

## ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 549:622.7

### О ПОВЫШЕНИИ СЕЛЕКТИВНОСТИ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДОВ КОЛЧЕДАНЫХ РУД

**Е. Л. Чантурия, Т. А. Иванова\*, И. Г. Зимбовский\*\***

*Московский государственный горный университет,  
E-mail: elenachan@mail.ru,*

*Ленинский пр. 6, 119991, г. Москва, Россия*

*\*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,*

*E-mail: tivanova06@mail.ru,*

*Крюковский тупик, 4, г. Москва, Россия*

*\*\*Московский государственный горный университет,*

*E-mail: zumbofff@gmail.com,*

*Ленинский пр. 6, 119991, г. Москва, Россия*

Изучена флотационная активность и сорбция нового комплексообразующего реагента АМД (азот и кислородсодержащее органическое соединение класса фенилпиразолов) на сфалерите, халькопирите и пирите в сочетании с модификаторами комплексообразования при различных расходах реагентов в широком диапазоне щелочности среды. Обоснована возможность повышения эффективности разделения пирита и сфалерита в процессе флотации.

*Селекция сульфидов, сорбция реагентов, флотация, пирит, сфалерит, извлечение, реагенты*

При флотации сульфидов железа, меди и цинка из медно-цинковых колчеданных руд потери цинка с медным и пиритным концентратами достигают 35–40 %. Одной из основных причин, предопределяющих трудности флотационного разделения сульфидов, является низкая селективность традиционных сульфидгидрильных собирателей.

Для решения задачи повышения показателей флотационного обогащения медно-цинковых колчеданных руд требуется поиск, разработка и исследование новых, доступных и экологически безопасных высокоселективных реагентов-собирателей.

Повышение селективности разделения сульфидов может быть достигнуто за счет использования депрессоров различных классов, например производных полиакриламида, третичных аминов, нигрозина, азиновых красителей или серосодержащих соединений, таких как полиоксисилкксантогенаты, оксисилксульфиды, алкилтритиокарбонаты, дитиокарбаматы, содержащие гидрофилизирующие группы [1–4].

---

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 10-05-00434-а и гранта Президента РФ “Научная школа академ. В. А. Чантурия” НШ-220.2012.5.

Анализ литературных источников позволил предположить, что некоторые химические соединения — комплексообразователи класса пиразолов, способные образовывать труднорастворимые комплексные соединения с ионами тяжелых металлов, могут быть также использованы для направленного изменения поверхностных физико-химических свойств и флотуемости сульфидных минералов. К данному классу комплексообразователей относится и реагент АМД (1-фенил-2,3-диметил 4-диметиламинопиразолон-5) [5 – 7].

Цель настоящего исследования — установление возможности разделения халькопирита, сфалерита и пирита при флотации колчеданных руд с использованием реагента АМД.

**Образцы и методы исследования.** Флотационные исследования проводились с применением образцов существенно обогащенных (не менее 95%) фракций пирита, сфалерита и халькопирита (табл. 1) крупностью – 0.08 + 0.04 мм массой 1 г.

ТАБЛИЦА 1. Химический состав мономинеральных фракций исследуемых минералов, %

Минерал	Fe	Cu	S	Zn
Пирит	45.15	0.06	53.9	0.05
Халькопирит	28.77	33	35.1	0.23
Сфалерит	13.86	0.42	28.6	49.95

Для определения величины сорбции АМД на сфалерите и пирите в настоящей работе использована способность реагента поглощать свет в УФ-области спектра. Оптическую плотность растворов D измеряли на спектрофотометре UV-1700 Shimadzu при характерной для АМД  $\lambda_{\max}$  264 нм в области pH  $\geq 7$  и при  $\lambda_{\max}$  258 нм в слабокислой среде (рис. 1). Методика эксперимента заключалась в последовательной обработке навески минерала водой, раствором реагента АМД в присутствии CaO и регуляторов комплексообразования, измерении оптической плотности фильтрата минеральной суспензии и определении остаточной концентрации реагента по калибровочному графику.

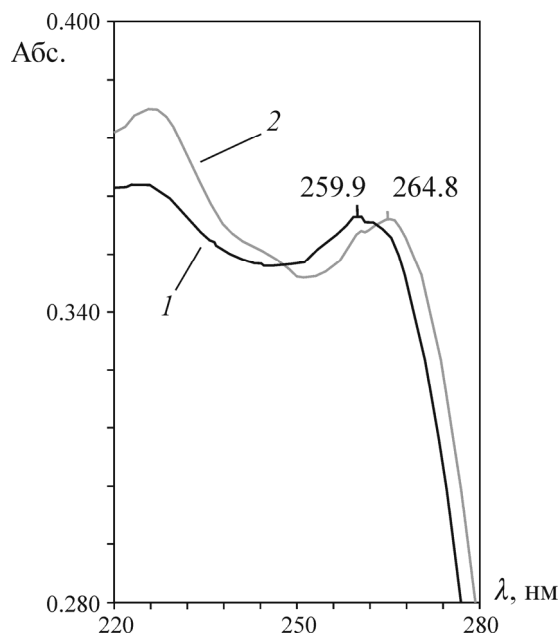


Рис. 1. УФ-спектры реагента АМД (С = 10 мг/л): 1 — в кислой среде (pH 5); 2 — в щелочной (pH 10)

Флотационную активность нового собирателя АМД наблюдали в лабораторной флотационной машине с объемом камеры 20 мл. Продолжительность агитации 3 мин, время флотации 2 мин. Параллельно, в тех же условиях проводились опыты с традиционным собирателем для сульфидных руд бутиловым ксантогенатом калия (БКх). Флотация выполнялась в присутствии регуляторов комплексообразования: роданида аммония ( $\text{NH}_4\text{CNS}$ ), уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), медного купороса ( $\text{CuSO}_4$ ), а также их сочетаний. Флотацию осуществляли в диапазоне pH от 7.0 до 11.5, создаваемом  $\text{CaO}$ .

Исследования проводились с использованием химического, атомно-адсорбционного и гранулометрического анализов.

**Результаты исследований сорбции** показали, что на сфалерите в интервале концентраций АМД  $5 \div 60$  мг/л в щелочной среде после 5-минутного перемешивания закрепилось реагента менее  $4.44 \cdot 10^{-5}$  мг/см<sup>2</sup> минерала. Из литературных данных известно, что добавление в раствор роданида аммония, а также его сочетания с уксусной кислотой (УК) способствует образованию прочного комплексного соединения цинка с АМД [5, 6]. Введение регулятора комплексообразования роданида аммония, играющего, очевидно, роль дополнительного лиганда при комплексообразовании АМД с цинком на поверхности сфалерита, приводит к увеличению сорбции реагента до  $6.29 \cdot 10^{-5}$  мг/см<sup>2</sup>. Использование тройного сочетания реагентов РАУ (АМД :  $\text{NH}_4\text{CNS}$  : УК) при соотношении компонентов 1 : 1 : 1 позволяет повысить сорбцию АМД как в кислой, так и в щелочной среде до  $17.03 \cdot 10^{-5}$  мг/см<sup>2</sup> (табл. 2, рис. 2).

ТАБЛИЦА 2. Результаты сорбции АМД на сфалерите и раствора РАУ (АМД :  $\text{NH}_4\text{CNS}$  : УК)

	$C_{\text{исх}}$ , мг/л	$*C_{\text{к}}$ , мг/л	$*\Gamma_1 \cdot 10^{-5}$ мг/см <sup>2</sup>	pH	% от исходного
АМД	5	2.39	0.37	10.05	6.68
	20	2.4	1.85	9.91	4.53
	60	3.37	4.44	9.12	4.73
АМД + $\text{NH}_4\text{CNS}$	5	2.39	4.44	10.05	47.8
	20	2.4	4.44	9.12	12.02
	60	3.37	6.29	8.63	5.62
РАУ	5	0.4	0.74	10.3	7.98
	20	2.77	5.18	9.8	13.83
	60	9.23	17.03	10.05	15.38

$*C_{\text{к}}$  — концентрация по калибровочному графику;  $*\Gamma_1$  — сорбция реагента на минерале, мг/см<sup>2</sup>

Результаты исследований показали, что медный купорос при концентрации  $\text{CuSO}_4 \leq 200$  мг/л увеличивает сорбцию АМД на сфалерите в присутствии роданида аммония, однако при увеличении концентрации  $\text{CuSO}_4$  до 400 мг/л сорбция реагента снижается на  $1.85 \cdot 10^{-5}$  мг/см<sup>2</sup> по сравнению с данными, полученными при  $C_{\text{CuSO}_4} = 200$  мг/л (табл. 3, рис. 3).

Для определения форм сорбции АМД на сфалерите проводилась десорбция реагента с поверхности минерала при перемешивании навески с водой в течение 5 мин. В водной фазе реагент не был обнаружен, что может свидетельствовать о прочном закреплении АМД в данных условиях за счет его химической сорбции.

Таким образом, установлена химическая сорбция АМД на поверхности минерального порошка сфалерита в щелочной среде. Более высокая величина адсорбции АМД из растворов с рН 3 ÷ 6 может быть объяснена большей скоростью образования комплексного соединения АМД с ионами цинка в кислой среде, чем в щелочной (см. рис. 2, кривая 4).

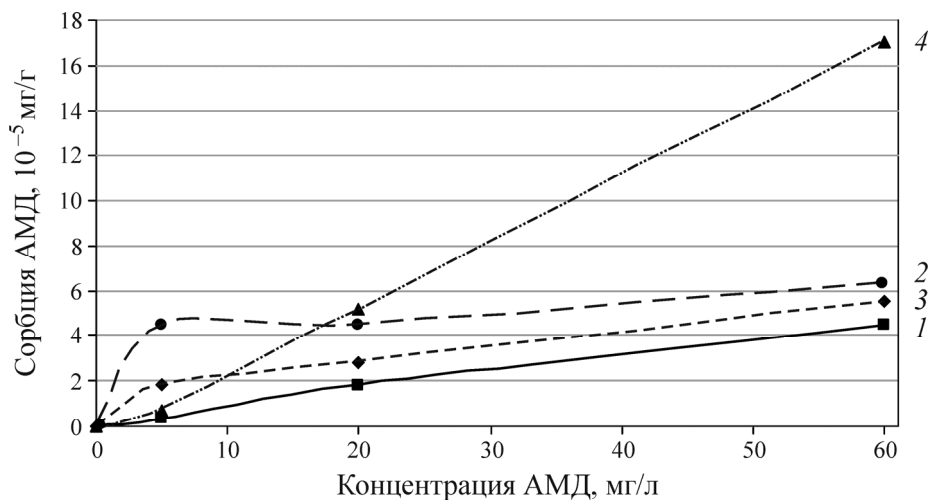


Рис. 2. Изотермы адсорбции реагента АМД на сфалерите в присутствии регуляторов комплексообразования: 1 — АМД (рН 10); 2 — АМД + NH<sub>4</sub>CNS (рН 10); 3 — АМД + NH<sub>4</sub>CNS + УК (рН10); 4 — АМД + NH<sub>4</sub>CNS + УК (рН 4.5)

Литературные данные и полученные результаты позволяют предположить, что при относительно невысоких концентрациях медного купороса (200 мг/л) в присутствии роданида аммония на поверхности сфалерита помимо комплекса АМД с цинком образуется комплекс АМД с медью [7]. Возможно, что при повышении концентрации CuSO<sub>4</sub> ≥ 400 мг/л ионы меди взаимодействуют не только с поверхностью сфалерита, но и с роданид-ионами в растворе с образованием нерастворимого в воде роданида меди, снижая концентрацию роданида и долю прочно закрепившегося на сфалерите реагента АМД. Этим фактом и объясняется более резкое снижение сорбции АМД в присутствии роданида при увеличении концентрации медного купороса до 400 мг/л (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3. Результаты сорбции АМД на сфалерите в присутствии роданида аммония и при разных концентрациях медного купороса

	C <sub>CuSO<sub>4</sub></sub> , мг/л	*C <sub>к</sub> , мг/л	*Г <sub>1</sub> , ·10 <sup>-5</sup> мг/см <sup>2</sup>	рН	C <sub>ост</sub> , % от исходного
АМД	0	1.02	1.85	10	5.13
	100	1.51	2.77	10	7.55
	200	3.02	5.55	10	15.11
	400	3.02	5.55	10	15.11
АМД + SCN	0	1.08	1.85	10	5.41
	100	2.37	4.44	10	11.82
	200	3.3	6.29	10	16.52
	400	2.4	4.44	10	11.96

\*C<sub>к</sub> — концентрация по калибровочному графику; \*Г<sub>1</sub> — сорбция реагента на минерале, мг/см<sup>2</sup>

Результаты исследований сорбции АМД на пирите, их анализ и последующие выводы пока неоднозначны. В отличие от сорбции АМД на сфалерите, характер УФ-спектра водной фазы суспензии пирита после перемешивания меняется (рис. 3). В области  $\lambda_{\max}$  264 нм на спектре обнаружено снижение оптической плотности раствора, которое может свидетельствовать как о сорбции АМД, так и об образовании нового соединения.

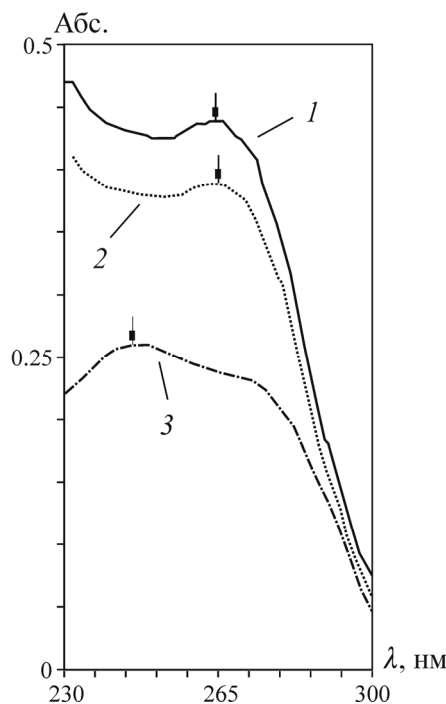


Рис. 3. УФ-спектры раствора АМД (1), фильтрата водной фазы суспензии после перемешивания раствора АМД с ZnS (2); рН 10, и фильтрата водной фазы суспензии после перемешивания раствора АМД с FeS<sub>2</sub> (3); рН 10. С<sub>АМД</sub> = 10 мг/л; Т : Ж = 1 : 5

С учетом низкого извлечения пирита при мономинеральной флотации можно предполагать возможность частичного окисления АМД ионами железа и появления на поверхности пирита гидрофильного соединения — продукта его окисления, которое не смывается хлороформом. Для более детального исследования механизма взаимодействия АМД с пиритом необходимо изучение изменения состава водной фазы и подбор органического растворителя для десорбции и идентификации образовавшегося соединения.

Таким образом, изучение сорбции АМД на пирите и сфалерите позволяет сделать вывод о химической форме сорбции реагента на поверхности сфалерита с образованием комплексов с цинком и медью и о взаимодействии АМД с поверхностью пирита с образованием гидрофильного соединения.

Данный факт обуславливает возможность селективного разделения сфалерита и пирита реагентом АМД в присутствии регуляторов комплексообразования и медного купороса.

**Результаты флотационных исследований** сульфидных минералов подтвердили сделанные предположения. Установлено, что АМД является более селективным собирателем для сфалерита по сравнению с бутиловым ксантогенатом (рис. 4, 5). Кроме того, эксперименты показали, что во всем диапазоне значений расхода реагента халькопирит флотируется также весьма активно (извлечение 90 %).

Введение медного купороса при расходе АМД 100 г/т приводит к повышению извлечения сфалерита с 34 до 82 % , а использование роданида аммония до 91 % при снижении извлечения пирита до 3.8 % (рис. 5).

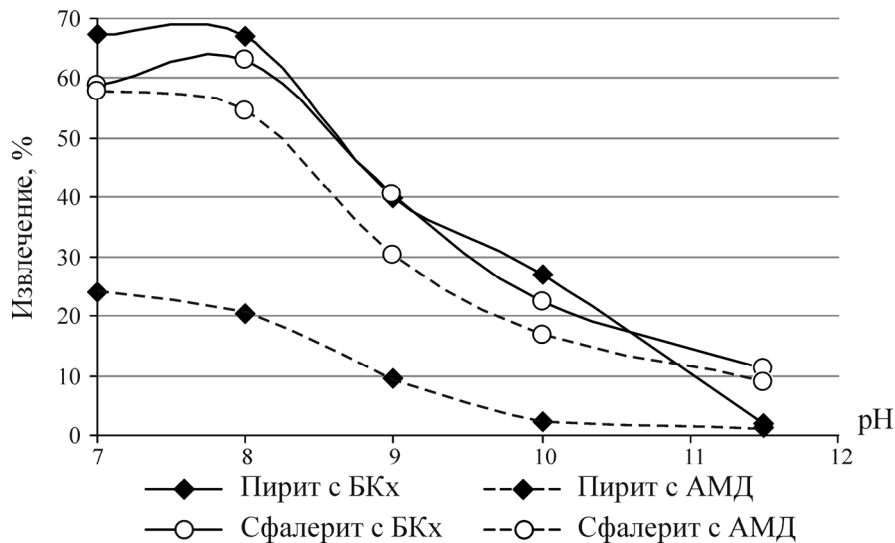


Рис. 4. Влияние pH пульпы на флотуемость пирита и сфалерита бутиловым ксантогенатом БКх (50 г/т) и АМД (50 г/т)

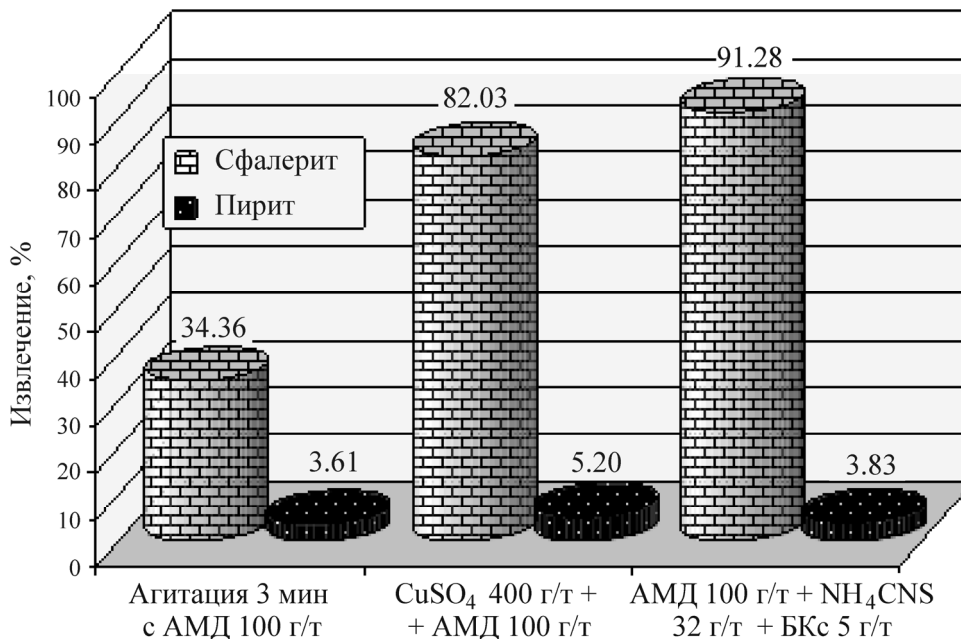


Рис. 5. Флотуемость сфалерита ZnS при добавлении неорганических регуляторов NH<sub>4</sub>CNS и CuSO<sub>4</sub> к реагенту АМД при флотации в щелочной среде pH 10

## ВЫВОДЫ

1. Установлена химическая сорбция реагента АМД на поверхности сфалерита с образованием прочного комплексного соединения с ионами цинка и меди, тогда как на пирите, по-видимому, образуется гидрофильное соединение за счет окисления АМД на поверхности минерала.

2. Роданид аммония, уксусная кислота и медный купорос увеличивают закрепление реагента на поверхности сфалерита.

3. Характер сорбции АМД на сфалерите и пирите подтвердился высокими показателями селективной флотации реагентом АМД в присутствии регуляторов комплексообразования: при использовании медного купороса в пенный продукт извлекается 82 % сфалерита и 5.2 % пирита; а при использовании роданида аммония и расходе бутилового ксантогената 5 г/т извлечение сфалерита возрастает до 91 %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шубов Л. Я., Иванков С. И. Запатентованные флотационные реагенты. — М.: Недра, 1992.
2. Чантурия Е. Л., Иванова Т. А. О флотационных свойствах минералого-технологических разновидностей золотосодержащего пирита Гайского месторождения (Плаксинские чтения) / Материалы междунар. совещ. Санкт-Петербург, 2005. — М.: Альтекс, 2005.
3. Бочаров В. А., Чантурия Е. Л., Игнаткина В. А. Влияние генетических особенностей сульфидных минералов в золотосодержащих сульфидных рудах на технологию извлечения золота (Плаксинские чтения) / Материалы междунар. совещ. Иркутск, 2004. — М.: Альтекс.
4. Иванова Т. А., Чантурия Е. Л. Применение комплексообразующих реагентов при флотационном разделении разновидностей пирита // ФТПРПИ. — 2007. — № 4.
5. Черкасова Т. Г., Каткова О. В. Хелатные комплексы роданидов переходных металлов с амидопирином // Химия и химическая технология. — 2005. — Т. 48. — Вып. 1.
6. Медведев Ю. Н., Кузнецов М. Л., Зайцев Б. Е., Локшин Б. В., Спиридонов Ф. М. Комплексообразование безводных нитратов лантанидов с амидопирином // Журн. неорганической химии. — 1994. — Т. 39. — № 9.
7. Alicja Lodzinska, Felicja Golinska, Franciszek Rozploch, and Andrzej Jesmanowicz. Synthesis of and structural investigation on complex salt of Cu(II) sulfate and perchlorate with ANT and AMF, Polish Journal of Chemistry, 1968.

*Поступила в редакцию 13/VII 2012*