

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765.061

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЙ СОБИРАТЕЛЬ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ ХАЛЬКОПИРИТА

И. Г. Зимбовский¹, Т. А. Иванова¹, В. А. Чантурия¹, Е. Л. Чантурия²

¹Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
E-mail: zumbofff@gmail.com, Крюковский тупик, 4, 111020 г. Москва,

²Горный институт НИТУ "МИСИС",
Ленинский проспект, 6, 119991, г. Москва

Исследован механизм взаимодействия реагента 1-фенил-2,3-диметил 4-диметиламинопиразолон-5 (АМД) с медью в растворе и на поверхности халькопирита. Установлено, что на поверхности халькопирита АМД сорбируется химически в виде комплексного соединения с медью. Определена зависимость сорбции комплексобразующего реагента АМД на сульфиде меди от введения роданида аммония (NH₄CNS), играющего роль дополнительного лиганда, либо его смеси с уксусной кислотой. На основании проведенных исследований и данных аналитической химии определен тип сорбции на поверхности халькопирита. Проведены флотационные опыты на мономинеральной фракции халькопирита и пирита, а также на медной сульфидной руде. Флотационными исследованиями подтверждена селективность действия реагента АМД при разделении халькопирита и пирита.

Селекция сульфидов, сорбция, флотация, халькопирит, пирит, извлечение, реагенты

В работах, проведенных в ИПКОН РАН, исследован новый перспективный собиратель-комплексобразователь класса пиразолов 1-фенил-2,3-диметил 4-диметиламинопиразолон-5 (АМД) [1, 2]. Рассмотрены комплексобразующие свойства реагента АМД по отношению к цинку, определен тип сорбции реагента АМД на поверхности сфалерита и механизм его селективного действия при разделении сульфидов цинка и железа. Сорбционные и флотационные исследования показали перспективность применения реагента АМД при флотации цинксодержащих сульфидных руд [1, 2].

Ввиду того что сфалерит как основной промышленный минерал цинка содержится в полиметаллических и медно-цинковых сульфидных рудах, в данной работе проведен комплекс исследований, направленный на изучение взаимодействия реагента АМД с халькопиритом.

В процессе изучения сорбционных свойств реагента на халькопирите использованы современные методы с применением лазерной конфокальной сканирующей микроскопии (ЛКСМ) (Keyence VK-9700) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) (LEO 1420VP), оснащенной рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором (INCA 350). Для идентификации поверхностных соединений применялась УФ-спектроскопия (Shimadzu UV-1700) и ИК-фурье спектроскопия (Инфралюм FT-8).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации "Научная школа академика В. А. Чантурия" НШ-748.2014.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТА АМД С МЕДЬЮ И ПОВЕРХНОСТЬЮ ХАЛЬКОПИРИТА

Реагент АМД достаточно подробно исследован в качестве аналитического реагента в химии красителей, а также как компонент лекарственных препаратов [3, 4]. В [5] представлены данные о возможности получения комплексных соединений АМД с катионами меди (+I и +II) в воде и в присутствии дополнительных лигандов, таких как Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- . В частности, при добавлении роданид-ионов (NH_4SCN) к АМД в реакцию с ионами меди получено комплексное соединение $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}\cdot\text{H})[\text{Cu}(\text{SCN})_2]$ серо-голубого или фиолетового цвета. В [6] исследованы комплексообразующие свойства АМД по отношению к цинку, меди и некоторым другим металлам.

Для идентификации образующегося при флотации АМД комплексного соединения 1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламинопиразолона-5 на поверхности халькопирита синтезированы комплексные соединения меди с реагентом при соотношении $\text{CuCl}_2 : \text{АМД} = 1 : 1$, а также в присутствии роданида аммония при соотношении $\text{CuCl}_2 : \text{АМД} : \text{NH}_4\text{SCN} = 1 : 2 : 2$. В ультрафиолетовой области спектры АМД и соединения АМД с медью в воде и в хлороформе имеют по два максимума поглощения. Характерные для исходного АМД в хлороформе максимумы поглощения при 277 и 245 нм у соединения с медью сдвинуты влево в область более низких значений длин волн и проявились при 273 и 243 нм. Характерный для исходного АМД в воде максимум поглощения при 264 нм у комплексных соединений АМД с медью проявился при 259 нм (рис. 1).

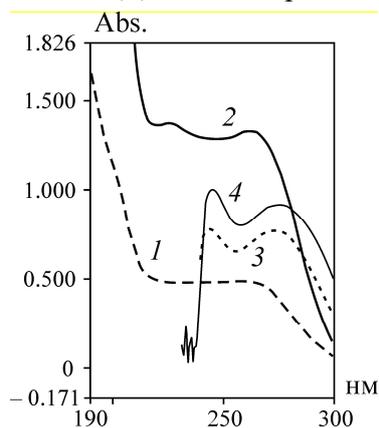


Рис. 1. УФ-спектры соединения: АМД с медью (1, 3) и АМД (2, 4); спектры 1, 2 — в воде; 3, 4 — в хлороформе

Близость характеристических максимумов исходного вещества и его соединения с металлом не позволила надежно идентифицировать их по УФ-спектрам в смывах при изучении адсорбции реагента на халькопирите. В связи с этим качественное исследование адсорбции АМД на поверхности халькопирита и идентификация поверхностного соединения проводились с помощью ИК-фурье спектроскопии (рис. 2) и электронной микроскопии.

Адсорбция реагента АМД на поверхности халькопирита идентифицирована по наличию в спектре ряда полос: 709 , 848 см^{-1} ($\nu(\text{CS})$), дуплет 950 – 964 см^{-1} , полоса 1058 см^{-1} , широкая полоса при 1330 см^{-1} ($\nu(\text{CN})$), полосы 1436 и 1498 см^{-1} , 1683 см^{-1} ($\nu(\text{CO})$). Ряд особенностей спектра, таких как положение максимума дуплета 950 – 964 см^{-1} , наличие полосы 1058 см^{-1} , свидетельствует о химической сорбции реагента АМД на халькопирите.

С помощью лазерной микроскопии на шлифе халькопирита после 10-минутного перемешивания с реагентом АМД обнаружены участки новообразований (рис. 3б, в, г), которые ранее не наблюдались (рис. 3а). Шлиф халькопирита обрабатывался 1 % раствором (50 мл) АМД при pH 7. После промывания дистиллированной водой минерал высушивался на воздухе. Судя по микрофотографиям, можно сделать вывод о неравномерном закреплении реагента АМД на поверхности.

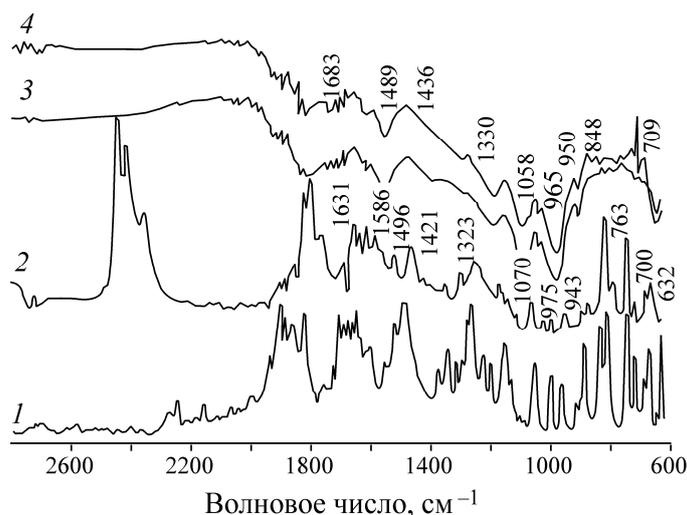


Рис. 2. Ик-спектры АМД (1), комплексного соединения АМД с медью (2), соединения на поверхности халькопирита при расходе АМД 100 (3) и 1000 г/т (4)

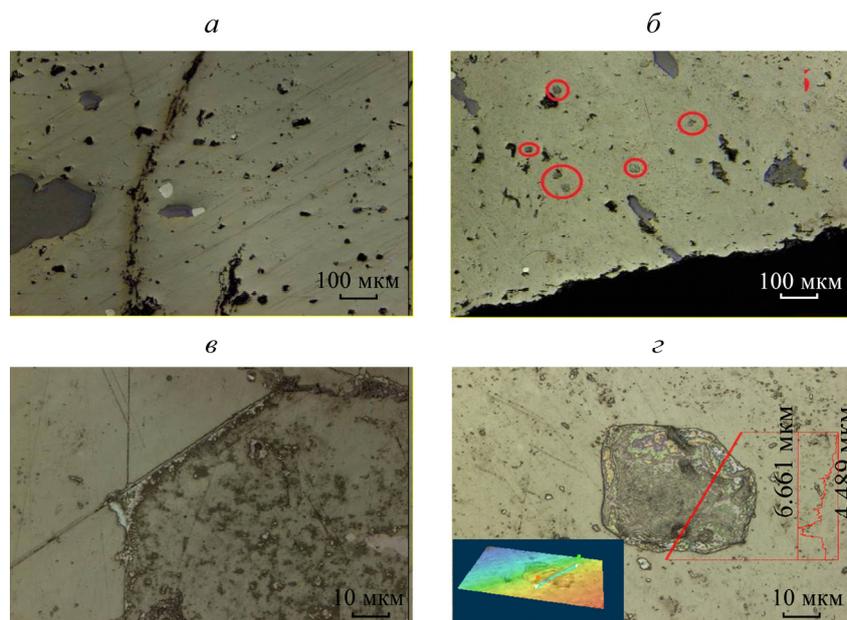


Рис. 3. Микрофотографии шлифа халькопирита до обработки (а) (метка 100 мкм); после взаимодействия с реагентом АМД (б) (метка 100 мкм); (в, г) (метка 10 мкм) (ЛКСМ)

После изучения на лазерном микроскопе данный шлиф халькопирита в неизменном виде исследовался с помощью растрового электронного микроскопа, оснащенного рентгеновским микроанализатором.

По данным рентгеновского микроанализа в спектрах, снятых со шлифа халькопирита после обработки его реагентом, кроме основных элементов (Cu, Fe, S) халькопирита (рис. 4б) появляются темные участки с повышенным содержанием кислорода О и углерода С, что может свидетельствовать о нахождении на поверхности халькопирита органического соединения (рис. 4в).

Количественное исследование сорбции реагента на халькопирите (-0.08 ± 0.045 мм) проводили в нейтральной среде при концентрации АМД в растворе 2.5 и 25 мг/л (100 и 1000 г/т) и мольном соотношении АМД и роданида аммония 1 : 1. Для сравнения использованы водные растворы исходного АМД и его соединения с медью.

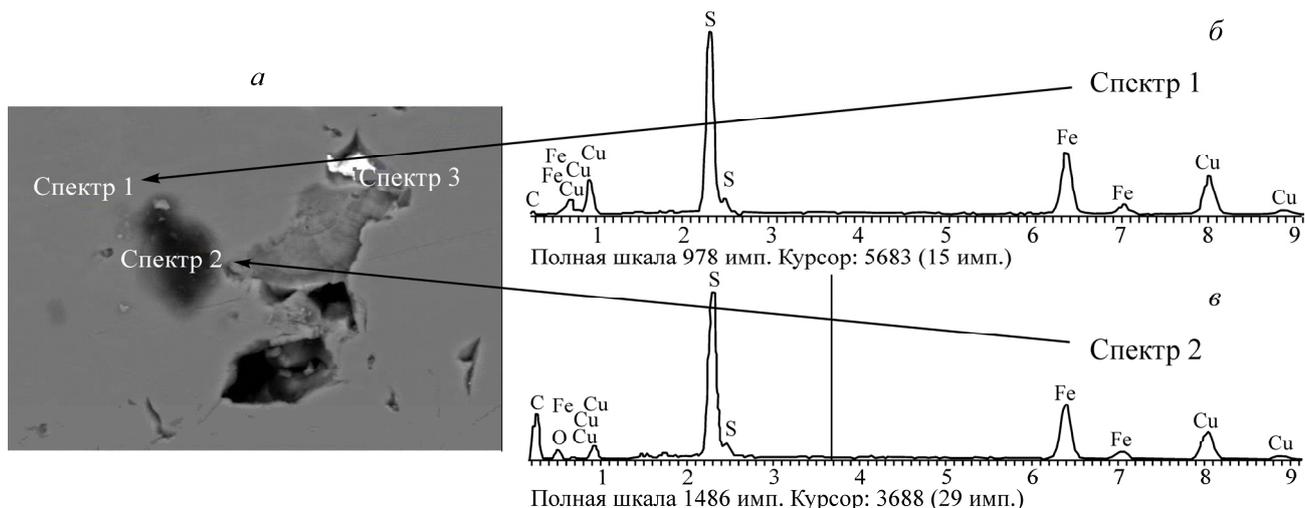


Рис. 4. Микрофотография шлифа халькопирита: *а* — после взаимодействия с реагентом АДД (метка 20 мкм); *б* — рентгеновские спектры; *в* — РЭМ

С помощью УФ-спектрофотометрии по остаточной концентрации оценена адсорбция реагента АДД на мономинеральном порошке халькопирита. Результаты исследований показали, что на халькопирите в интервале концентраций АДД 5 — 60 мг/л в щелочной среде после 5-минутного перемешивания закрепляется реагента не менее $2.18 \cdot 10^{-5}$ мг/м². Максимальная сорбция АДД при pH 10 составила $3.69 \cdot 10^{-5}$ мг/м² (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1. Адсорбция АДД на халькопирите из растворов АДД и сочетаний АДД с NH₄SCN и УК

Реагент	C _{исх.} , мг/л	C _{к.} , мг/л	Сорбция реагента на минерале, $\times 10^{-5}$ мг/м ²	pH
АДД	5	1.17	2.18	10
	20	1.30	2.41	10
	60	1.99	3.69	10
АДД + NH ₄ SCN	5	0.17	0.32	10
	20	1.30	2.41	10
	60	4.73	8.77	10
РАУ	5	1.11	2.07	4.85
	20	1.89	3.50	4.45
	60	4.53	8.39	4.2

Введение регулятора комплексообразования роданида аммония, играющего роль дополнительного лиганда при комплексообразовании, приводит к увеличению сорбции реагента до $8.77 \cdot 10^{-5}$ мг/м². Использование тройного сочетания реагентов РАУ (АДД : NH₄CNS : УК) при соотношении компонентов 1 : 1 : 1 не позволило дополнительно повысить сорбцию АДД на халькопирите, что может быть связано со значительным понижением pH в присутствии уксусной кислоты (УК). В целом результаты сорбционных опытов, проведенных на мономинеральных фракциях халькопирита в условиях, ранее апробированных на сфалерите, сохраняют общую тенденцию, полученную на мономинеральной фракции сфалерита [1].

Таким образом, экспериментально установлено, что на поверхности халькопирита реагент АДД закрепляется химически с образованием труднорастворимого комплексного соединения. Введение регулятора комплексообразования роданида аммония, играющего роль дополнительного лиганда при комплексообразовании, так же, как в случае со сфалеритом, приводит к увеличению сорбции реагента.

ИЗУЧЕНИЕ ФЛОТАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ РЕАГЕНТА АМД

Результаты флотационных исследований, проведенных на мономинеральных фракциях халькопирита и пирита (табл. 2), подтвердили сделанные выводы о механизме сорбции реагента АМД на данных сульфидах.

ТАБЛИЦА 2. Химический состав мономинеральных фракций халькопирита и пирита

Минерал	Элемент, %				
	Fe	Cu	Zn	S	Ag, г/т
Пирит	45.15	0.06	0.05	53.93	< 5
Халькопирит	28.77	33.04	0.23	35.05	64.04

Установлено, что по сравнению с бутиловым ксантогенатом (БКК) (при расходе 50 г/т) АМД (при расходе 50 г/т) является более селективным собирателем по отношению к халькопириту (рис. 5).

Флотируемость халькопирита реагентом АМД в диапазоне рН 7–11 по сравнению с БКК падает на 7–10 % при снижении извлечения пирита в тех же условиях на 55–75 %, тогда как при использовании бутилового ксантогената разница в извлечении минералов составляет 25–45 % (рис. 5).

При увеличении расхода реагента АМД до 500 г/т при рН 10 селективность флотации халькопирита и пирита увеличивается за счет того, что даже при высоком расходе АМД пирит не флотируется. В случае флотации минералов халькопирита и пирита БКК увеличение его расхода ведет к постепенному снижению селективности процесса обогащения за счет повышения флотируемости пирита (рис. 6).

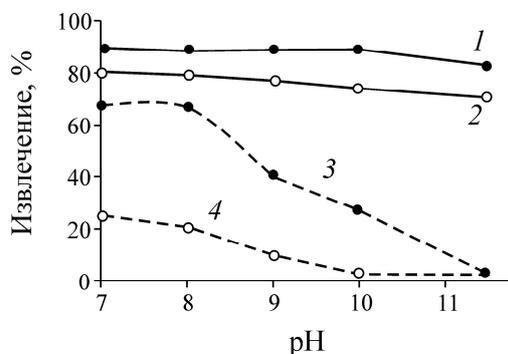


Рис. 5. Влияние рН пульпы на флотируемость халькопирита: 1 — с БКК; 2 — с АМД; 3 — пирита с БКК; 4 — пирита с АМД

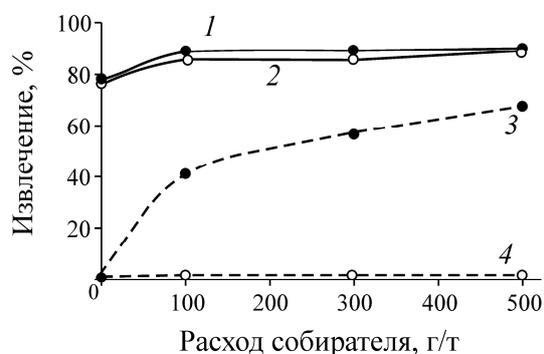


Рис. 6. Влияние расхода собирателя на флотируемость халькопирита: 1 — с БКК; 2 — АМД; 3 — пирита с БКК; 4 — пирита с АМД

Низкая флотируемость пирита реагентом АМД связана с особым механизмом взаимодействия АМД с поверхностью пирита и железом в целом, рассмотренным в работе [2], отличным от взаимодействия с медью и цинком.

Лабораторные флотационные исследования реагента АМД проводились на медной сульфидной руде с содержанием меди 1.3 %. Перед проведением флотации руда измельчалась в шаровой мельнице до крупности 85 % класса –0.071 мм. Флотация проводилась при остаточной концентрации СаО 400–450 г/м³.

Полученные результаты подтвердили флотационную активность нового реагента АМД по отношению к халькопириту. При замене 50 % бутилового ксантогената на АМД повышается извлечение меди в концентрат на 2.2 % (табл. 3). Качество получаемого концентрата при этом снижается незначительно на 0.25 %. При проведении дальнейших перечистных операций возможно дополнительное повышение качества концентрата.

ТАБЛИЦА 3. Результаты лабораторных флотационных испытаний АМД на медной сульфидной руде, %

Номер	Продукт	Выход	Содержание Cu	Извлечение Cu	Реагентный режим
1	Концентрат	10.11	9.20	73.0	1 фл. БКК 40 г/т 2 фл. БКК 20 г/т Т-90 10 г/т Время флотации 5 + 3 мин
	Промышленный продукт	6.14	2.46	11.9	
	Хвосты	83.75	0.23	15.1	
	Исходный	100,00	1.27	100	
2	Концентрат	10.91	8.95	75.2	1 фл. БКК 20 г/т+ АМД 20 г/т 2 фл. БКК 10 г/т+ АМД 20 г/т Т-90 10 г/т Время флотации 5 + 3 мин
	Промышленный продукт	7.39	2.02	11.5	
	Хвосты	81.70	0.21	13.3	
	Исходный	100.00	1.30	100	

ВЫВОДЫ

Комплексом современных физических и физико-химических методов с учетом имеющихся литературных данных определено, что на поверхности халькопирита реагент 1-фенил-2,3-диметил-4-аминопиразолон-5 (АМД) сорбируется химически в виде комплексного соединения с медью.

Введение роданида аммония способствует повышению адсорбции реагента АМД на поверхности халькопирита.

Флотационными опытами показана возможность применения реагента АМД в качестве селективного собирателя для халькопирита.

Авторы выражают признательность за помощь в проведении исследований методами растровой электронной микроскопии Е. В. Копорулиной, лазерной конфокальной микроскопии А. Н. Краснову и ИК-фурье спектроскопии М. В. Рязанцевой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чантурия Е. Л., Иванова Т. А., Зимбовский И. Г. О повышении селективности флотации сульфидов колчеданных руд // ФТПРПИ. — 2012. — № 1.
2. Чантурия В. А., Иванова Т. А., Чантурия Е. Л., Зимбовский И. Г. О механизме селективного действия 1-фенил-2,3-диметил-аминопиразолон-5 в процессе флотационного разделения сфалерита и пирита // Цв. металлы. — 2013. — № 1.
3. Каткова О. В. Синтез и физико-химическое исследование комплексов изотиоционатов некоторых 3d-элементов с амидопирином: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Кемерово, 2005.
4. Преображенский Н. А., Генкин Э. И. Химия органических лекарственных средств: учеб. пособие. — М.; Л.: Госхимиздат, 1953.
5. Бусев А. И., Акимов В. К., Гусев С. И. Производные пиразолон-5 как аналитические реагенты // Успехи химии. — 1965. — Т. XXXIV. — Вып. 3.
6. Okas A., Celechovsky J. Pyrazolone derivatives as analytical reagents, Chem. Listy, 1949, Vol. 43, No. 7.

Поступила в редакцию 11/1 2015