

УДК 622.765+634.0.864

Модифицированные лигнины как реагенты-депрессоры для флотационного обогащения вкрапленных медно-никелевых руд

Л. И. ТИМОШЕНКО¹, Л. А. ОПАРИНА², В. Г. САМОЙЛОВ¹, С. М. МАРКОСЯН¹, Б. А. ТРОФИМОВ²

¹Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск 660049 (Россия)

²Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения РАН, ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033 (Россия)

(Поступила 28.10.10; после доработки 14.03.11)

Аннотация

Представлены результаты исследований, посвященных использованию модифицированного сульфатного лигнина в качестве реагента-депрессора нерудных минералов при флотации вкрапленных медно-никелевых руд. Установлено, что модификация лигнина по реакции Манниха (аминометилирование) представляет собой удобный и технологически реализуемый метод рациональной утилизации многотоннажного отхода целлюлозно-бумажной промышленности.

Ключевые слова: флотация, вкрапленные руды, депрессоры, модификация сульфатного лигнина, аминометилирование

ВВЕДЕНИЕ

Последние данные о структуре запасов промышленных типов сульфидных медно-никелевых руд норильских месторождений свидетельствуют о том, что доля вкрапленных руд составляет 84 %, богатых – 9 %, бедных руд – 7 % [1]. В перспективе доля вкрапленных руд в общем объеме переработки промышленных типов медно-никелевых норильских руд будет возрастать.

Вкрапленные руды норильских медно-никелевых месторождений рассматриваются как перспективный источник платинометалльного сырья. Вовлеченные в добычу и переработку вкрапленные руды норильских месторождений по концентрации металлов платиновой группы (МПГ) превосходят все медно-никелевые и почти все платинометалльные месторождения мира. Их переработка ориентирована на наиболее полное извлечение как цветных, так и драгоценных металлов.

К главным рудообразующим минералам вкрапленных руд относятся: пирротин, халькопирит, кубанит, пентландит; к второстепенным – пирит, макинавит, виоларит, сфалерит, галенит, никелин, аргентопентландит, валлеириит, марказит. Оксидные минералы представлены магнетитом, титаномагнетитом, ильменитом, хромшпинелидами, изредка гематитом. Из редких образований отмечены минералы драгоценных металлов. Платина, палладий, родий, золото и серебро в сульфидных рудах находятся в двух формах: образуют собственные минералы либо изоморфно входят в состав основных рудообразующих минералов.

Основные минералы пустой породы представлены полевыми шпатами, пироксенами, оливином, вторичные – серпентином, тальком, хлоритом, актинолитом, роговой обманкой, слюдой [2].

Данные количественного минералогического анализа вкрапленных руд (табл. 1) свидетельствуют о высоком содержании порообразующих

ТАБЛИЦА 1

Результаты количественного минералогического анализа исходной руды, дробленной до крупности 2–0 мм

Класс крупности, мм	Содержание, %				
	Пирротин	Пентландит	Халькопирит	Магнетит	Основные породообразующие минералы*
–2 + 1	10	7	8	3	50
–1 + 0.5	20	5	10	10	60
–0.5 + 0.25	25	10	20	7	50
–0.25 + 0.125	15	10	5	10	50
–0.125 + 0.074	15	8	12	4	50
–0.074 + 0.044	10	4	8	10	10
–0.044	17	10	15	10	10

*Пироксен, полевые шпаты, оливин.

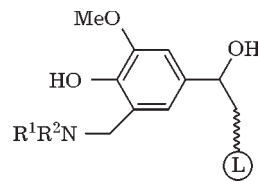
ющих минералов, многие из которых, будучи флотоактивными, переходят в концентраты, что существенно снижает качество последних.

Концентраты, получаемые при обогащении вкрапленных руд, характеризуются невысоким содержанием ценных компонентов и в значительной степени разубожены тугоплавкими минералами пустой породы.

В связи с этим одна из актуальных задач, возникающих в процессе переработки указанных руд, – поиск и применение депрессоров пустой породы при их флотационном обогащении.

Для подавления флотоактивности силикатной породы применяются такие депрессоры, как карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), карбосульфит и карботионосульфат, тринатрийфосфат, декстрин, крахмал, жидкое стекло, лигносульфонаты и др. [3, 4].

Нами исследована возможность использования в качестве реагентов-депрессоров пустой породы при флотации вкрапленных руд месторождения Норильск-1 модифицированного сульфатного лигнина **L-1–L-4** – крупнотоннажного отхода целлюлозно-бумажной промышленности:

**L-1** R¹ = R² = CH₃ (гидрохлорид)**L-2** R¹ = R² = CH₃**L-3** R¹ = R² = CH₂CH₂OH**L-4** R¹ = CH₃; R² = CH₂CH₂OH

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые реагенты-депрессоры получены по разработанной нами методике [5], которая основана на реакции вторичных аминов и формальдегида с сульфатным лигнином, растворенным в черном щелоке. Исключение стадии выделения лигнина из щелока упрощает процесс его модификации, позволяет более полно использовать низкомолекулярные растворимые фракции лигнина, которые теряются при выделении, а также снизить расход реагентов.

ТАБЛИЦА 2

Характеристики синтезированных аминотетилированных лигнинов

Образец	R ¹	R ²	Элементный состав, %					
			C	H	Cl	N	S	Зола
L-1 гидрохлорид	Me	Me	57.27	6.05	6.20	3.05	3.83	1.84
L-2	Me	Me	63.76	6.46	1.68	1.68	1.98	0.67
L-3	(CH ₂) ₂ OH	(CH ₂) ₂ OH	59.97	6.36	0.12	1.14	2.01	Отс.
L-4	Me	(CH ₂) ₂ OH	62.60	6.91	0.42	3.16	1.68	0.52

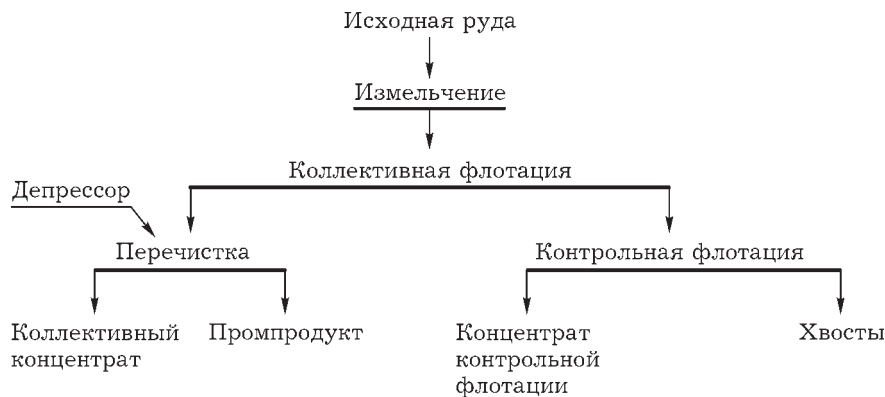


Рис. 1. Схема флотации вкрапленной медно-никелевой руды месторождения Норильск-1.

В работе использовали черный щелок Байкальского целлюлозно-бумажного комбината со следующими характеристиками: pH 11.45, массовая доля сухого остатка 31.7 %, щелочность (в пересчете на Na_2O) 20.3 %. Элементный состав сухого остатка, %: С 37.3, Н 2.9, Cl 0.5, S 3.2; зольность 31.7 %. Массовая доля лигнина в сухом остатке составляла 22.9 %. Для синтеза аминотетраметиллигнина черный щелок смешивали с водным раствором формальдегида и соответствующим амином и нагревали (80–85 °С, 4–5 ч). Полученный продукт выделяли подкислением реакционной смеси до pH 3–4. Характеристики аминотетраметиллигнинов представлены в табл. 2.

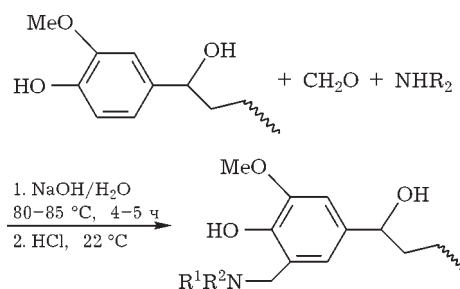
Лабораторные исследования реагентов в качестве депрессоров проводили по схеме, приведенной на рис. 1.

Исходную вкрапленную медно-никелевую руду, содержащую 0.52 % никеля и 0.60 % меди, измельчали до 55 % класса -0.074 мм. Далее руда флотировалась в открытом цикле по коллективной схеме с использованием в качестве собирателя бутилового ксантогената калия (БКХ) (150 г/т), а в качестве пенообразователя – Т-80 (100 г/т). Реакцию среды (pH 9.3) задавали с использованием соды (200 г/т). Полученный после флотации концентрат подавался на операцию перечистки, где осуществлялось испытание аминотетраметиллигнинов **L-1–L-4** в качестве депрессоров нерудных минералов.

Исследуемые аминотетраметиллигнины подавали в перечистку с расходом 50 г/т (в виде 0.5 % водно-щелочного раствора исходного продукта). Для сравнения в качестве депрессора в операцию перечистки включали также КМЦ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растворенные в щелоче лигнины (из хвойных пород) имеют преимущественно гваяцильный или 3,4-дигидрозамещенный тип кольца, где потенциальным реакционным центром при взаимодействии с системой формальдегид – вторичный амин является 5-е положение ароматического кольца [6]:



В молекуле сульфатного лигнина приблизительно 33–40 % фенольных единиц имеют свободное 5-е положение [7]. В условиях эксперимента (80–85 °С, 4–5 ч) лишь часть этих центров подвергается аминотетраметиллигнированию. Характеристики аминотетраметиллигнинов, использованных в качестве реагентов-депрессоров, приведены в табл. 2.

В ИК-спектрах полученных продуктов имеются интенсивные полосы поглощения в области $3390\text{--}3435\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям OH- и NH-групп, которые связаны внутри- и межмолекулярными водородными связями. По сравнению с исходным сульфатным лигнином существенно возрастают полосы поглощения метильных и метиленовых групп в области валентных ($2923\text{--}2960$, $2850\text{--}2877\text{ см}^{-1}$) и деформационных ($1350\text{--}1460\text{ см}^{-1}$) колебаний, а интенсив-

ность полосы поглощения карбонильных групп (1700 см^{-1}) существенно уменьшается или смещается в низкочастотную область. Группа слабых полос поглощения в области $2700\text{--}2800 \text{ см}^{-1}$ обусловлена колебаниями свободной электронной пары атома азота.

При потенциометрическом титровании модифицированного лигнина на дифференциальных кривых в нейтральной области появляется, как правило, несколько максимумов, что свидетельствует о наличии азотсодержащих групп в макромолекулах и их взаимодействии с фенольными гидроксильными и карбоксильными группами.

Среднемолекулярная масса аминолигнина, определенная методом гель-фильтрации на

сефадексе в растворе диметилсульфоксида (ДМСО), составила $16 \cdot 10^3$, что несколько выше по сравнению с таковой для исходного сульфатного лигнина. Молекулярно-массовое распределение аминолигнина характеризуется преобладанием более высокомолекулярных фракций, степень полидисперсности равна 1.8.

Сигналы спектров ЭПР модифицированного лигнина **L-1–L-4** представляют собой синглеты с параметром асимметрии менее 1 и шириной между точками максимального наклона $0.60\text{--}0.64 \text{ мТл}$, а их g -фактор по величине близок к g -фактору свободного электрона ($2.0039\text{--}2.0050$). Концентрация парамагнитных центров составляет $(2.4\text{--}3.2) \cdot 10^{17}$ спин/г.

Результаты флотации вкрапленных руд с использованием в качестве реагентов-

ТАБЛИЦА 3

Результаты флотационного обогащения вкрапленной медно-никелевой руды (расход депрессора 50 г/т)

Депрессор	Продукты флотации	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
			Ni	Cu	Ni	Cu
L-1	Коллективный концентрат	323	4.67	9.70	29.53	52.50
	Промпродукт перерешетки	436	2.71	2.47	23.15	18.06
	Концентрат контрольной флотации	187	2.26	2.12	8.29	6.66
	Хвосты	90.54	0.22	0.15	39.03	22.78
	Исходная руда	100.00	0.51	0.59	100.00	100.00
L-2	Коллективный концентрат	293	5.09	11.38	27.79	53.36
	Промпродукт перерешетки	433	2.95	2.62	23.80	18.15
	Концентрат контрольной флотации	201	2.55	2.54	9.54	8.16
	Хвосты	90.73	0.23	0.14	38.87	20.33
	Исходная руда	100	0.54	0.62	100.00	100.00
L-3	Коллективный концентрат	351	4.97	10.52	33.04	58.05
	Промпродукт перерешетки	414	2.61	2.39	20.47	15.56
	Концентрат контрольной флотации	197	2.37	2.10	8.84	6.50
	Хвосты	90.38	0.22	0.14	37.65	19.89
	Исходная руда	100.00	0.53	0.63	100.00	100.00
L-4	Коллективный концентрат	324	4.82	10.47	31.81	57.99
	Промпродукт перерешетки	417	2.78	2.51	23.63	17.90
	Концентрат контрольной флотации	192	2.42	2.15	9.47	7.06
	Хвосты	90.67	0.19	0.11	35.09	17.05
	Исходная руда	100.00	0.50	0.58	100.00	100.00
КМЦ	Коллективный концентрат	315	5.19	9.98	31.13	53.10
	Промпродукт перерешетки	334	2.92	2.15	18.54	12.11
	Концентрат контрольной флотации	255	2.54	2.03	12.29	8.72
	Хвосты	90.96	0.22	0.17	38.04	26.07
	Исходная руда	100.00	0.53	0.59	100.00	100.00

депрессоров пустой породы аминометилованных лигнинов приведены в табл. 3.

По эффективности аминометилованные лигнины как реагенты-депрессоры при флотации вкрапленной руды месторождения Норильск-1 превосходят традиционно используемый депрессор КМЦ. Использование образцов **L-2–L-4** в пересчетной операции коллективной флотации вкрапленной руды позволяет повысить степень извлечения в коллективный концентрат никеля на 0.68–1.91 %, меди – на 0.26–4.95 % по сравнению с КМЦ. Одновременно снижаются потери с хвостами флотации: никеля на 0.39–2.95 %, меди – на 3.29–9.02 %. По результатам анализа технологических показателей, в качестве депрессора наиболее эффективен образец **L-4**, характеризующийся самым высоким содержанием активных аминогрупп (3.16 %). Образец **L-1**, в котором аминогруппы протонированы, проявляет самую низкую активность и уступает по эффективности КМЦ.

ВЫВОДЫ

Разработан удобный и технологически реализуемый метод рациональной утилизации лигнина – многотоннажного отхода целлюлозно-бумажной промышленности, основанный на модификации лигнина путем его аминометилирования (реакция Манниха).

Применение аминометилованного лигнина в качестве депрессора пустой породы в пересчетной операции коллективной флотации вкрапленной руды месторождения Норильск-1 позволяет повысить извлечение в коллективный концентрат никеля (на 0.68–1.91 %) и меди (на 0.26–4.95 %) по сравнению с КМЦ.

Эффективность новых реагентов-депрессоров определяется количеством аминогрупп, введенных в макромолекулу лигнина.

Работа выполнена при поддержке Проекта 5.5.4. Программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН и госконтракта № 2.740.11.0269.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Рябикин В. А., Торгашин А. С., Шклярник Г. К., Осипов Р. А. // Цв. металлы. 2007. № 7. С. 16–21.
- 2 Генкин А. Д., Дистлер В. В., Гладышев Г. Д., Филимонова А. А., Евстигнеева Т. Л. Сульфидные медно-никелевые руды Норильских месторождений. М.: Наука, 1981. 234 с.
- 3 Абрамов А. А. Флотационные методы обогащения. М.: Недра, 1984. 378 с.
- 4 Эйгелес М. А. Реагенты-регуляторы во флотационном процессе. М.: Недра, 1977. 216 с.
- 5 Опарина Л. А., Гусарова Н. К., Паршина Л. Н., Хилько М. Я., Сухов Б. Г., Высоцкая О. В., Трофимов Б. А. // Экология и пром-сть России. 2010. Спец. выпуск. С. 48–52.
- 6 Matsushita Ya., Yasuda S. // J. Wood Sci. 2003. Vol. 49. P. 166–171.
- 7 Campbell A. G., Walsh A. R. // J. Adhesion. 1985. Vol. 18, No. 4. P. 301–314.