

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 662.765

О ПРИМЕНЕНИИ НОВОЙ КОМПОЗИЦИИ РЕАГЕНТОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ОЛОВЯННЫХ РУД

Т. Н. Матвеева, В. А. Чантурия, А. О. Гапчич, В. В. Гетман

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

Методами УФ-спектрофотометрии, лазерной и электронной микроскопии зафиксирована адсорбция реагента триамида циануровой кислоты (ТЦК) на поверхности обогащенного серебром галенита PbS-Ag и пирита FeS₂-Ag. В рентгеновском спектре вновь образованной фазы реагента на частицах серебра присутствуют полосы O, C и N, характерные для ТЦК. Получены новые экспериментальные данные по кинетике селективной флокуляции ультратонких классов серебросодержащих сульфидных минералов при воздействии ТЦК и термоморфного полимера ТМПФ. Установлено, что совместное введение ТЦК и термоморфного полимера в сульфидную шламовую суспензию приводит к ускорению осаждения шламовой фракции, что способствует образованию минеральных агрегатов и улучшению показателей флотации. Показана перспективность применения композиции триамида циануровой кислоты и термоморфного полимера в качестве модификаторов флокуляции шламовых фракций серебросодержащих минералов.

Серебросодержащие оловянные руды, флокуляция, флотация, триамид циануровой кислоты ТЦК, термоморфный полимер ТМПФ

DOI: 10.15372/FTPRPI20180116

Из руд коренных оловянных месторождений в зависимости от промышленного типа можно попутно получать тяжелые, тугоплавкие и легкоплавкие редкие цветные, а также благородные металлы, среди которых серебро представляет промышленный интерес. Серебро образует собственные минеральные формы в оловянных рудах: самородное серебро, полибазит, пирагирит, которые чаще встречаются в виде включений в галените и других сульфидах [1, 2]. Технологические свойства руд оловянных месторождений зависят от их минерального состава, размера частиц рудообразующих минералов или их агрегатных скоплений, текстурно-структурных особенностей, а также от содержания и минеральной формы проявления олова в руде.

Главная причина значительных потерь олова и серебра при обогащении — недостаточное раскрытие касситерита при измельчении руды, малая эффективность применяемых методов обогащения при переработке шламовых продуктов, а также сложность технологии извлечения ценных компонентов из весьма тонких фракций (менее 20 мкм). Так, на руде с вкрапленностью касситерита 0.1 мм потери олова в шламах составили 12 % [1]. Таким образом, основные потери

олова и других металлов на обогатительных фабриках — это потери со шламами, так как касцит и галенит являются хрупкими минералами, склонными к ошламованию. Потери ценных металлов с хвостами обогащения составляют более 20 %.

Для повышения эффективности флотации серебрясодержащих оловянных руд важно применение селективно действующих собирателей и изыскание новых модификаторов, диспергаторов и флокулянтов с целью расширения диапазона крупности флотируемого материала. Обогащение весьма тонких фракций (-0.02 мм) требует совершенствования реагентных режимов флотации и использования специальных реагентов, в частности для селективной флокуляции. Разработка и применение эффективных селективных активаторов для тонких классов, способных образовывать минеральные агрегаты серебрясодержащих минералов из тонких и ультратонких фракций, позволят отделить серебрясодержащие сульфиды от не содержащих благородные металлы сульфидов железа.

Цель работы — исследование новой композиции комплексообразующих реагентов: триамина циануровой кислоты ТЦК и термоморфного полимера ТМПФ для селективной флокуляции шламовых фракций серебрясодержащих сульфидов при флотации комплексных оловянных руд.

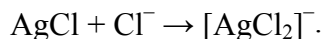
ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ионы серебра образуют прочные комплексы с лигандами, содержащими азот, серу, фосфор и др. [3]. 1,3,5-триазин-2,4, 6-триамин (по ИЮПАК) или триамид циануровой кислоты характеризуется наличием трех реакционноспособных аминогрупп, симметрично расположенных на химически стабильном кольце триазина. ТЦК относится к классу циклических цианамидов и обладает комплексом свойств, являющихся следствием энергетической стабильности триазиновых ядер. К ним относятся тепло-, свето- и химическая стойкость, а также способность образовывать полифункциональные реакционноспособные химические соединения. ТЦК широко применяется в различных сферах химической промышленности и крупнотоннажно выпускается предприятиями оргсинтеза. В последнее время, вследствие увеличивающегося количества недобросовестных производителей сухого молока, возникла необходимость в экспресс-анализе ТЦК в водных растворах сухого молока. Для этого были разработаны калориметрические методы анализа, основанные на способности ТЦК образовывать комплексы с коллоидными частицами благородных металлов (серебра и золота), дестабилизируя последние [4–9]. Образующиеся при этом хелаты серебра с азотсодержащими лигандами могут являться новой группой молекулярных предшественников для получения более прочных комплексных соединений с применяемыми сульфидрильными собирателями. Во флотационном процессе ТЦК может быть использован как активатор тонкой фракции минералов серебра. В качестве собирателей выступают бутиловый ксантогенат и дитиофосфат.

В качестве селективного флокулянта применяли термоморфный полимер, разработанный в ИПКОН РАН [10–13], с функциональной группой фенилфосфина (ТМПФ), синтезированный на основе N-изопропилакриламида. Ранее были установлены селективные флокулирующие свойства ТМПФ по отношению к тонкодисперсным золотосодержащим сульфидным минералам — пириту и арсенопириту. Для исследования механизма действия реагентов на поверхности серебра адаптировали уже разработанную методику нанесения благородного металла на поверхность сульфидов, моделируя тем самым геологические процессы формирования серебра в коренных рудах [14, 15].

Для получения серебрясодержащего геоматериала использовали галенит и пирит фракций $-0.071 + 0.044$, $-0.044 + 0.02$ и $-0.02 + 0.01$ мм массой 220, 80 и 60 г соответственно. Каждую из фракций крупности разделяли на делителе Джонса на две равные навески. Первую партию навесок обрабатывали раствором, содержащим комплекс $[\text{AgCl}_2]^-$. Для получения данного рас-

твора применяли хлористое серебро, полученное при взаимодействии азотнокислого серебра с раствором хлористого калия. Нерастворимый осадок хлорида серебра отфильтровывали. Известно, что хлорид серебра растворяется в значительной степени в большом избытке соляной кислоты вследствие образования комплексных анионов $[\text{AgCl}_2]^-$:



Мономинеральные навески перемешивали механической верхнеприводной мешалкой в течение 5 ч, после чего промывали водопроводной, а затем дистиллированной водой. Далее минералы отфильтровывали и высушивали на воздухе. Вторую часть навесок параллельно обрабатывали раствором соляной кислоты той же молярной концентрации (0.25 моль/дм^3) в тех же условиях. Фракцию $-0.071 + 0.044 \text{ мм}$ использовали для флотационных исследований, $-0.044 + 0.02 \text{ мм}$ — для сорбционных экспериментов, $-0.02 + 0.01 \text{ мм}$ — для опытов по флокуляции.

Мономинеральные аншлифы галенита, пирита и халькопирита обрабатывали $[\text{AgCl}_2]^-$ -содержащим раствором и анализировали с помощью оптического микроскопа Olympus Vx51, лазерного сканирующего конфокального микроскопа ЛСКМ KEYENCE VK-9700 и аналитического сканирующего электронного микроскопа LEO 1420VP, оснащенного рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором INCA 350. В результате получены изображения поверхности аншлифов минералов и рентгеновские спектры соединений до и после контакта минералов с растворами реагентов.

Мономинеральную флотацию сульфидов проводили на лабораторной механической машинке с объемом камеры $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$. Класс крупности $-0.071 + 0.044 \text{ мм}$, масса навески составляла 1 г. В качестве собирателей сульфидов использовали ксантогенат и аэрофлот (0, 20, 40, 60, 80 мг/кг соответственно), модификатора — 1,3,5-триазин-2,4,6-триамина (0, 20 мг/кг), пенообразователя — метилизобутилкарбинол (15 мг/кг). Время агитации с модификатором 3 мин, с собирателем — 1 мин, с пенообразователем — 1 мин, порядок подачи при флотации: модификатор, собиратель, пенообразователь последовательно. При флотации дитиофосфатом пенообразователь не использовался. После обработки сульфидов в кислой среде их флотационная активность повышалась, поэтому флотацию выполняли в щелочной среде, создаваемой известковым молоком при pH 9–9.2.

Остаточную концентрацию реагента после контактирования определяли методом УФ-спектрофотометрии на спектрометре Shimadzu UV-1700. Навеску минерала массой 1 г перемешивали в 25 мл раствора CaO в течение 3 мин верхнеприводной мешалкой, жидкую фазу отфильтровывали, добавляли 25 мл ТЦК, перемешивали 3 мин и отфильтровывали. Фильтрат помещали в кювету и анализировали на спектрометре. Для нейтрализации помех в качестве фоновой кюветы применяли фильтрат, полученный после контакта минерала с известковой водой. Спектры ТЦК в растворах хлористого и азотнокислого серебра также снимали относительно фоновых растворов.

Для установления флокулирующих свойств реагентов использовали класс крупности минералов $-0.02 + 0.01 \text{ мм}$. Минеральную суспензию анализировали на спектрометре Shimadzu UV-1700 в режиме кинетики светопропускания при длине волны видимой части спектра 500 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изображения, полученные с помощью лазерного конфокального микроскопа (рис. 1) показали, что в результате обработки сульфидных аншлифов $[\text{AgCl}_2]^-$ -содержащим раствором на активных центрах поверхности сульфидных минералов образуется микронное металлическое серебро различной конфигурации. Наиболее активно образование серебряных кластеров проходило на галените. Наименьший рост кристаллов наблюдался на халькопирите.

Полученные аншлифы обрабатывали 0.05 % раствором ТЦК в течение 10 мин, после чего промывали водой и высушивали на воздухе. На рис. 2 представлены изображения обработанного аншлифа галенита с лазерного микроскопа, на которых наблюдались новые образования желтовато-коричневого цвета, частично покрывающие кристаллы серебра. В рентгеновском

спектре новой фазы присутствуют полосы O, C и N, характерные для элементов, входящих в состав ТЦК. Данные результаты свидетельствуют об образовании прочного соединения ТЦК с серебром на поверхности галенита.

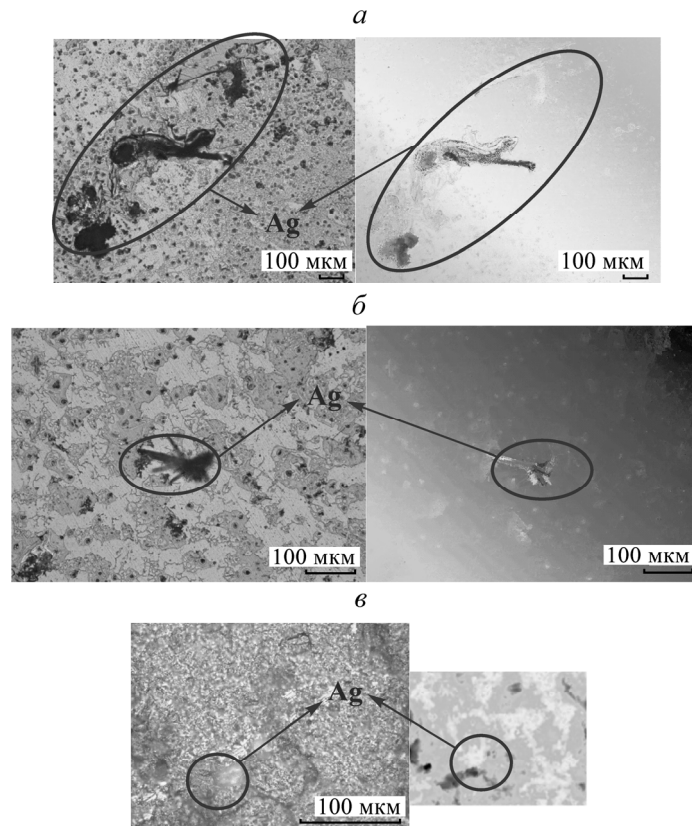


Рис. 1. LCM-изображения аншлифов сульфидных минералов с серебром: *a* — пирита Pb-Ag; *б* — галенита Gn-Ag; *в* — халькопирита Cu-Ag

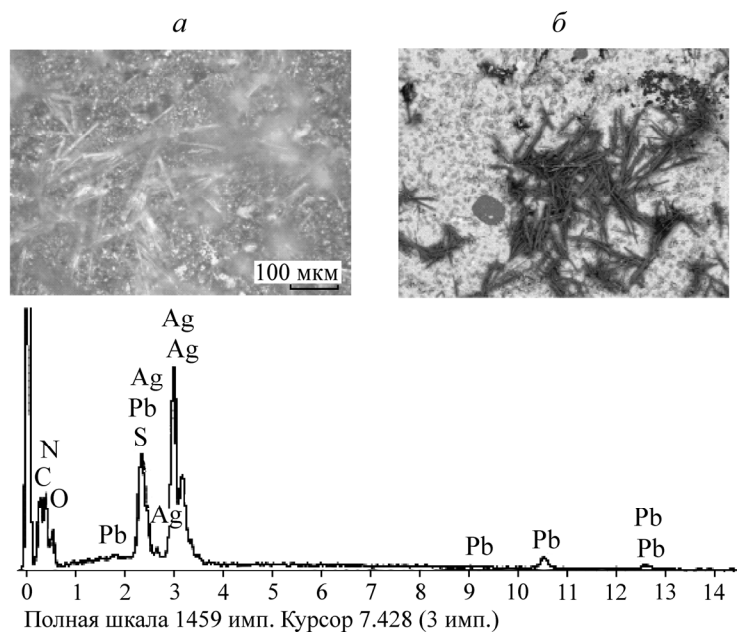


Рис. 2. LCM-изображения аншлифа PbS-Ag после контакта с раствором ТЦК, полученные: *a* — на микроскопе KEYENCE с VK-9700; *б* — на растровом электронном микроскопе LEO 1420VP; *в* — рентгеновский спектр

Адсорбция ТЦК на галените подтверждена снижением концентрации реагента в растворе, идентифицированной по светопоглощению ТЦК при характеристическом максимуме 235 нм. После контакта с серебросодержащими фракциями сульфидов в 0.01 % растворе наблюдается значительное снижение концентрации ТЦК в фильтрате (рис. 3), который практически полностью адсорбируется на галените и пирите.

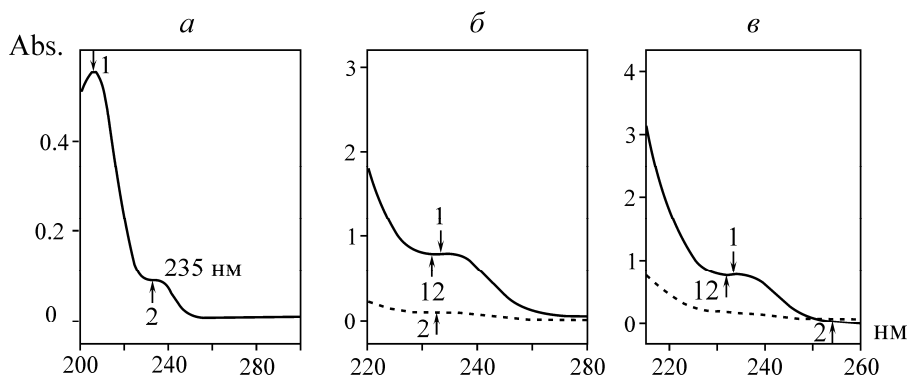


Рис. 3. УФ-спектры водного раствора ТЦК (а); водного раствора ТЦК до и после контакта с минералом: б — пиритом; в — галенитом

Для исследования продуктов взаимодействия ТЦК с серебром проанализированы УФ-спектры растворов ТЦК, в которые добавлялись растворы, содержащие $[AgCl_2]^-$ -ион и нитрат серебра в различных концентрациях. Однако по изменению спектров в данных условиях не удалось однозначно установить образование соединения ТЦК с серебром из-за отсутствия характеристического максимума поглощения нового соединения.

Кинетика осаждения шламовых фракций серебросодержащих сульфидных минералов в присутствии ТЦК и ТМПФ оценивалась по светопропусканию минеральной суспензии при длине волны 500 нм. Проводилось пять параллельных опытов на Ag-содержащем галените и пирите при разных реагентных режимах: стандартный опыт (без реагентов), ТЦК (20 мкг/г), ТМПФ (10 мкг/г), композиция ТЦК и ТМПФ (20 + 10 мкг/г и 10 + 20 мкг/г соответственно). Полученные результаты представлены на рис. 4.

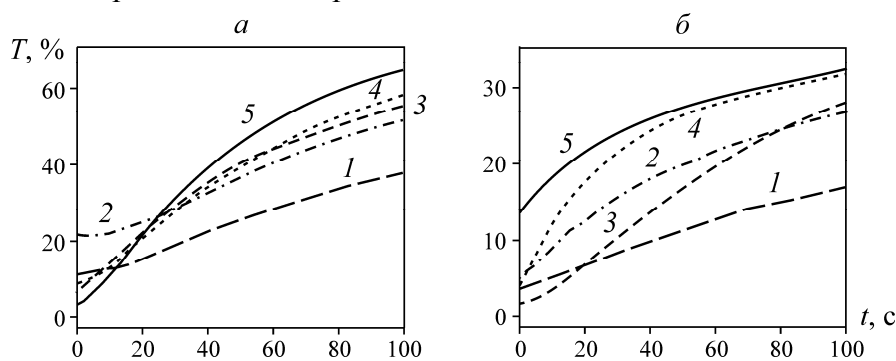


Рис. 4. Кинетика светопропускания шламовой фракции: а — Ag-Gn; б — Ag-Py (1 — без реагентов; 2 — 20 мкг/г ТЦК; 3 — 10 мкг/г ТМПФ; 4 — 20 мкг/г ТЦК + 10 мкг/г ТМПФ; 5 — 10 мкг/г ТЦК + 20 мкг/г ТМПФ)

Введение предложенных реагентов и их комбинаций увеличивает скорость осаждения Ag-содержащих сульфидных шламов. Для галенита оказалась наиболее эффективной комбинация ТЦК и полимера при соотношении 2 : 1. Для пирита подобной дифференциации не наблюдается. И в том и в другом случае наиболее эффективная кинетика осаждения проходит при совместном применении ТЦК с ТМПФ.

Результаты мономинеральной флотации сульфидов при различных реагентных режимах приведены на рис. 5.

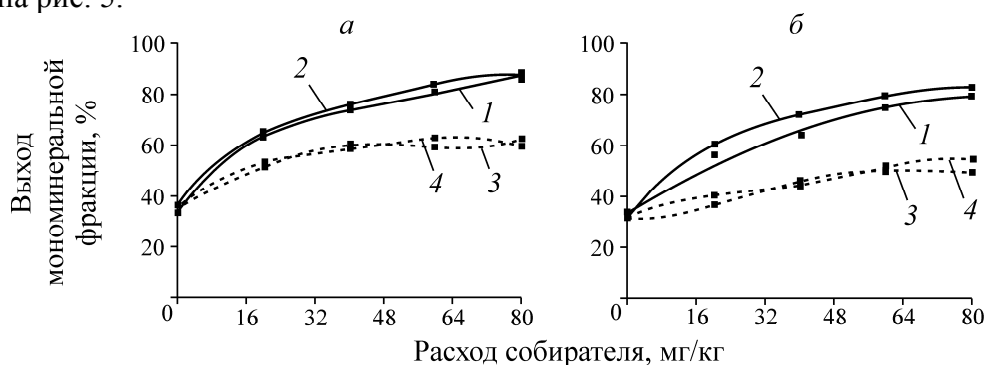


Рис. 5. Сравнительные результаты мономинеральной флотации сульфидов с применением ТЦК: а — галенит; б — пирит (1 — ксантогенат; 2 — ксантогенат + 20 мг/кг ТЦК; 3 — дитиофосфат; 4 — дитиофосфат + 20 мг/кг ТЦК)

Флотационными экспериментами установлено, что ксантогенат активно флотирует все сульфиды (до 87 %) в сравнении с дитиофосфатом, где выход концентрата не превышал 62 %. Пирит, обработанный раствором хлористого серебра $Pu-Ag$, флотируется дитиофосфатом активнее, чем необработанный минерал. При этом флотация ксантогенатом обеих фракций пиритов примерно одинаковая.

При введении ТЦК выход серебросодержащего пирита при флотации ксантогенатом увеличивается на 7–12 %. Прирост выхода серебросодержащего галената в тех же условиях вырос незначительно, примерно на 2–5 %. При флотации дитиофосфатом в присутствии ТЦК возрастает выход галенита и пирита с серебром на 2–7 %. На флотацию этих же сульфидов, не содержащих серебро, ТЦК практически не влияет.

ВЫВОДЫ

Методами лазерной и электронной микроскопии определена морфология и элементный состав соединений реагента 1,3,5-триазин-2,4,6-триамин (по ИЮПАК) или триамид циануровой кислоты (ТЦК) на поверхности обогащенного серебром галенита $PbS-Ag$ и пирита FeS_2-Ag . На аншлифах минералов $PbS-Ag$ и FeS_2-Ag после контакта с ТЦК зафиксирована вновь образованная фаза, покрывающая частицы серебра, в рентгеновском спектре которой присутствуют полосы O, C и N, что свидетельствует об образовании прочного соединения ТЦК с серебром. Адсорбция ТЦК подтверждена снижением концентрации реагента в растворе, идентифицированной по светопоглощению ТЦК при характеристическом максимуме 235 нм.

Получены новые экспериментальные данные по кинетике селективной флокуляции ультратонких классов серебросодержащих сульфидных минералов при воздействии ТЦК и ТМПФ:

— УФ-спектрофотометрией показано значительное снижение концентрации триаминотриазина в растворе после контакта с серебросодержащим пиритом и галенитом по сравнению с не содержащими серебро минералами, что свидетельствует о селективном взаимодействии ТЦК с серебром;

— совместное введение ТЦК и термоморфного полимера ТМПФ в сульфидную шламовую суспензию приводит к ускорению осаждения шламовой фракции, что способствует образованию минеральных агрегатов из тонких классов серебросодержащих минералов и улучшению показателей дальнейшей флотации;

— введение ТЦК в процесс флотации способно обеспечить снижение потерь микронного серебра: по результатам мономинеральной флотации серебросодержащего пирита класса $-0.071 + 0.044$ мм бутиловым ксантогенатом выход FeS_2-Ag возрастает на 12 %, $PbS-Ag$ — на 7 %.

В целом полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения композиции триамида циануровой кислоты и термоморфного полимера в качестве модификаторов флокуляции шламовых фракций серебросодержащих минералов, применение которой в сочетании с основными собирателями при флотации серебросодержащих оловянных руд поможет снизить потери микронного серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Матвеев А. И., Еремеева Н. Г.** Технологическая оценка месторождений олова Якутии / отв. ред. С. М. Ткач; ИГД Севера СО РАН. — Новосибирск: Гео, 2011. — 119 с.
2. **Пляшкевич А. А.** Минералогия и геохимия олово-серебро-полиметаллических месторождений Северо-Востока России. — Магадан: СВКНИИ ДВО РАН, 2002. — 72 с.
3. **Пятницкий И. В., Сухан В. В.** Аналитическая химия серебра / под ред. А. П. Виноградова. — М.: Наука, 1975. — 284 с.
4. **Wagers K., Chui T., and Adem S.** Effect of pH stability of gold nanoparticles and their application for melamine detection in infant formula, *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*; e-ISSN: 2278–5736, Vol. 7, Issue 8, Ver. II (August 2014). — P. 15–20.
5. **Li L., Li B., Cheng D., and Mao L.** Visual detection of melamine in raw milk using gold nanoparticles as colorimetric probe, *Journal Food Chemistry*, Oktober 2010; Vol. 122, Issue 3. — P. 895–900.
6. **Ping H., Zhang M., Li H., Li S., Chen Q., Sun C., and Zhang T.** Visual detection of melamine in raw milk by label-free silver nanoparticles, *Food Control*, 23 (1). — P. 191–197.
7. **Li J., Huang P., and Wu F.** Colorimetric detection of melamine based on p-chlorobenzenesulfonic acid-modified AuNPs, *Journal of Nanoparticle Research*, 13, June 2016. — 156 p.
8. **Xing H., Zhan S., Wu Y., Heac L., and Zhou P.** Sensitive colorimetric detection of melamine in milk with an aptamer-modified nanogold probe, *RSC Advances*, Issue 38, 2013. — P.17424–17430.
9. **Paul I. E., Rajeshwari A., Satija J., Raichur A. M., Chandrasekaran N., and Mukherjee A.** Fluorescence based study for melamine detection using gold colloidal solutions, *Journal of Fluorescence*, November 2016, Vol. 26, Issue 6. — P. 2225–2235.
10. **Чантурия В. А., Недосекина Т. В., Гетман В. В., Гапчич А. О.** Новые реагенты для извлечения благородных металлов из труднообогатимых руд и продуктов // ФТПРПИ. — 2010. — № 1. — С. 78–84.
11. **Чантурия В. А., Гетман В. В.** Экспериментальные исследования взаимодействия модифицированных термоморфных полимеров с золотом и платиной в условиях обогащения труднообогатимых руд благородных металлов // ФТПРПИ. — 2015. — № 3. — С. 138–144.
12. **Chanturiya V. A., Matveeva T. N., Ivanova T. A., and Getman V. V.** Mechanism of interaction of cloud point polymers with platinum and gold in flotation of finely disseminated precious metal ores, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2016, Vol. 37, No. 3. — P. 187–195.
13. **Матвеева Т. Н., Чантурия В. А., Гапчич А. О.** Извлечение тонкодисперсных микро- и наночастиц золота с применением термоморфного полимера с функциональной группой дифенилфосфина // ФТПРПИ. — 2017. — № 3. — С. 131–140.
14. **Чантурия В. А., Иванова Т. А., Копорулина Е. В.** Методика оценки эффективности взаимодействия флотационных реагентов с золотосодержащим пиритом // Цв. металлы. — 2010. — № 8. — С. 16–19.
15. **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.