПГ связана с преобладающим минералом – пирротинном, что приводит к невозможности селективного разделения без потерь.

Объектом исследования является забалансовая медно-никелевая руда

отработанного месторождения Нью II. По данным рентгенофлуоресцентного¹ и химического анализов руда имеет следующий химический состав: Au – 0,04 г/т; Pd – 1,48 г/т; Pt – 0,21 г/т; Ni – 1,8–2,3%; Cu – 0,26%; Fe – 29,0–31,5%; Zn – 0,01%; S – 18–25%; SiO₂ – 25%; MgO – 8,73%; Al₂O₃ – 6,40%; CaO – 2,78%; Na₂O – 0,52%; Co – 0,1%. Минералогический² и рентгенофазовый³ анализы показали, что основным рудным минералом является пирротин, составляющий 41,6% пробы. Существенно меньше содержится пентландита – 4,9% и халькопирита – 0,77%. Окисные фазы – магнетит и гематит находятся в тонком срастании с сульфидами и нерудными минералами. Нерудная составляющая руды

¹ Выполнен Н.Г. Новиковой на приборе Termo Tecno фирмы ARL Advant'X в Центре изучения природного вещества ИПКОН РАН.

² Проводилось в НИТУ «МИСиС» под руководством А.Р. Макавешкаса.

³ Выполнен А. Подгаецким в Центре изучения природного вещества ИПКОН РАН.

представлена пироксеном – 40%, полевыми шпатами – 13%, роговой обманкой – 5% и серицитом – 1,5%. При крупности измельчения руды 60% – 40 мкм в материале практически отсутствуют сростки минералов, однако обнаружены зерна пирротина с эмульсионной вкрапленностью пентландита, размеры которой составляют от 1 до 5 мкм. По данным микрозондового анализа содержание никеля в пирротине колеблется от 0,06% до 0,54%. Установлено присутствие собственного минерала палладия – майченерита в виде тонких вкраплений в пирротине размером менее 1 мкм и роговой обманке.

Минералогические исследования показали, что пирротин является носителем части никеля и палладия и выделение его в хвосты с целью обеспечения рентабельности пиromеталлургической переработки никелевого концентрата приведет к увеличению потерь этих металлов. Получение же селективного никелевого концентрата с содержанием Ni 10%, удовлетворяющего требованиям пиromеталлургической переработки, является сложной задачей ввиду близости флотационных свойств пентландита и пирротина, а также их тонкого взаимопрорастания.

Исследована возможность повышения содержания никеля в концентрате при флотации бутиловым ксантогенатом за счет применения диметилдитиокарбамата (ДМДК), действие которого связано с вытеснением ксантогената с поверхности пирротина в результате образования более прочного соединения с катионами железа [1]. Флотация проводилась в известковой среде (рН 10–10,8). Использование в качестве собирателя одного ДМДК при его расходе до 400 г/т не позволило получить извлечение никеля более 66% при его содержании 3,6–4%. При флотации бутиловым ксантогенатом, подаваемом

в количестве 50 г/т, ДМДК при расходе 65–130 г/т обеспечил увеличение содержания никеля в концентрате до 4,7–5% при извлечении 81,5–83,5%, аналогичном полученному с одним бутиловым ксантогенатом. Увеличение расхода ДМДК привело к снижению извлечения никеля. Полученные результаты свидетельствуют о возможности повышения качества никелевого концентрата с использованием ДМДК при флотации бутиловым ксантогенатом в известковой среде, однако достигнутое содержание никеля в концентрате ниже требуемого для переработки методом пиromеталлургии.

Расчет коэффициентов корреляции между извлечениями палладия и платины и извлечениями никеля, серы и железа при флотации в соответствии со шкалой Чеддека показал тесную взаимосвязь между извлечением палладия и никеля (0,95), палладия и серы (0,96), палладия и железа (0,96). Для платины коэффициенты корреляции составили соответственно 0,79, 0,78 и 0,77, что также свидетельствует о наличии связи между извлечением платины и сульфидов никеля и железа. Полученные результаты позволяют сделать вывод о необходимости обеспечения высокого извлечения пентландита и пирротина для наиболее полного извлечения металлов платиновой группы, что может быть достигнуто при коллективной флотации сульфидов из данной пробы медно-никелевой руды, концентрат которой может быть переработан методами гидрометаллургии.

Дальнейшие исследования проводились с целью получения коллективного сульфидного концентрата.

Известно, что основной собиратель сульфидов при флотации медно-никелевых руд – ксантогенат позволяет переводить в концентрат большую часть ЭПГ, связанную с сульфидами.

Свободные формы ЭПГ флотируются ксантогенатами медленнее по сравнению с сульфидами основных металлов [2]. Причины такой флотации мало изучены. Считается, что они могут быть связаны с тонким размером раскрытых частиц, недостаточно сильным взаимодействием с ксантогенатом и отрицательным влиянием медного купороса и серосодержащих ионов, являющихся продуктами окисления сульфидов [3]. В качестве дополнительных собирателей для повышения извлечения свободных форм ЭПГ при флотации медно-никелевых платиносодержащих руд используются сульфгидрильные фосфорсодержащие реагенты и реагенты, содержащие сульфогруппу.

Проведенные в ИПКОН РАН исследования по разработке селективных реагентов для флотации Cu-Ni-Pt руд показали перспективность применения комбинаций бутилового ксантогената с реагентами-комплексобразователями [4]. При флотации медно-никелевых руд Норильска предложено использовать в качестве селективного собирателя к платиноидам диизобутилдитиофосфината натрия (ДИФ) [5], который может образовывать прочные

комплексы с ЭПГ не только в растворе, но и с металлом на поверхности минералов [6].

В настоящее время реагенты, в состав которых входят алкил- и арил-фосфаты, алкилдитио- и моностио-фосфинаты производятся в промышленном масштабе, и применяются при флотации полиметаллических руд в качестве добавки к основному собирателю сульфидов – ксантогенату [7].

В данной работе при флотации исследуемой пробы Cu-Ni забалансовой руды изучено влияние добавок ряда фосфорсодержащих сульфгидрильных реагентов компании Cytec, основными действующими компонентами которых являются диизобутилдитиофосфинат натрия (Aerophine 3418A), его сочетания с диизобутилмоностиофосфинатом (Aerophine 3416), диизобутилдитиофосфатом (Aerophine 3406), дикрезилдитиофосфат натрия (Aero 8761). Определялось также изменение физико-химических свойств пирротина и платиновой черни под действием этих реагентов.

Флотация руды месторождения Нюд II, измельченной до крупности 60% – 40 мкм, проводилась при расхо-

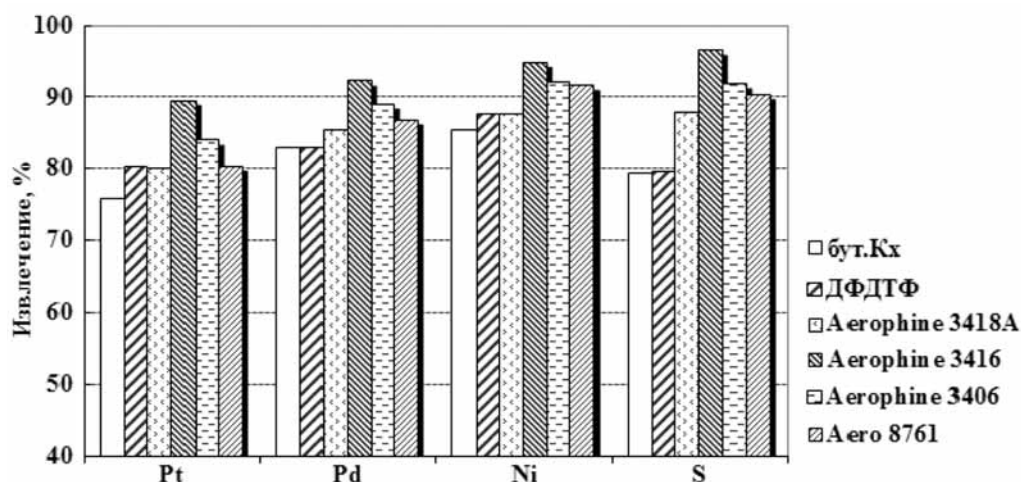


Рис. 1. Результаты флотации руды месторождения Нюд II бутиловым ксантогенатом и его сочетанием (1:3) с фосфорсодержащими реагентами

дах жидкого стекла – 750 г/т, собирателя – 50 г/т в основную флотацию и 20 г/т в контрольную, МИБК – 30 г/т в основную и 15 г/т в контрольную флотации. Фосфорсодержащие сульфгидрильные реагенты подавались в пульпу перед бутиловым ксантогенатом, что, как показано в работе [8] дает наибольший эффект. Концентраты основной и контрольной флотаций объединялись. В случае использования композиций собирателей соотношение бутилового ксантогената и исследуемой добавки составляло 1:3, которое по данным компании Cytec [7] и результатам проведенных ранее исследований [9] является оптимальным.

Полученные результаты показывают, что добавки фосфорсодержащих сульфгидрильных реагентов приводят к значительному росту выхода концентрата и извлечения платины, палладия, никеля и серы (рис. 1), а также к возрастанию скорости флотации. Наиболее высокие показатели получены при использовании сочетания бутилового ксантогената с Aerophine 3416. Извлечение Pt повысилось по сравнению с результатами флотации бутиловым ксантогенатом с 75,9% до 89,5%, Pd – с 83,0 до 92,2%, Ni – с 85,4% до 94,8%.

Изменение содержания Aerophine 3416 от 50% до 75% в композиции с бутиловым ксантогенатом незначительно сказывается на показателях флотации Pt и Pd, что позволяет отдать предпочтение соотношению собирателей 1:1 (рис. 2).

Аналогичные результаты получены и при флотации пирротина бутиловым ксантогенатом и диизобутилдитиофосфинатом по принципу изомолярных серий (рис. 3).

Действие реагентов при флотации ЭПГ изучалось на пирротине и пентландите, являющихся основными носителями ЭПГ, а также на черновой платине, ввиду недоступности минеральных форм ЭПГ.

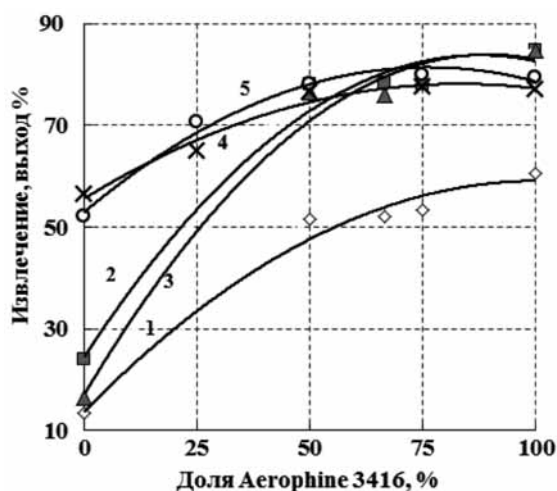


Рис. 2. Флотируемость пробы руды в зависимости от содержания Aerophine 3416 в композиции с бутиловым ксантогенатом: 1 – выход концентрата; извлечение: 2 – Ni, 3 – S, 4 – Pt, 5 – Pd

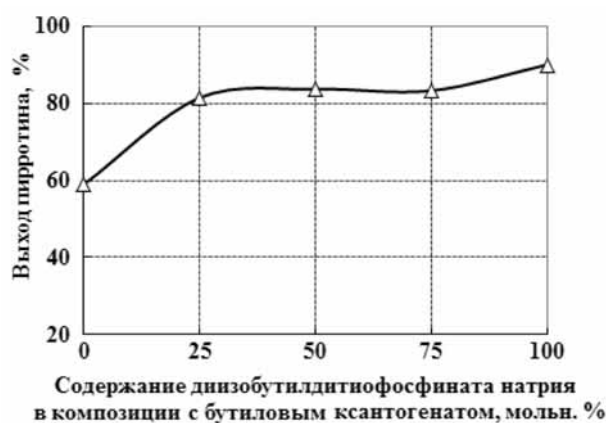


Рис. 3. Влияние состава композиции собирателей на флотацию пирротина

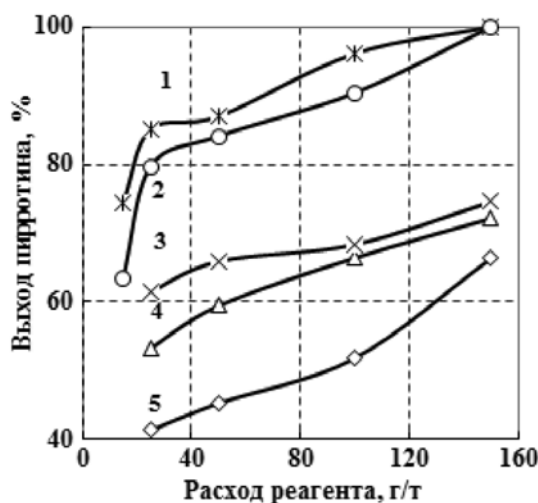


Рис. 4. Флотация пирротина сульфгидрильными фосфорсодержащими реагентами: 1 – Aerophine 3416, 2 – Aerophine 3406, 3 – Aerophine 3418A, 4 – бутиловый аэрофлот, 5 – бутиловым ксантогенатом

Результаты флотации пирротина показали, что фосфорсодержащие реагенты Cytec обеспечивают более высокий выход концентрата по сравнению с бутиловым ксантогенатом (рис. 4).

Для выявления характера закрепления собирателей на минерале исследовали влияние диизобутилдитиофосфината и бутилового ксантогената на электродный потенциал пирротина. Повышение отрицательного значения электродного потенциала в присутствии реагентов позволяет предположить, что анионы собирателей адсорбируются химически на отрицательно заряженной поверхности пирротина. Более существенное снижение потенциала пирротина в присутствии ксантогената по сравнению с фосфорсодержащими сульфгидрильными реагентами свидетельствует о его более сильном химическом взаимодействии с поверхностью (рис. 5). Незначительное взаимодействие фосфорсодержащих реагентов с пирротином связано

с их низким сродством к гидроксидам Fe^{2+} и Fe^{3+} на поверхности минерала.

Электродный потенциал платиновой черни в значительной степени сдвигается в сторону отрицательных значений в присутствии испытанных реагентов, что свидетельствует о химическом взаимодействии реагентов с поверхностью платиновой черни. Следовательно, фосфорсодержащие сульфгидрильные реагенты лучше взаимодействуют с платиновой чернью, чем с пирротином и пентландитом.

Данные по адсорбции реагента Aerophine 3418A и бутилового ксантогената на пирротине, полученные методом УФ-спектроскопии

по фосфорсодержащим сульфгидрильным реагентам (около 6% от исходной концентрации) и значительно большую адсорбцию бутилового ксантогената (около 26%). В присутствии обоих реагентов и при первоочередной подаче Aerophine 3418A практически не снижается адсорбция бутилового ксантогената, а бутиловый ксантогенат не вытесняет ДИФ.

Причина лучшей собирательной способности фосфорсодержащих сульфгидрильных реагентов по сравнению с бутиловым ксантогенатом по отношению к пирротину, не смотря на низкую адсорбцию, по-видимому, связана с различиями в длине и строении радикалов, характере покрытия поверхности минерала, повышении ее гидрофобности, прочности закрепления пленки собирателя и др.

Способность реагентов гидрофобизировать поверхность изучалась путем измерения силы отрыва пузырька воздуха от шлифов пирротина и пентландита и от пластинки платиновой

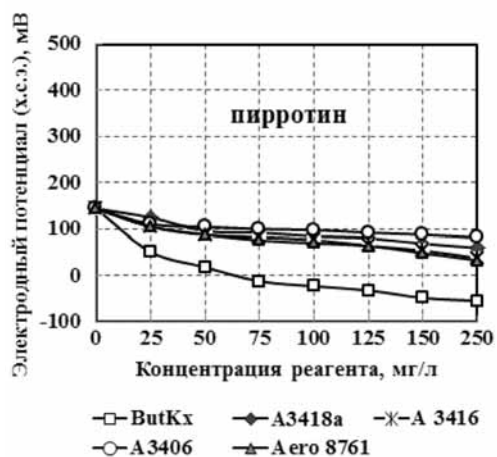
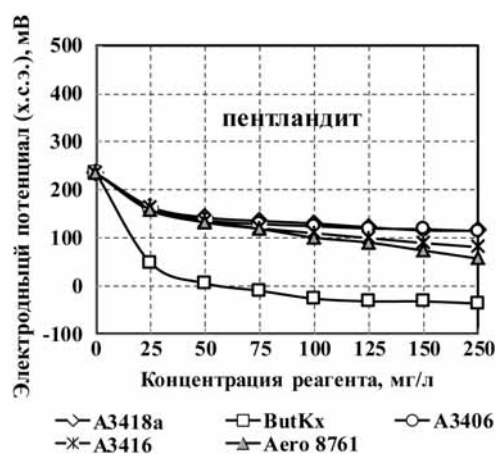


Рис. 5. Электродные потенциалы пирротина, пентландита и платиновой черни в присутствии реагентов в дистиллированной воде



Рис. 6. Сила отрыва пузырька воздуха от поверхности шлифов в присутствии реагентов в нейтральной среде

черни (рис. 6). Наибольшая гидрофобизация поверхности достигалась с использованием смеси бутилового ксантогената с фосфорсодержащими сульфгидрильными реагентами в соотношении от 1:1 до 1:3.

Кроме того следует принять во внимание, что фосфорсодержащие сульфгидрильные реагенты обладают пенообразующими свойствами и, как показало определение поверхностного натяжения по методу пластинки Вильгельми, наибольшей поверхностной активностью, сравнимой с МИБК, обладает реагент Aerophine 3406. Поверхностная активность убывает в ряду: Aerophine 3406, Aero 8761, Aerophine 3416, Aerophine 3418A. По данным K.C. Corin, J.C. Bezuidenhout, C.T. O'Connor [10] применение алкилфосфатов приводит к по-

вышению извлечения тонких частиц (менее – 25 мкм) минеральных форм ЭПГ, за счет способности стабилизировать пену. Этот эффект также может повышать показатели флотации ЭПГ с применением добавок фосфорсодержащих реагентов.

Проведенными исследованиями установлена эффективность использования композиций испытанных фосфорсодержащих сульфгидрильных собирателей с бутиловым ксантогенатом для повышения извлечения сульфидов и ЭПГ. Наиболее высокие показатели получены при использовании сочетания бутилового ксантогената с Aerophine 3416. Извлечение Pt повысилось по сравнению с результатами флотации бутиловым ксантогенатом на 13,6%, Pd – на 9,2%, Ni – на 9,4%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Острожная Е.Е., Малиновская И.Н. О совместном применении диметилдитиокарбамата и бутилового ксантогената при флотации пирротинсодержащих руд // Цветные металлы. – 1999. – № 5. – С. 15.
2. Penberthy C.J., Osthyzen E.J., Merkle R.K.W. The recovery of platinum-group elements from UG-2 chromitite, Bushveld Complex – a mineralogical perspective // Mineralogy and Petrology 68 (1999), 213–222.
3. Shackleton N.J., Malysial V., O'Connor C.T. Surface characteristic and flotation behavior of sperrylite and palladoarsenide / Proceeding of IMPC XXIII, pp. 420–425 (Int. J. Miner. Process. 85 (2007) 25–40).
4. Chanturiya V.A., Matveyeva T.N., Ivanova N.A., Gromova N.K. Complex-forming reactant for effective flotation of Pt-Cu-Ni and Au-sulfide ore of Russia // Proc. IMPC, Beijing, 24–28 Sept., 2008, pp. 1615–1624.
5. Чантурия В.А., Недосекина Т.В., Степанова В.В. Экспериментально-аналитические методы изучения влияния реагентов-комплексобразователей на флотационные свойства платины // ФТПРПИ. – 2008. – № 3. – С. 68–7.
6. Чантурия В.А., Иванова Т.А., Копорулина Е.В. О механизме взаимодействия динзобутилдитиофосфината натрия с платиной в водном растворе и на поверхности сульфидов // ФТПРПИ. – 2009. – № 2. – С. 76–85.
7. Mining Chemicals. Handbook. Cytec. 2010 Edition. Version 2. Delivering Technology Beyond Our Customers' Imagination. – P. 372.
8. Esra Bagci, Zafir Ekmekci, Dee Bradshaw. Adsorption behaviour of xanthate and dithiophosphinate from their mixtures on chalcopyrite // Minerals Engineering 20 (2007) 1047–1053.
9. Lavrinenko A.A., Vigdergauz V.E., Sarkisova L.M. and Gluhova N.I. PGM Metals and Sulphur Recovery from Copper-Nickel technogenic Materials / XXVI International Mineral Processing Congress-IMPC 2012. Conference Proceedings. – New Delhi: Indian Institute of Mineral Engineers, 2012. – S. 02737–02749.
10. Corin K.C., Bezuidenhout J.C., O'Connor C.T. The role of dithiophosphate as a co-collector in the flotation of a platinum group mineral ore // Minerals Engineering, Volumes 36–38, October 2012, pp. 100–104. **ТАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Лавриненко Анатолий Афанасьевич – доктор технических наук, зав. лабораторией, e-mail: lavrin_a@mail.ru,
Саркисова Лидия Михайловна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, e-mail: lida_sar@mail.ru,
Глухова Наталья Игоревна – младший научный сотрудник, e-mail: natasha_gluhova@list.ru,
Шрадер Элеонора Александровна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, старший научный сотрудник, e-mail: Leonora_shrader@mail.ru,
Мошонкин Станислав Андреевич – младший научный сотрудник, e-mail: stas_moshonkin@mail.ru,
ИПКОН РАН.

UDC 622.765

USE OF A COMPOSITION SULFHYDRYL COLLECTORS IN THE FLOTATION OF POOR PGM- COPPER-NICKEL RAW MATERIALS

Lavrinenko A.A.¹, Doctor of Technical Sciences, Head of Laboratory, e-mail: lavrin_@mail.ru,
Sarkisova L.M.¹, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, e-mail: lida_sar@mail.ru,
Gluhova N.I.¹, Junior Researcher, e-mail: natasha_gluhova@list.ru,
Shrader E.A.¹, Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, Senior Researcher, e-mail: Leonora_shrader@mail.ru,
Moshonkin S.A.¹, Junior Researcher, e-mail: stas_moshonkin@mail.ru,
Institute of Problems of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

There are given the results of investigations of flotation of off-balance copper-nickel ore, containing platinum group metals, with the use of phosphorus-containing sulfhydryl collectors of Cytec and butyl xanthate composition. It was established an increase in the extraction of valuable components in flotation with collectors combination. The optimal reagent proportion was determined. The effect of the test reagents on the electrode potential and hydrophobicity of the surface of pyrrhotite, pentlandite and platinum black was shown. The adsorption of sodium diisobutyldithiophosphate and butyl xanthate on pyrrhotite was investigated.

Key words: copper-nickel ore, pyrrhotite, pentlandite, platinum black, sulfhydryl collectors, sodium diisobutyldithiophosphate, flotation, electrode potential, hydrophobicity of the surface.

REFERENCES

1. Ostrozhnaya E.E., Malinovskaya I.N. *Tsvetnye metally*. 1999, no 5, pp. 15.
2. Penberthy C.J., Osthyzen E.J., Merkle R.K.W. The recovery of platinum-group elements from UG-2 chromitite, Bushveld Complex a mineralogical perspective. *Mineralogy and Petrology* 68 (1999), 213–222.
3. Shackleton N.J., Malysial V., O'Connor C.T. Surface characteristic and flotation behavior of sperrylite and palladoarsenide / *Proceeding of IMPC XXIII*, pp. 420–425 (Int. J. Miner. Process. 85 (2007) 25–40).
4. Chanturiya V.A., Matveyeva T.N., Ivanova N.A., Gromova N.K. Complex-forming reactant for effective flotation of Pt-Cu-Ni and Au-sulfide ore of Russia. *Proc. IMPC*, Beijing, 24–28 Sept., 2008, pp. 1615–1624.
5. Chanturiya V.A., Nedosekina T.V., Stepanova V.V. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2008, no 3, pp. 68–7.
6. Chanturiya V.A., Ivanova T.A., Koporulina E.V. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2009, no 2, pp. 76–85.
7. *Mining Chemicals. Handbook*. Cytec. 2010 Edition. Version 2. Delivering Technology Beyond Our Customers' Imagination, pp. 372.
8. Esra Bagci, Zafir Ekmekci, Dee Bradshaw. Adsorption behaviour of xanthate and dithiophosphinate from their mixtures on chalcopyrite. *Minerals Engineering* 20 (2007) 1047–1053.
9. Lavrinenko A.A., Vigdergauz V.E., Sarkisova L.M. and Gluhova N.I. PGM Metals and Sulphur Recovery from Copper-Nickel technogenic Materials. *XXVI International Mineral Processing Congress-IMPC 2012. Conference Proceedings*. New Delhi: Indian Institute of Mineral Engineers, 2012, pp. 02737–02749.
10. Corin K.C., Bezuidenhout J.C., O'Connor C.T. The role of dithiophosphate as a co-collector in the flotation of a platinum group mineral ore. *Minerals Engineering*, Volumes 36–38, October 2012, pp. 100–104.