

## ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765

### ДЕЙСТВИЕ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОБИРАТЕЛЕЙ ПРИ ФЛОТАЦИИ ПЛАТИНОМЕТАЛЬНОГО МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

**В. А. Чантурия, А. А. Лавриненко, Л. М. Саркисова, Т. А. Иванова,  
Н. И. Глухова, Э. А. Шрадер, И. В. Кунилова**

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН, E-mail: lavrin\_a@mail.ru,  
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Изучено влияние сульфидрильных фосфорсодержащих собирателей (ФСС) на флотацию медно-никелевой руды, содержащей металлы платиновой группы. Показана эффективность применения композиций ФСС и бутилового ксантогената. Определено оптимальное их соотношение. Изучено влияние исследуемых реагентов на электродный потенциал и гидрофобность поверхности пирротина, пентландита и платиновой черни. Методами УФ- и ИК-спектrophотометрии установлено образование дисульфида диизобутилдитиофосфината на поверхности пирротина.

*Медно-никелевая руда, пирротин, пентландит, платиновая чернь, фосфорсодержащие сульфидрильные собиратели, диизобутилдитиофосфинат натрия, флотация, электродный потенциал, гидрофобность поверхности, адсорбция*

При флотации содержащих платиноиды медно-никелевых руд широко используются в качестве основного собирателя сульфидов алкилдитиокарбонаты (ксантогенаты), которые позволяют переводить в концентрат большую часть элементов платиновой группы (ЭПГ), связанную с сульфидами. Однако диалкилдитиокарбонаты малоэффективны при флотации свободных форм платиноидов, которые флотируются медленнее по сравнению с сульфидами основных металлов. Причины плохой флотуемости свободных форм платиноидов мало изучены, но главными считаются тонкая вкрапленность свободных форм ЭПГ, недостаточно сильное взаимодействие с ксантогенатом и отрицательное влияние используемого в качестве активатора медного купороса и серосодержащих ионов, являющихся продуктами окисления сульфидов [1, 2]. Поэтому при флотации содержащих платиноиды медно-никелевых руд используют дополнительный собиратель, обычно диалкилдитиофосфаты. На Норильском горно-металлургическом комбинате для извлечения минералов платиновой группы (МПГ) применяется реагент ДП-4, представляющий собой малорастворимый органический сульфонат кальция, который подается во флотационную пульпу в виде водной эмульсии 5 %-го раствора в моторном дизельном топливе.

Проведенные в ИПКОН РАН исследования по разработке селективных реагентов для флотации Cu-Ni-Pt руд показали перспективность применения комбинаций бутилового ксантогената с реагентами-комплексобразователями [3]. При флотации медно-никелевых руд Норильска предложено использовать в качестве селективного к платиноидам собирателя диизобутилди-

тиофосфинат натрия (ДИФ) [4], который может образовывать более прочные комплексы с платиноидами по сравнению с дитиофосфатами не только в растворе [5], но и с металлом на поверхности минералов [6].

В настоящее время реагенты, в состав которых входят алкил- и арилдитио- и монотиофосфаты, алкилдитио- и монотиофосфинаты, производятся в промышленном масштабе и применяются при флотации полиметаллических руд в качестве добавки к основному собирателю сульфидов — ксантогенату [7].

Цель исследований — изучение влияния ФСС на эффективность извлечения платиноидов, находящихся как в свободной форме, так и связанных с сульфидами, а также других ценных компонентов медно-никелевых руд на примере забалансовой медно-никелевой руды отработанного месторождения Нюд II. Эта руда является типичным представителем многочисленных рудопоявлений на территории Мончегорского района, запасы которых взяты в регионе на учет как прогнозные ресурсы ЭПГ, несмотря на невысокое содержание платиноидов.

### ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА

По данным рентгенофлуоресцентного<sup>1</sup> 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 %; SiO<sub>2</sub> — 25 %; MgO — 8.73 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 6.40 %; CaO — 2.78 %; Na<sub>2</sub>O — 0.52 %; Co — 0.1 %. Минералогический<sup>2</sup> и рентгенофазовый анализы<sup>3</sup> 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 сростании с сульфидами и нерудными минералами. Нерудная составляющая руды 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 пирометаллургической переработки никелевого концентрата приведет к увеличению потерь этих металлов. Получение селективного никелевого концентрата с содержанием Ni 10 %, удовлетворяющего требованиям пирометаллургической переработки, является сложной задачей ввиду близости флотационных свойств пентландита и пирротина, а также их тонкого взаимопрорастания.

О тесной взаимосвязи между извлечениями палладия и платины и извлечениями никеля, серы и железа при флотации свидетельствуют рассчитанные по флотационным опытам коэффициенты корреляции. В соответствии со шкалой Чеддека тесная взаимосвязь отмечается 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 сульфидами никеля и железа.

<sup>1</sup>Выполнен Н. Г. Новиковой на приборе Termo Тесно фирмы ARL Advant□X в Центре изучения природного вещества ИПКОН РАН.

<sup>2</sup>Проводилось в НИТУ “МИСиС” под руководством А. Р. Макавецкаса.

<sup>3</sup>Выполнен А. В. Подгаецким в Центре изучения природного вещества ИПКОН РАН.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о необходимости обеспечения высокого извлечения пентландита и пирротина для наиболее полного извлечения металлов платиновой группы и никеля, что может быть достигнуто при коллективной флотации сульфидов из данной пробы медно-никелевой руды, концентрат которой может быть переработан методами гидрометаллургии.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОТИРУЕМОСТИ ПИРРОТИНА И МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ РУДЫ СУЛЬФ-ГИДРИЛЬНЫМИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ СОБИРАТЕЛЯМИ И ИХ КОМБИНАЦИЕЙ С БУТИЛОВЫМ КСАНТОГЕНАТОМ

При флотации исследуемой Cu-Ni забалансовой руды изучено влияние ряда фосфорсодержащих сульфгидрильных собирателей (ФСС) компании Cytec, основным действующим компонентом которых являются диизобутидитиофосфинат натрия (Aerophine 3418A) и его композиции с диизобутилмоноитиофосфинатом (Aerophine 3416) и диизобутилдитиофосфатом (Aerophine 3406), а также дикрезилдитиофосфат натрия (Aero 8761).

Собирательная способность реагентов оценивалась по результатам флотации мономинеральной фракции природного образца пирротина, представленного в основном гексагональной фазой со следами (менее 1 %) халькопирита, магнетита и пентландита. При флотации с ФСС происходит более высокий выход концентрата, чем с бутиловым ксантогенатом (рис. 1).

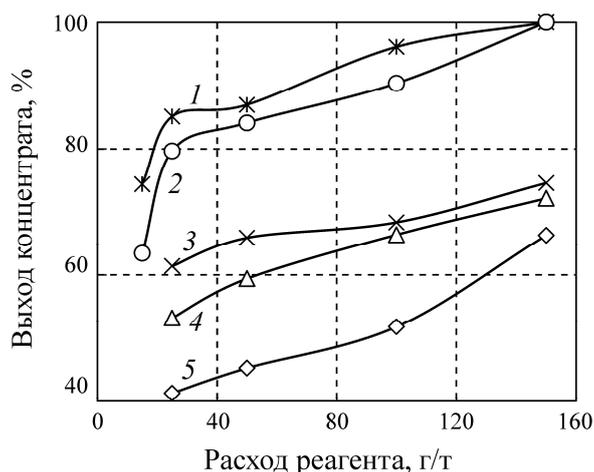


Рис. 1. Флотация пирротина сульфгидрильными фосфорсодержащими реагентами при pH 8.5: 1 — Aerophine 3416; 2 — Aerophine 3406; 3 — Aerophine 3418A; 4 — бутиловый аэрофлот; 5 — бутиловый ксантогенат

Сравнение флотируемости измельченной до 60 % класса  $-40$  мкм забалансовой руды месторождения Нюд II бутиловым ксантогенатом калия и реагентом Aerophine 3416 при использовании в качестве депрессора пустой породы — жидкого стекла (750 г/т) показало более высокое извлечение никеля (95 %) при расходе Aerophine 3416 — 50 г/т. В присутствии бутилового ксантогената при таком же расходе извлечение Ni составило 51 %. При флотации с Aerophine 3416 получен концентрат более низкого качества по никелю, что свидетельствует о его высокой собирательной способности по отношению ко всем сульфидам. Изучение влияние добавок ФСС к бутиловому ксантогенату на флотацию руды проводилась по схеме, представленной на рис. 2.

ФСС подавались в пульпу перед бутиловым ксантогенатом, что, согласно результатам работы [8], дает наибольший эффект. Концентраты основной и контрольной флотаций объединялись. В случае использования композиций собирателей соотношение бутилового ксантогената и ФСС составляло 1 : 3, которое, по данным компании Cytec [7] и результатам ранее проведен-

ных исследований [9], является оптимальным. Полученные результаты показывают, что применение композиции собирателей приводит к значительному росту выхода концентрата и извлечения платины, палладия, никеля и серы (рис. 3), а также 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 %.

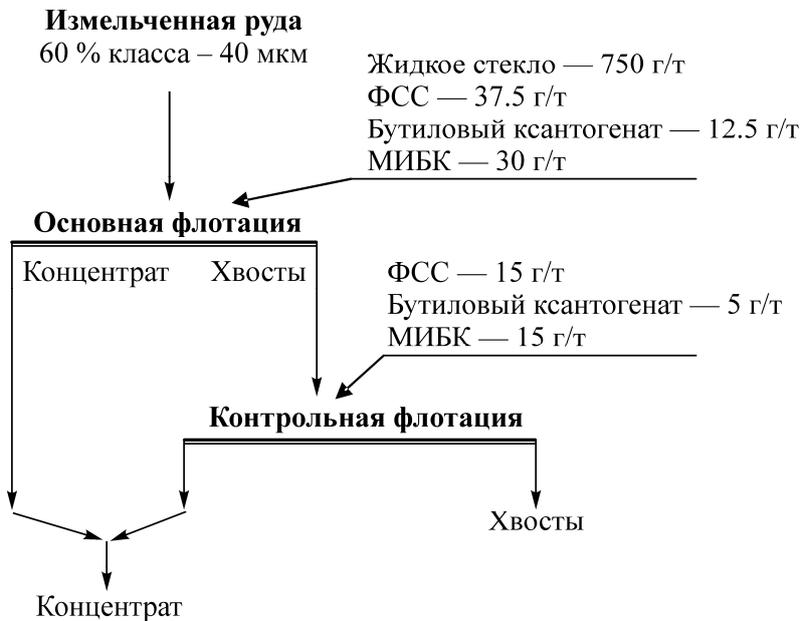


Рис. 2. Схема проведения флотационных опытов (МИБК — метилизобутилкетон)

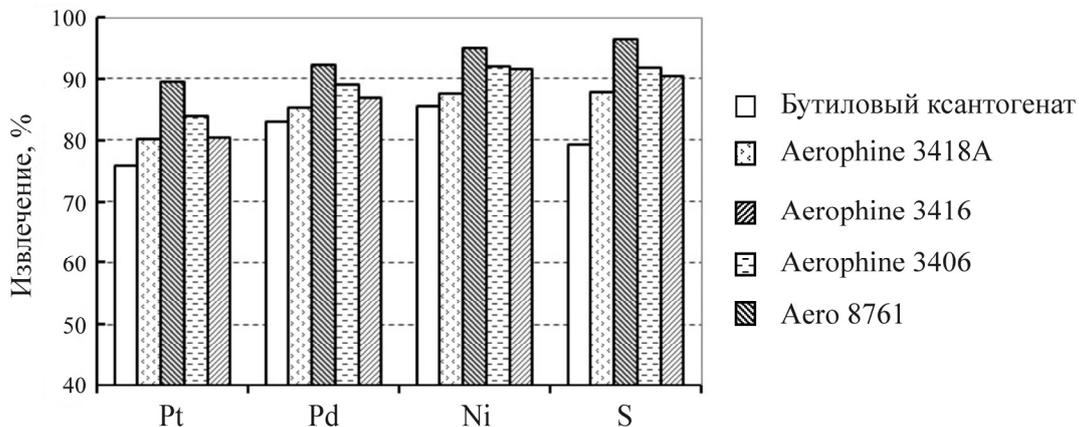


Рис. 3. Результаты флотации руды месторождения Нюд II бутиловым ксантогенатом и его сочетанием с ФСС в соотношении 1 : 3

Исследование влияния соотношения Aerophine 3416 и бутилового ксантогената калия при постоянном расходе суммы собирателей 50 г/т позволило установить, что содержание Aerophine 3416 от 50 до 75 % в композиции с бутиловым ксантогенатом незначительно сказывается на показателях флотации Pt и Pd и позволяет отдать предпочтение соотношению собирателей 1 : 1 (рис. 4). Для обеспечения более полного извлечения Ni предпочтительно соотношение 3 : 1.

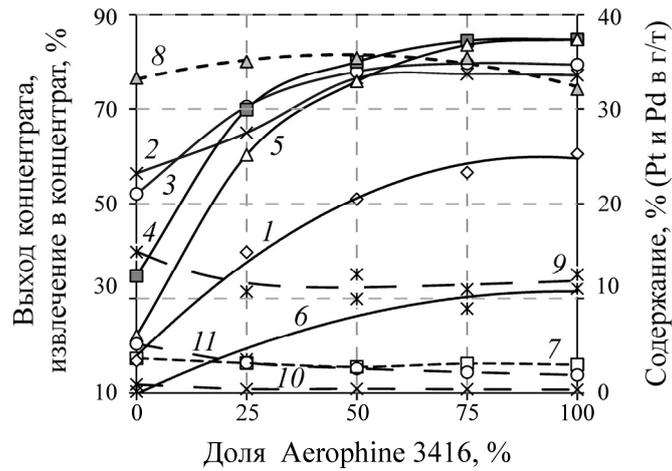


Рис. 4. Флотируемость пробы руды в зависимости от содержания Aerophine 3416 в композиции с бутиловым ксантогенатом: 1 — выход концентрата; извлечение: 2 — Pt, 3 — Pd, 4 — Ni, 5 — S, 6 — SiO<sub>2</sub>; содержание: 7 — Ni, 8 — S, 9 — SiO<sub>2</sub>, 10 — Pt, 11 — Pd

**ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ**

Действие реагентов при флотации ЭПГ изучалось на природных образцах пирротина и пентландита, являющихся основными носителями ЭПГ, а также на платиновой черни, ввиду недоступности минеральных форм ЭПГ.

Для выявления характера закрепления собирателей на минерале исследовали влияние ФСС и бутилового ксантогената на электродный потенциал пирротина, пентландита и платиновой черни в дистиллированной воде (рис. 5) и боратном буферном растворе (рН 8.4).

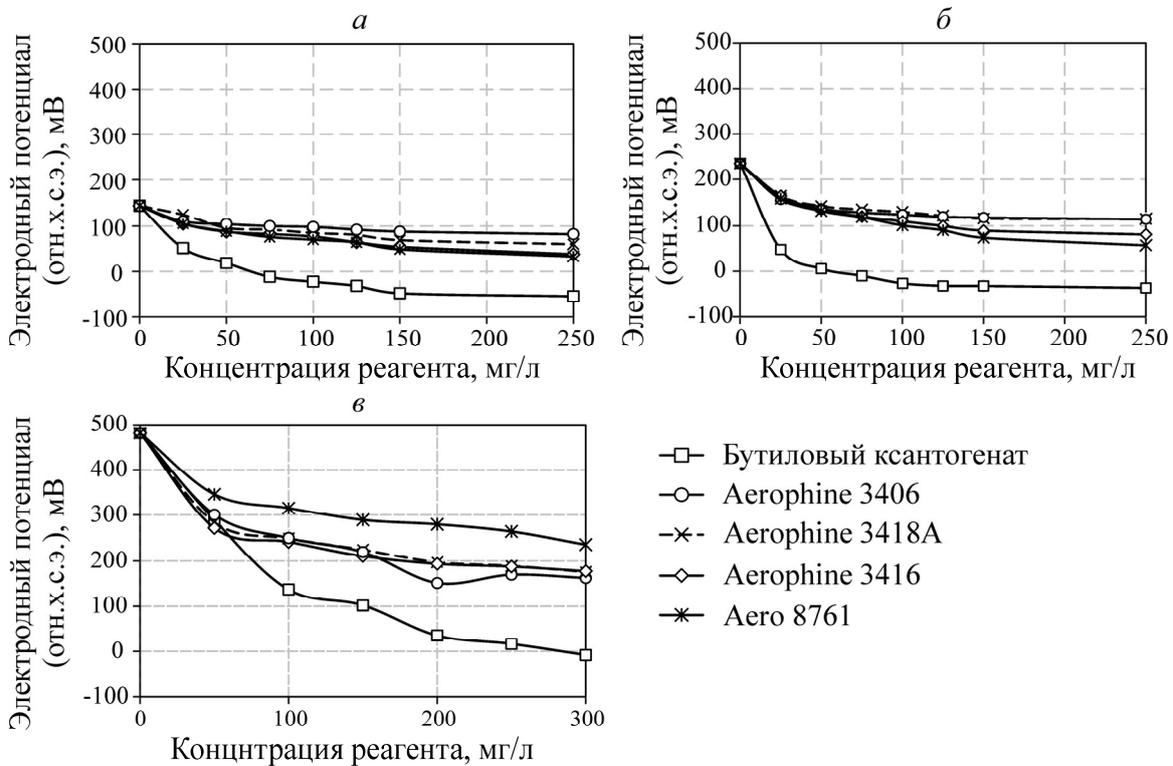


Рис. 5. Электродные потенциалы пирротина (а), пентландита (б) и платиновой черни (в) в присутствии реагентов в дистиллированной воде

ФСС в меньшей степени сдвигают электродный потенциал исследуемых образцов в сторону отрицательных значений по сравнению с бутиловым ксантогенатом, что свидетельствует о слабом химическом взаимодействии их с исследуемыми сульфидными минералами и платиной. В растворах ФСС наиболее значительно понижается электродный потенциал на платиновой черни и менее всего на пирротине. В боратном буферном растворе (рН 8.4) потенциал электрода из платиновой черни в присутствии всех реагентов снижается в меньшей степени, чем в дистиллированной воде. На пентландитовом и пирротиновом электродах в растворах ФСС потенциал практически не меняется и незначительно убывает лишь в присутствии бутилового ксантогената. Полученные данные свидетельствуют о более сильном химическом взаимодействии ФСС с платиновой чернью по сравнению с пентландитом и пирротинном.

Изучение адсорбции реагентов при различных концентрациях проводилось на синтезированном образце гексагонального пирротина<sup>4</sup> по остаточной концентрации методом УФ-спектроскопии. Выявлено, что бутиловый ксантогенат адсорбируется на поверхности в большем количестве, чем диизобутилдитиофосфинат натрия (ДИФ) при исходной концентрации каждого из реагентов 150 мг/л. При совместном присутствии ДИФ и бутилового ксантогената и первоочередной подаче ДИФ их адсорбция на пирротине не снижается, что свидетельствует об отсутствии конкуренции. С помощью экстракционно-спектрофотометрической методики установлено, что ДИФ закрепляется на поверхности пирротина в виде дисульфида (рис. 6).

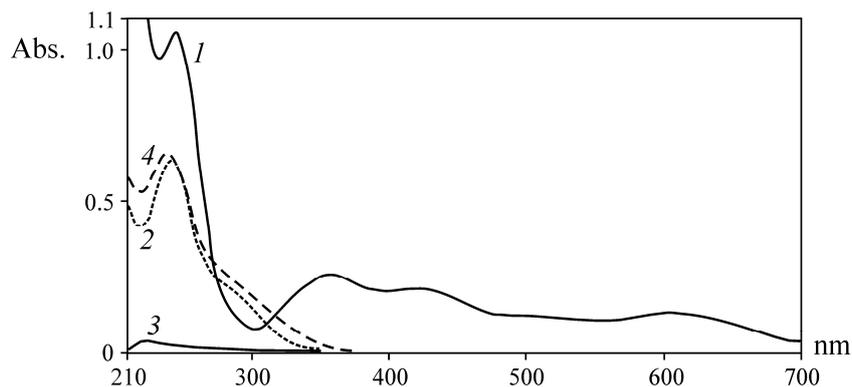


Рис. 6. УФ-спектры диизобутилдитиофосфината Fe(III) (1), дисульфида ДИФ (2), ДИФ в гексане (3) и гексанового смыва с поверхности пирротина, обработанного собирателем (4)

Наличие химического взаимодействия ДИФ с поверхностью природного образца пирротина (Fe — 54.4 %; S — 45 %; Ni — 0.08 %; Cu — 0.01 %; Pb — 0.02 %; Si — 0.09 %), представленного на 55 % моноклинной фазой, подтверждено методом ИК-фурье спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (рис. 7). После контакта пирротина с  $10^{-3}$ М раствором ДИФ в известковой слабощелочной среде обнаружено смещение максимумов характеристических частот колебаний связей P=S ( $680, 669 \text{ см}^{-1}$ ) и P-S ( $590, 560, 525.5 \text{ см}^{-1}$ ), принадлежащих ДИФ, в сторону низких частот на  $10 \text{ см}^{-1}$  для связи P=S и на  $2-5 \text{ см}^{-1}$  для связи P-S (рис. 7а, в), что, согласно данным [10], соответствует образованию бидентатно-циклической координации лигандов к металлу посредством обоих атомов серы. Образование дополнительных связей с максимумами в области частот  $610$  и  $575 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует, возможно, об образовании связей иона железа (III) с серой реагента. Смещение полосы связи S-S пирротина

<sup>4</sup> Синтезирован в Институте проблем промышленной экологии Севера Кольского НЦ РАН Е. А. Красавцевой методом Куллерада.

в области  $497\text{ см}^{-1}$  к меньшей частоте  $485\text{ см}^{-1}$  указывает на перестройку связей серы в поверхностном слое пирротина с увеличением прочности связи и, согласно данным [11], на образование дисульфида; при этом установлено образование новой связи, характеризуемой двойным максимумом  $496.6$  и  $500\text{ см}^{-1}$ .

Способность реагентов гидрофобизировать поверхность изучалась путем измерения силы отрыва пузырька воздуха от шлифов пирротина и пентландита и от пластинки платиновой черни (рис. 8). Наибольшая гидрофобизация поверхности достигалась с использованием смеси бутилового ксантогената с фосфорсодержащими сульфгидрильными реагентами в соотношении от 1 : 1 до 1 : 3.

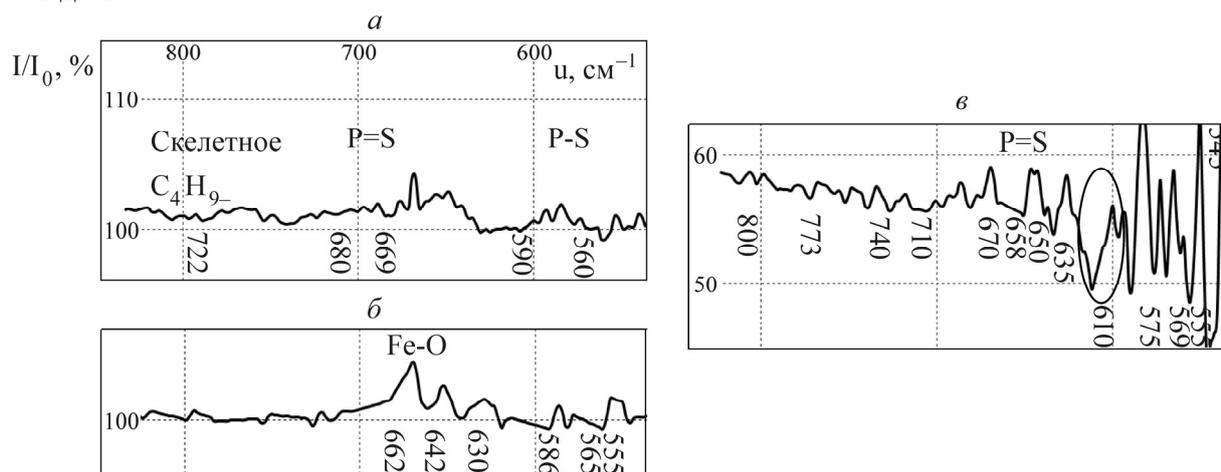


Рис. 7. Фрагменты ИК-фурье спектров: *a* — водный раствор ДИФ (спектр сравнения — спектр дистиллированной воды); *б* — пирротин (спектр сравнения — спектр воздуха); *в* — пирротин после обработки раствором ДИФ (спектр сравнения — спектр воздуха)

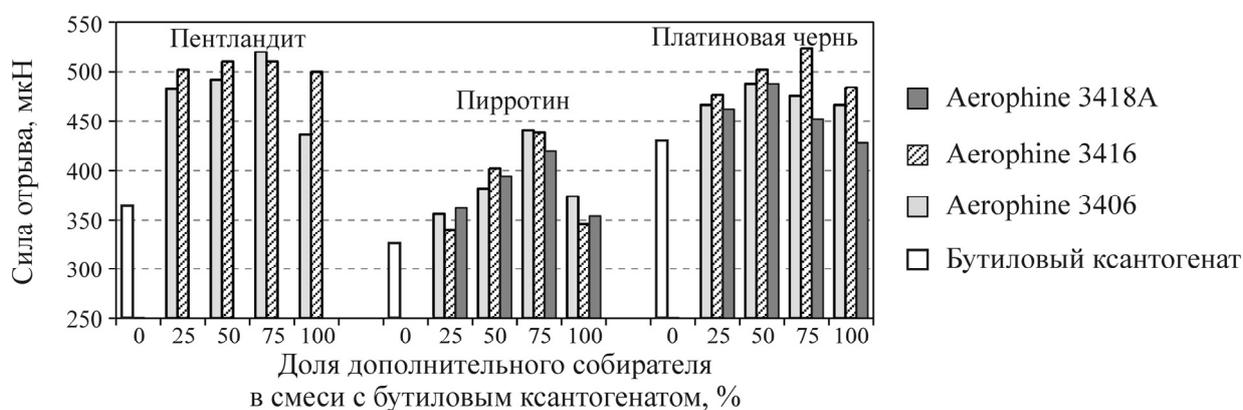


Рис. 8. Сила отрыва пузырька воздуха от поверхности шлифов в присутствии реагентов в нейтральной среде

Кроме того, следует принять во внимание, что ФСС обладают поверхностной активностью, которая, как показано в [12], способствует повышению извлечения тонких частиц (менее  $-25\text{ мкм}$ ) свободных форм платиноидов. Наши измерения поверхностного натяжения растворов ФСС по методу пластинки Вильгельми показали, что наибольшей поверхностной активностью, сравнимой с МИБК, обладает реагент Aerophine 3406. Поверхностная активность убывает в ряду: Aerophine 3406, Aero 8761, Aerophine 3416, Aerophine 3418A. Таким образом, наличие поверхностной активности у испытанных ФСС также может улучшать показатели флотации свободных форм платиноидов.

## **ВЫВОДЫ**

На основе комплекса исследований флотационных, адсорбционных, электрохимических и гидрофобных свойств сульфидов железа, никеля и платиновой черни при использовании композиций сульфгидрильных фосфорсодержащих собирателей с ксантогенатом выявлена их более высокая флотационная активность к платине, палладию и никелю за счет химического взаимодействия сульфгидрильных фосфорсодержащих собирателей с платиной и существенного повышения гидрофобности по сравнению с одним ксантогенатом, что обеспечивает эффективность процесса флотации, а совместная адсорбция обоих реагентов на сульфидах предопределяет высокое извлечение ценных компонентов в концентрат. Извлечение Pt повышается на 13.6 %, Pd — на 9.2 %, Ni — на 9.4 %.

Методами УФ- и ИК-спектрофотометрии установлено образование дисульфида диизобутилдитиофосфината на поверхности пирротина после контакта с реагентом Aerophine 3418A.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. **Penberthy C. J., Oosthuizen E. J., and Merkle R. K. W.** The recovery of platinum-group elements from UG-2 chromitite, Bushveld Complex — a mineralogical perspective, *Mineralogy and Petrology*, 1999, Vol 68.
2. **Shackleton N. J., Malysiak V., and O'Connor C. T.** Surface characteristic and flotation behavior of sperrylite and palladoarsenide, *Proceeding of IMPC XXIII, Int. J. Miner. Process.*, 2007, Vol. 85.
3. **Chanturiya V. A., Matveyeva T. N., Ivanova T. A., and Gromova N. K.** Complex-forming Reactant for effective flotation of Pt-Cu-Ni and Au-sulfide ores of Russia, *Proc. IMPC, Beijing*, 24–28 Sept., 2008.
4. **Чантурия В. А., Недосекина Т. В., Степанова В. В.** Экспериментально-аналитические методы изучения влияния реагентов-комплексообразователей на флотационные свойства платины // *ФТПРПИ*. — 2008. — № 3.
5. **Кабанова Л. К., Соложенкин П. М., Усова С. В.** Диарил- и диалкилдитиофосфиновые кислоты как аналитические реагенты // *Изв. АН Тадж. ССР, отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук.* — 1974. — № 3(53).
6. **Чантурия В. А., Иванова Т. А., Копорулина Е. В.** О механизме взаимодействия диизобутилдитиофосфината натрия с платиной в водном растворе и на поверхности сульфидов // *ФТПРПИ*. — 2009. — № 2.
7. **Mining Chemicals.** Handbook. Cytec. 2010 Edition. Version 2. *Delivering Technology Beyond Our Customers' Imagination.*
8. **Esra Bagci, Zafir Ekmekci, and Dee Bradshaw.** Adsorption behaviour of xanthate and dithiophosphate from their mixtures on chalcopyrite, *Minerals Engineering*, 2007, Vol. 20.
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. **Ибрагимова О. И.** Исследование комплексных соединений сурьмы (III) с серосодержащими лигандами методом ИК-спектроскопии // *Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук.* — 2010. — № 6.
11. **Усова С. В.** Физико-химические свойства комплексных соединений металлов с дитиокислотами фосфора: дис. ... канд. хим. наук. — Душанбе, 1984.
12. **Corin K. C., Bezuidenhout J. C., and O'Connor C. T.** The role of dithiophosphate as a co-collector in the flotation of a platinum group mineral ore, *Minerals Engineering*, Vol. 36–38, October 2012.

*Поступила в редакцию 6/VII 2015*