

УДК 622.765

DOI: 10.15372/KhUR20180403

## Особенности совместного использования аполярного серосодержащего реагента и сульфидрильного собирателя при флотации золотосодержащего пирита

С. А. АНЦИФЕРОВА, С. М. МАРКОСЯН, О. Н. СУВОРОВА

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
Красноярск (Россия)

E-mail: smarkosyan@rambler.ru

(Поступила 02.04.18)

### Аннотация

Исследовано влияние аполярного реагента, сернисто-ароматического концентрата (САК), и его композиции с бутиловым ксантогенатом калия (БКК) на флотационные и сорбционные свойства золотосодержащего пирита. Для флотационных опытов использованы минеральные фракции крупностью  $-0.074+0.044$  и  $-0.044+0.02$  мм с массовой долей пирита 91.8 и 92.2 % и содержанием золота 50.5 и 54.5 г/т соответственно. Эксперименты проводились в аппарате для микрофлотации в присутствии пенообразователя Т-80. Установлено, что САК обладает собирательной способностью по отношению к образцам пирита различной крупности, но его активность ниже по сравнению с активностью БКК. Показано, что флотоактивность фракций пирита под действием БКК и САК снижается с уменьшением размера минеральных зерен. При флотации пирита крупностью  $-0.074+0.044$  и  $-0.044+0.02$  мм расход БКК может быть снижен до 50 % без потери извлечения, если его использовать в композиции с САК. При флотации тонкой фракции пирита композиция БКК/САК (доля САК 25 % от расхода БКК) способствует повышению степени извлечения пирита в пенный продукт на 5 %. Установлено, что обработка минерала крупностью  $-0.074+0.044$  мм водной эмульсией САК сопровождается сорбцией реагента, что объясняет его собирательную способность по отношению к пириту. Характер сорбции, вероятно, физический, так как при последующих отмывках САК частично переходит в воду. Присутствие САК на поверхности минерала препятствует сорбции БКК, а следовательно, способствует снижению его расхода при флотации.

**Ключевые слова:** золотосодержащий пирит, сернисто-ароматический концентрат, бутиловый ксантогенат, флотация, сорбция

### ВВЕДЕНИЕ

На фоне истощения запасов россыпного золота приобретают актуальность вопросы эффективного извлечения золотосодержащих минералов из рудного сырья. Для большинства гидротермальных месторождений основная часть благородных металлов, в том числе золота, концентрируется в виде вкраплений в сульфидных минералах, преимущественно в пирите [1], который может флотироваться с использованием сульфидрильных собирателей [2]. Использование композиций сульфидриль-

ных реагентов-собирателей с разной активностью и ионогенностью, а также дополнительных реагентов, в том числе аполярных, создает благоприятные условия для селективной флотации пиритов различных модификаций [3–6].

В работе [7] показано, что аполярный реагент – сернисто-ароматический концентрат (САК) – в композиции с бутиловым ксантогенатом калия (БКК) эффективен при флотационном извлечении золота из хвостов гравитационного цикла крупностью 95 % класса  $-0.074$  мм, в которых часть золота связана

с сульфидными минералами (пирит, арсенопирит). Использование композиций САК и БКК в оптимальном соотношении способствует повышению степени извлечения золота, улучшению качества концентратов, а также сокращению расхода сульфидильного собирателя. При этом исходные высокосернистые нефтяные фракции, из которых получен САК, малопригодны для обычной переработки и считаются нежелательными компонентами нефтепродуктов.

При совместном использовании аполярных реагентов и гетерополярных собирателей значительно возрастает прочность прилипания минеральной частицы к пузырьку, что позволяет повысить верхний предел крупности флотируемых частиц [8]. С другой стороны, введение в процесс флотации аполярных органических добавок может усилить селективную флокуляцию, вызванную адсорбцией анионных собирателей, и тем самым создать оптимальные условия для флотации тонких частиц [9]. В работах [10, 11] отмечается, что физически сорбированный реагент способствует снятию кинетических ограничений, препятствующих образованию флотационного контакта, а именно удалению прослойки воды между минеральной частицей и пузырьком воздуха.

В настоящей работе исследованы эффективность действия САК в композиции с БКК

при флотации золотосодержащего пирита различной крупности и его влияние на адсорбцию основного реагента собирателя.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сернисто-ароматический концентрат получен в Институте химии нефти СО РАН (Томск) из высокосернистых нефтяных фракций методом двухступенчатой экстракции раствором хлорида цинка в N,N-диметилформамиде. Он представляет собой нерастворимую в воде маслянистую жидкость; используется в виде достаточно устойчивой эмульсии в воде, полученной с помощью ультразвукового диспергатора. Состав САК изучен методами жидкостной хроматографии и хромато-массспектрометрии и является смесью ароматических углеводородов (48.5 %) и сероорганических соединений (51.5 %), представленныхmono-, bi- и трициклическими структурами [7]; отличается высоким содержанием серы, в том числе сульфидной (3.7 %).

Пирит отобран по характерным признакам из гравитационного концентрата, полученного при обогащении пробы руды месторождения Сухой Лог.

Кристаллические формы пирита месторождения Сухой Лог характеризуются преиму-

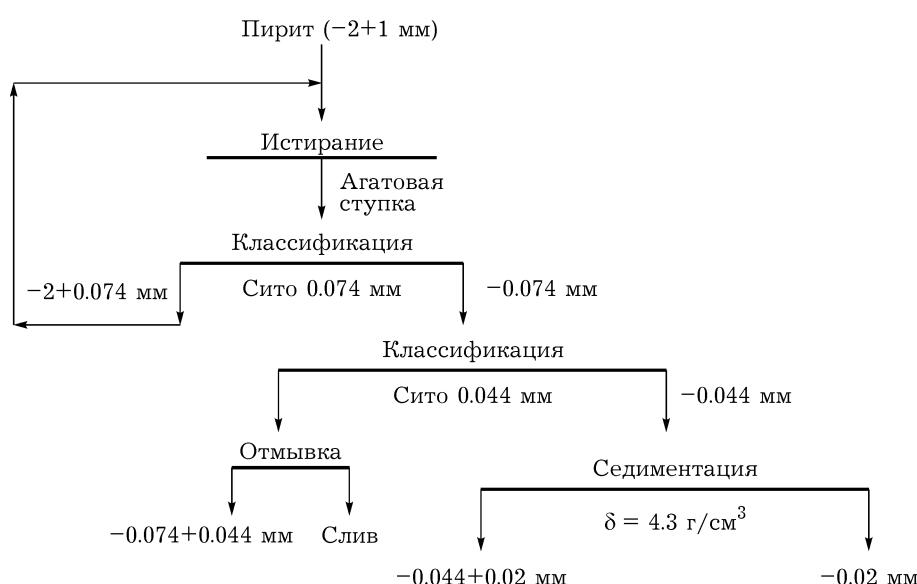


Рис. 1. Схема подготовки фракций пирита различной крупности.

ТАБЛИЦА 1  
Фазовый состав исследуемых фракций

Формула	Минерал	Массовая доля, %	
		Фракция, мм	
		-0.074+0.044	-0.044+0.02
Fe S <sub>2</sub>	Пирит	91.8	92.2
Ca(CO <sub>3</sub> )	Кальцит	0.8	0.9
Fe <sub>1-x</sub> S	Пирротин	0.8	0.8
Fe(CO <sub>3</sub> )	Сидерит	1.3	2.1
SiO <sub>2</sub>	Кварц	5.1	3.9

щественным развитием граней куба, нередко в комбинации с менее развитыми гранями других простых форм. По всей массе пирита, спорадически, встречается золото, главным образом, в виде микроскопических и тонких включений. Практически все золото месторождения заключено именно в пирите [12].

Для флотационных опытов готовились фракции пирита крупностью -0.074+0.044 и -0.044+0.02 мм из кристаллов крупностью -2+1 мм (рис. 1). Анализ ДСК-термограммы (Netzsch STA 449 Jupiter) кристаллов пирита показал, что полученные термические эффекты согласуются с литературными данными [13].

Минеральный и элементный состав фракций исследован с помощью рентгенофлуоресцентного метода (X'Pert HighScore). Массовая доля золота определялась пробирно-атомно-абсорбционным методом. По данным РФА, в обеих фракциях доминирует пирит. Примесные

ТАБЛИЦА 2  
Элементный состав исследуемых фракций

Элемент	Массовая доля, %	
	Фракция, мм	
	-0.074+0.044	-0.044+0.02
Золото*	50.5	38.1
Мышьяк	0.52	0.51
Медь	0.14	0.22
Никель	0.13	0.14
Кобальт	0.09	0.10
Алюминий	0.18	0.70
Кремний	2.27	2.47
Кальций	0.17	0.12

\* Содержание указано в г/т.

минералы представлены пирротином, сидеритом, кальцитом, кварцем (табл. 1). Фракции неизначительно различаются по содержанию основных элементов (табл. 2), за исключением золота и алюминия; возможно присутствие таких минеральных фаз, как арсенопирит, халькопирит, пентландит, алюмосиликаты.

Данные, полученные при изучении минерального состава фракций с использованием сканирующей электронной микроскопии (TM-1000 и TM-3000, оснащенные рентгеноспектральным анализатором), свидетельствуют о наличии в пирите золота (до 0.1%). В пирите идентифицировано самородное золото крупностью до 30 мкм (рис. 2).

Флотационные опыты проводились в аппарате для микрофлотации, конструкция которого описана в [14].

Экспериментальная установка включала камеру для флотации объемом 16 см<sup>3</sup>, которая состоит из двух частей, соединенных при помощи шлифа. Воздух от микрокомпрессора поступал в нижнюю часть камеры через фильтр Шотта. Перемешивание минерала (0.5 г) с реагентами осуществлялось в нижней части камеры при T : Ж = 1 : 10 в объеме 5.0 мл с помощью магнитной мешалки (400 об/мин). Флотацию проводили в дистиллированной воде. Влияние БКК и САК на ее результаты изучалось в присутствии пенообразователя Т-80 (1.0 мг/г). Реагенты БКК и Т-80 подавались в процесс в виде растворов (концентрация 0.05%), САК – в виде водной эмульсии (концентрация 0.05%). Время контактирования с Т-80, БКК и САК – 1 мин. После перемешивания с реагентами нижняя часть камеры соединялась с верхней и заполнялась дистиллированной водой. Далее в систему подавался воздух, постоянный расход которого контролировался с помощью водяного манометра. Расход воздуха устанавливался экспериментально для времени флотации 3 мин. Опыты проводились при температуре 22 °C.

Сорбция пиритом реагентов БКК и САК исследована методом УФ-спектроскопии (спектрофотометры Shimadzu UV-300 и Camspec 500) жидких фаз до и после контакта водных растворов реагентов и их смесей с поверхностью минерала по характерным максимумам поглощения. Спектры БКК сравнивались по известному максимуму в области 301 нм.

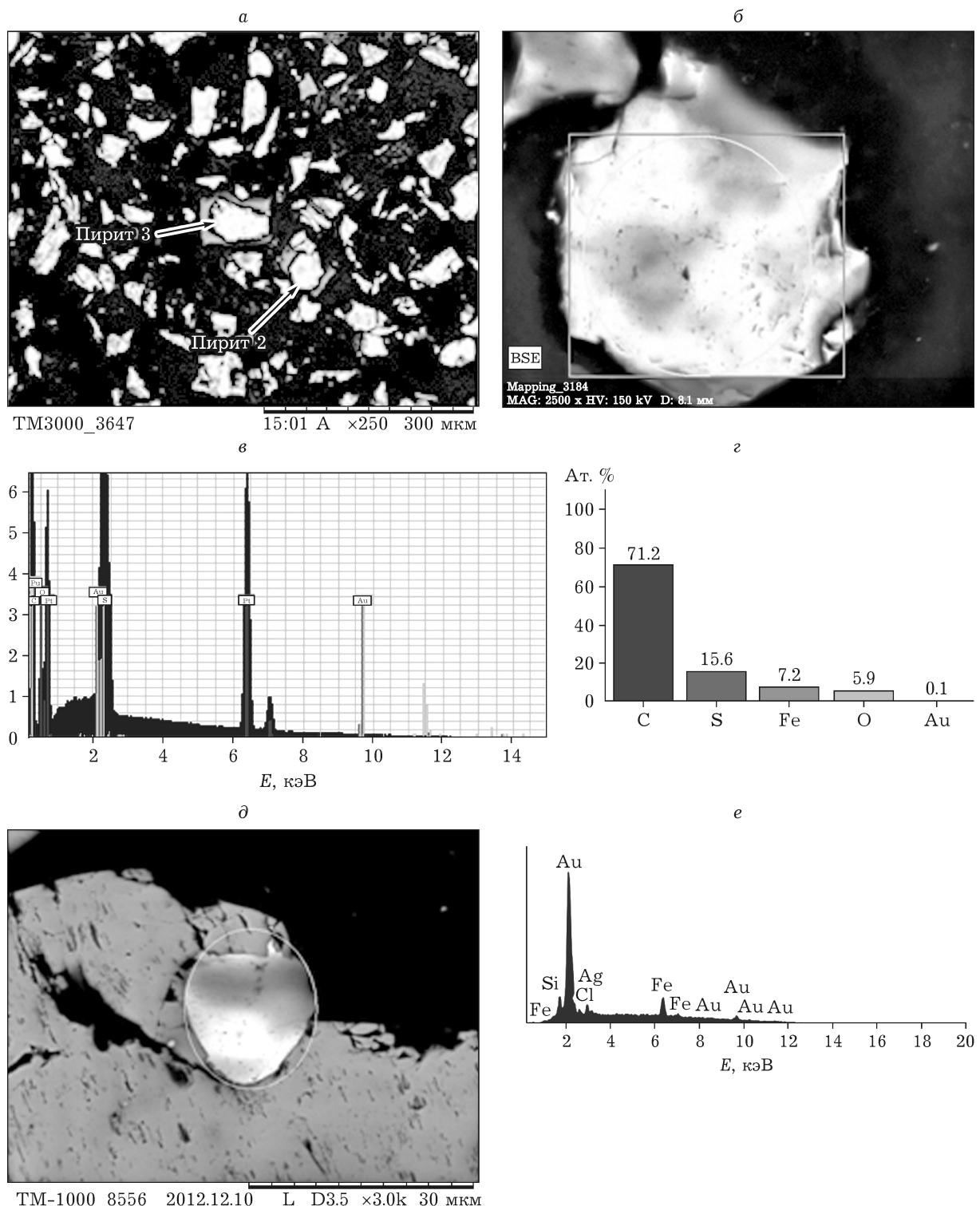


Рис. 2. Микрофотографии пирита в составе фракции крупностью  $-0.044+0.02$  мм при различном увеличении (а, б), суммарная дифрактограмма обозначенной площади сканирования (в) и диаграмма элементного состава (г); д – микрофотография и дифрактограмма самородного золота в пирите соответственно.

Водная эмульсия САК имеет характерный спектр в области 200–350 нм; в этом же диапазоне снимались спектры САК в растворах этилового спирта и гексана. Навески минерала (1.0 г) отбирали из свежеприготовленной фракции пирита крупностью  $-0.074+0.044$  мм, смачивали водой, перемешивали на магнитной мешалке с раствором БКК или с водной эмульсией САК в течение 5 мин. Для определения влияния САК на сорбцию БКК минерал сначала обрабатывали САК, промывали водой, затем обрабатывали раствором БКК. Жидкие фазы центрифугировали, декантировали, спектрофотометрировали в УФ-области спектра.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

##### *Микрофлотация пирита различной крупности с использованием БКК и САК*

Результаты опытов по флотации образцов пирита различной крупности без собирателей представлены в табл. 3. Видно, что фракция  $-0.044+0.02$  мм как более тонкий материал в естественных условиях (без реагентов) обладает повышенной флотационной активностью. При введении в процесс вспенивателя (постоянный расход) картина изменяется. Показатель извлечения выше у более крупной фракции ( $-0.074+0.044$  мм), что не противоречит классическим представлениям о роли крупности минеральных зерен в условиях флотации [9].

На рис. 3 показано влияние расхода БКК и САК на флотоактивность различных по крупности образцов пирита. Видно, что БКК обладает более высокой собирательной способностью по отношению к испытуемым образцам, чем САК. При раздельном использовании БКК и САК для флотации фракций крупностью

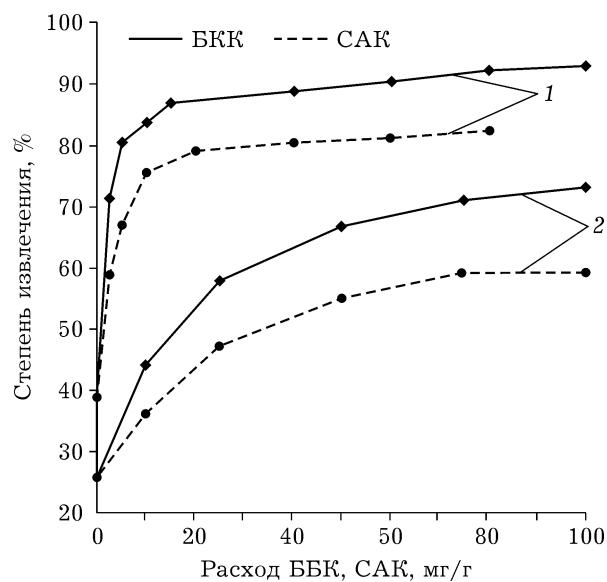


Рис. 3. Зависимость извлечения пирита крупностью  $-0.074+0.044$  (1) и  $-0.044+0.02$  мм (2) от расхода БКК, САК.

$-0.074+0.044$  и  $-0.044+0.02$  мм в оптимальных условиях различия в степени извлечения составляют 10.7 и 13.8 % соответственно.

Данные экспериментов по совместному использованию БКК и САК в различных соотношениях при оптимальных расходах собирателя представлены в табл. 4 и на рис. 4. Видно (см. рис. 4), что благодаря совместному использованию БКК и САК при флотации пирита крупностью  $-0.074+0.044$  мм можно сни-

ТАБЛИЦА 4

Влияние доли САК в композиции БКК/САК на показатель извлечения фракций пирита различной крупности

Общий расход, мг/г (доля САК, %)	Степень извлечения, %
<b>Фракция <math>-0.074+0.044</math> мм</b>	
0.8 (0)	92.0
0.8 (20)	92.0
0.8 (50)	92.6
0.8 (75)	88.0
<b>Фракция <math>-0.044+0.02</math> мм</b>	
1.0 (0)	73.0
1.0 (10)	76.0
1.0 (25)	78.0
1.0 (50)	76.5
1.0 (75)	72.6
1.0 (90)	67.0

#### ТАБЛИЦА 3

Флотируемость образцов пирита различной крупности без собирателей

Условия флотации	Степень извлечения, %	
	Фракция, мм	
	$-0.074+0.044$	$-0.044+0.02$
Дистиллированная вода	6.6	15.6
То же + Т-80	39.0	26.0

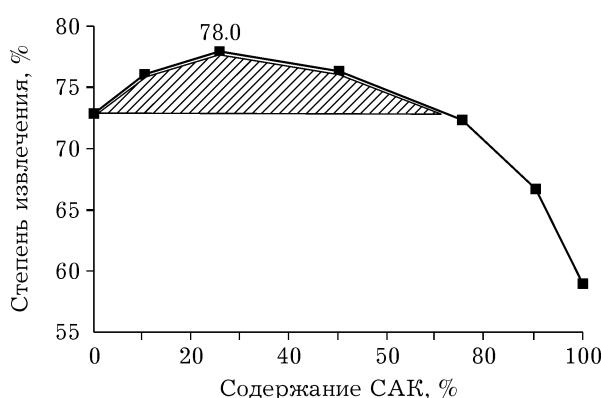


Рис. 4. Влияние содержания САК в композиции БКК/САК на извлечение пирита крупностью  $-0.044+0.02$  мм (общий расход 1.0 мг/г).

зить расход основного реагента-собирателя в композиции до 50 % без потери извлечения.

Для фракции крупностью  $-0.044+0.02$  мм при использовании БКК в композиции с САК (доля САК до 25 %) степень извлечения повышается на 5 %. Дальнейший рост доли САК в композиции и, следовательно, снижение расхода основного реагента-собирателя снижают степень извлечения. При флотации пирита крупностью  $-0.044+0.02$  мм критическое количество САК в его композиции с БКК составляет 50 %.

#### Исследование сорбции БКК и САК на пирите

Изучению механизма сорбции ксантофенатов на сульфидных минералах посвящено много работ. Известно, что при взаимодействии с пиритом, как и с большинством сульфидных минералов, БКК окисляется с преимущественным образованием диксантогенида [15–17]. Пирит – самый сильный окислитель БКК среди сульфидных минералов.

Полученные нами результаты взаимодействия БКК с золотосодержащим пиритом согласуются с литературными данными. При исходной концентрации БКК 10–90 мг/л после его контакта с минералом в водной фазе полоса поглощения с максимумом при 301 нм отсутствует. При этом спектр спиртового раствора, полученного отмыткой поверхности минерала после контакта с БКК, соответствует известному спектру диксантогенида с характерными полосами поглощения при 240–285 нм. Начиная с исходной концентрации БКК 90 мг/л в спектре жидкой фазы наблюдается харак-

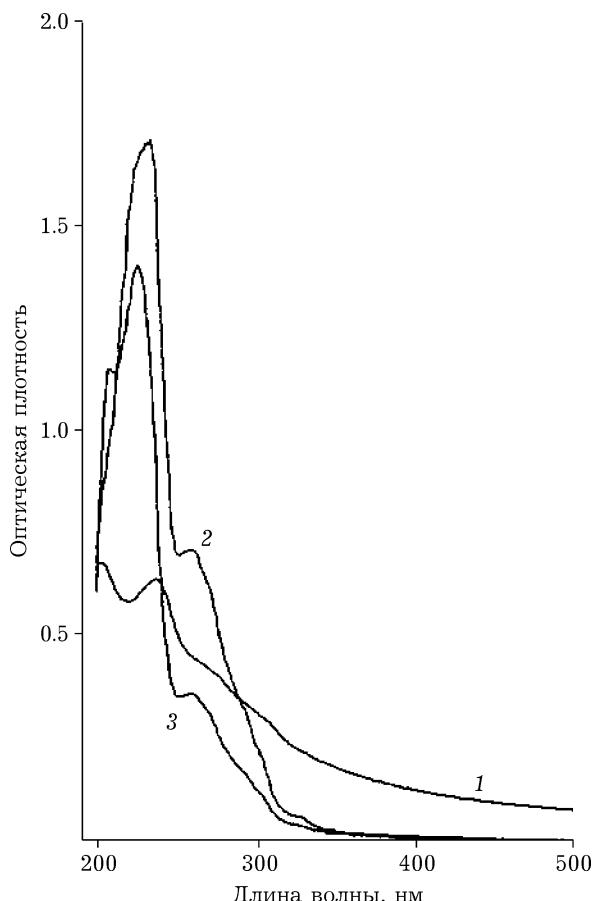


Рис. 5. УФ-спектры САК (C = 20 мг/л): 1 – эмульсия САК в воде; 2, 3 – раствор САК в гексане (2) и в этиловом спирте (3).

терная полоса с максимумом при 301 нм. По-видимому, после контакта с пиритом БКК преимущественно переходит в диксантогенид, поскольку пирит активно катализирует окисление ксантофената.

Спектры водной эмульсии САК (рис. 5, кривая 1) и САК в гексановом (кривая 2) и спиртовом (кривая 3) растворах различаются в области поглощения 220–300 нм. Спектры САК в растворах спирта и гексана имеют более интенсивные и узкие полосы поглощения, что связано с лучшей растворимостью компонентов смеси в спирте и гексане. Еще большее различие в спектрах наблюдается после контакта САК с минералом. Видно (рис. 6), что на УФ-спектре водной эмульсии САК после контакта с пиритом (кривая 2) значительно снижаются значения оптической плотности полос поглощения в области 220–300 нм, по-

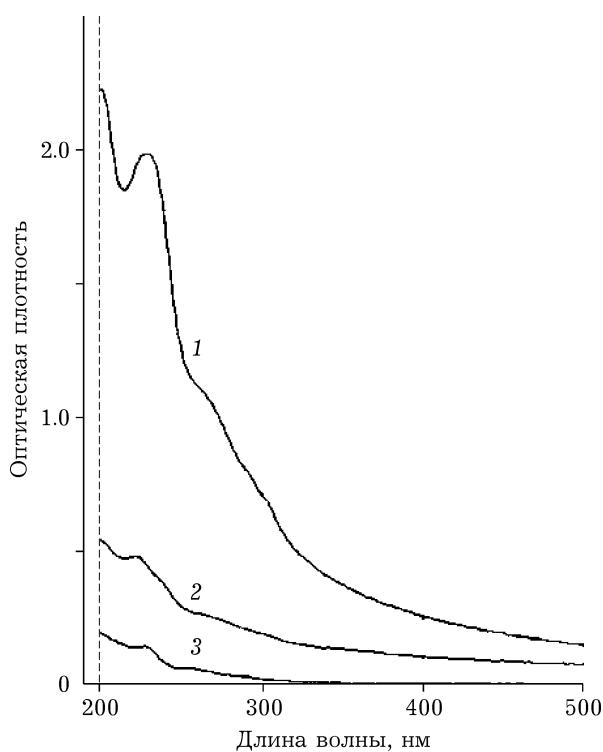


Рис. 6. УФ-спектры эмульсии САК ( $C = 60 \text{ мг/л}$ ): 1 – исходная, 2 – после обработки поверхности пирита, 3 – смыт с поверхности пирита после обработки эмульсией САК.

сравнению с таковыми в исходной эмульсии (кривая 1), что свидетельствует о частичной сорбции САК на поверхности минерала. После контакта с поверхностью минерала на спектрах эмульсии САК заметно также расширение полос поглощения и смещение их в сторону коротких волн. Такое изменение можно объяснить неравнозначной сорбцией

различных соединений, входящих в состав САК. При отмывках поверхности обработанного минерала водой САК частично переходит в воду. Однако УФ-спектры отмывок с поверхности минерала (см. рис. 6, кривая 3) также значительно видоизменяются, так как сорбция и десорбция реагента, представляющего собой сложную по составу смесь, происходят неравнозначно.

При последовательной обработке минерала эмульсией САК и раствором БКК остаточная концентрация ксантофената в водной фазе существенно повышается по сравнению с такой же без обработки САК. В табл. 5 показана зависимость остаточной концентрации БКК в жидкой фазе после обработки пирита только БКК и с предварительной обработкой САК (содержание в эмульсии 60 мг/л).

Видно, что в случае предварительной обработки САК остаточная концентрация БКК в растворе равна 7.5 мг/л (при его исходной концентрации 60 мг/л), в то время как без нее БКК содержится в следовых количествах в растворе после контакта с минералом только при его исходной концентрации 90 мг/л. В опытах с более высокими исходными концентрациями БКК (150 и 200 мг/л) после перемешивания раствора с минералом в течение 5 мин полного удаления ксантофената из раствора не происходит, поэтому на спектрах фиксируются остаточные количества БКК. Таким образом, при обработке поверхности пирита эмульсией САК он сорбируется на поверхности минерала, что способствует снижению расхода БКК.

#### ТАБЛИЦА 5

Зависимость остаточной концентрации БКК в растворе от способа обработки поверхности пирита (содержание САК в эмульсии 60 мг/л)

Исходная концентрация БКК, мг/л	Остаточная концентрация БКК, мг/л	
	Без обработки пирита САК	С обработкой САК
10	0	0
30	0	5.2
60	0	7.5
90	0.34	25.7
120	1.71	34.2
150	6.18	45.9

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В результате проведенных исследований установлено, что собирательная способность САК при флотации золотосодержащего пирита различной крупности ниже, чем БКК. Флотоактивность пирита под действием как БКК, так и САК снижается от более крупной фракции пирита к более тонкой. Использование САК в композиции с БКК при флотации пирита крупностью от  $-0.074$  до  $0.02$  мм позволяет снизить расход сульфидрильного собирателя до 50 % без снижения технологических показателей. При флотации золотосодержащего пирита крупностью  $-0.044+0.02$  мм возможно снижение расхода БКК до 25 % за счет САК с повышением степени извлечения до 5.0 %.

Предварительная обработка минерала эмульсией САК приводит к его сорбции на поверхности минерала, однако при дальнейших отмывках САК частично переходит в воду. При этом УФ-спектры отмывок с поверхности минерала видоизменяются, так как сорбция и десорбция реагента, представляющего собой сложную по составу смесь, происходят неравнозначно. Однако присутствия САК на поверхности достаточно для уменьшения сорбции БКК. Таким образом, использование САК может способствовать снижению расхода БКК при флотации, что согласуется с полученными результатами по флотации золотосодержащего пирита. В то же время, наличие сорбции САК на минерале объясняет его способность флотировать пирит самостоятельно.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- 1 Лодейщиков В. В. Технология извлечения золота и серебра из упорных руд: В 2-х тт. Иркутск: Иргиредмет, 1999. Т. 1. 342 с.
- 2 Абрамов А. А. Собрание сочинений: Т. 7: Флотация. Реагенты-собиратели. М.: Горная книга, 2012. 656 с.
- 3 Бочаров В. А., Игнаткина В. А. Технология обогащения полезных ископаемых. В 2-х тт. Т. 2; М.: Руда и металлы, 2007. 408 с.
- 4 Бочаров В. А., Игнаткина В. А., Хачатрян Л. С. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2008. № 1. С. 8–18.
- 5 Makanza A. T., Vermaak M. K. G., Davidtz J. C. // Int. J. Miner. Process. 2008. Vol. 86. P. 85–93.
- 6 Dongfang Lu, Yuehua Hu, Qiang Li, Shengli Yu, Tao Jiang, Wei Sun, Yuhua Wang // Minerals Eng. 2016. Vol. 92. P.57–62.
- 7 Анциферова С. А., Самойлов В. Г., Мин Р. С., Суворова О. Н. // Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых. 2012. № 4. С. 181–188.
- 8 Глембоцкий В. А., Классен В. И. Флотационные методы обогащения. М.: Недра, 1981. 304 с.
- 9 Митрофанов С. И. Селективная флотация. М.: Недра, 1967. 584 с.
- 10 Кондратьев С. А. Реагенты-собиратели в элементарном акте флотации. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 241 с.
- 11 Кондратьев С. А. // Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых. 2008. № 6. С. 118–125.
- 12 Гаврилов А. М., Кряжев С. Г. // Разведка и охрана недр. 2008. № 8. С. 3–16.
- 13 Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розинова Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.
- 14 Долженкова А. И. // Обогащение руд. 1968. № 3. С. 52–53.
- 15 Чантuria B. A., Wigdergauz B. E. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: Руда и металлы, 2008. 272 с.
- 16 Yuehua Hu, Wei Sun, Dianzuo Wang. Electrochemistry of Flotation of Sulphide Minerals. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. 210 p.
- 17 Чантuria B. A., Недосекина Т. В., Гапчич А. О. // Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых. 2012. № 6. С. 106–115.