

Т.Н. Матвеева, Н.К. Громова**АНАЛИЗ СЕЛЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ
КОМБИНИРОВАННЫХ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ
СОБИРАТЕЛЕЙ ПРИ ФЛОТАЦИИ
ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДОВ***

Представлены результаты исследования сорбционных и флотационных свойств компонентов растворов комбинированных сульфидрильных собирателей – модифицированного бутилового ксантогената (БутКсм), модифицированного диэтилдитиокарбамата (ДЭДТКм) и Хостафлот М-91 при извлечении золотосодержащих сульфидов – пирита, арсенопирита и халькопирита из труднообогатимых руд. Установлено, что селективность действия изученных реагентов в условиях флотации обусловлена избирательной адсорбцией циклического пропилентритиокарбоната (ПТТК) в составе БутКсм, тиоэфира дитиокарбаминовой кислоты, входящего в состав ДЭДТКм, и компонентов реагента Хостафлот М-91 на золотосодержащих сульфидных минералах. Экспериментально доказана избирательная адсорбция ПТТК на Au-пирите и способность тиоэфира ОПДТК к образованию труднорастворимых в воде комплексов с золотом. Методами УФ- и ИК-спектроскопии установлено, что комплексный реагент Хостафлот М-91 закрепляется на поверхности Au-пирита в форме дибензотиазол дисульфида и соединений дитиофосфата. В то же время практически полностью отсутствует адсорбция ПТТК, ДЭДТКм и Хостафлот М-91 на сульфидах, не содержащих золото. Анализ действия комбинированных собирателей при флотации золотосодержащих сульфидов показал, что наличие в их составе неионогенных компонентов, способных к образованию прочных соединений с золотом, обеспечивает необходимую гидрофобность поверхности и повышает извлечение золота из упорных золотосодержащих руд.

Ключевые слова: флотация, комбинированные сульфидрильные собиратели, диэтилдитиокарбамат, Хостафлот М-91, адсорбция, золотосодержащие сульфидные минералы.

Руды золотосульфидного типа являются одним из основных источников благородных металлов, в них сосредоточено более 40% мировых запасов золота. Золото в этих рудах тесно ассоциировано с пиритом, арсенопиритом, халькопиритом и пирротинном. Среднее содержание сульфидов составляет 5–10%. Руды характеризуются тонкой прожилково-вкрапленной сульфидной минерализацией с тонкодисперсным, преимущественно субмикронным Au.

В условиях вовлечения в переработку труднообогатимых руд с низким

содержанием ценных компонентов и тонкой вкрапленностью золота повысить эффективность флотационного извлечения ценных компонентов возможно путем создания новых сочетаний селективных реагентов направленного действия и традиционных реагентов-собирателей, обеспечивающих прочное гидрофобное покрытие на поверхности извлекаемых в концентрат минералов [1–4].

В ИПКОН РАН для флотационного извлечения сульфидных минералов с эмульсионной вкрапленностью золота

* Работа выполнена в рамках Государственного задания ИПКОН РАН по теме 0138-2014-0002.

разработаны и испытаны новые комбинированные реагенты-собиратели, в том числе модифицированный диэтилдитиокарбамат (ДЭДТКм), модифицированный ксантогенат (Ксм), Хостафлот М-91 [5–8]. Ксм – реагент, в состав которого наряду с ксантогенатом входит неионогенный компонент – циклический пропиленритокарбонат (ПТТК) [9]. ДЭДТКм – реагент, в состав которого помимо ионной формы основного компонента – диэтилдитиокарбамата (ДТК) входит неионогенный тиоэфир дитиокарбаминовой кислоты (ОПДТК) [10]. Неионогенный компонент ОПДТК способен к образованию трудно растворимого в воде соединения с золотом в условиях флотации. Введение неионогенного компонента ПТТК и ОПДТК во флотацию в составе модифицированных растворов собирателей улучшает условия их растворения в водной фазе и контакта с поверхностью минералов.

При выборе класса реагентов учитывались их технологические свойства, доступность, простота синтеза, экологическая безопасность.

Цель работы – анализ селективности действия комбинированных сульфидрильных собирателей – Ксм, ДЭДТКм и Хостафлот М-91 на основе исследования адсорбции их компонентов на поверхности золотосодержащих минералов и флотационных экспериментов по извлечению золотоносных сульфидов

в условиях минеральной и рудной флотации.

Способ получения модифицированного бутилового ксантогената БутКсм и диэтилдитиокарбамата ДЭДТКм разработан в ИПКОН РАН к.т.н. Т.А. Ивановой [9, 10] и заключается в модифицировании низко концентрированных растворов Кс и ДТК пропиленхлоргидрином (ПХГ) с получением однородного не расслаивающегося раствора непосредственно перед введением в процесс флотации.

Методы исследования механизма взаимодействия комбинированных сульфидрильных собирателей с поверхностью золотосодержащих сульфидных минералов: экстракционная УФ- и ИК-Фурье-спектроскопия (UV-1700 Shimadzu, Shimadzu IR-Affinity), аналитическая сканирующая электронная (LEO 1420VP с рентгеновским микроанализатором INCA Oxford 350) и лазерная (KEYENCE VK-9700) микроскопия, флотационные эксперименты, методы математической статистики.

В связи с тем, что выбор оптимальных условий формирования гидрофобного слоя собирателя на поверхности золотосодержащих минералов является определяющим фактором повышения извлечения благородных металлов из труднообогатимых руд, проведено детальное исследование характера адсорбции комбинированных собирателей на поверхности золотосодержащих

Таблица 1

Адсорбция компонентов Ксм (ПТТК) и ДЭДТКм (ОПДТК) на сульфидных минералах

Объекты исследования	Адсорбция					
	ПТТК		БКс		ОПДТК	
	мкг/г	% исх.	мг/г	% исх.	мкг/г	% исх.
Пентландит с примесью пирротина и халькопирита	23	31,6	1,33	100	73	16,5
Халькопирит с примесью силикатов	4,6	6,3	1,01	79,6	20,7	4,7
Пирротин	0	0	0,66	46,8	4,4	1,0

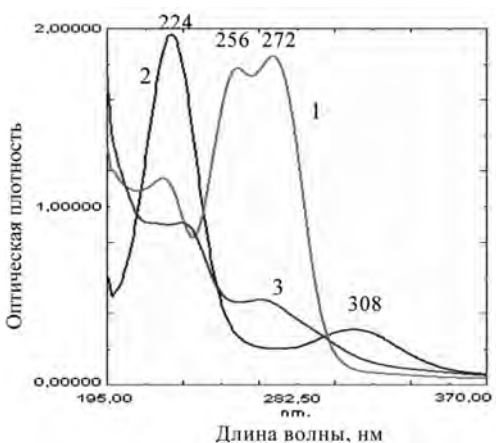
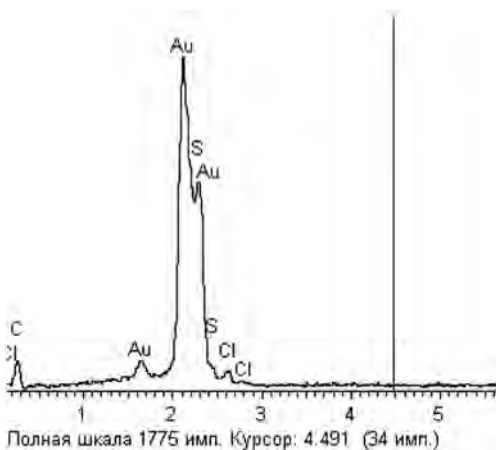
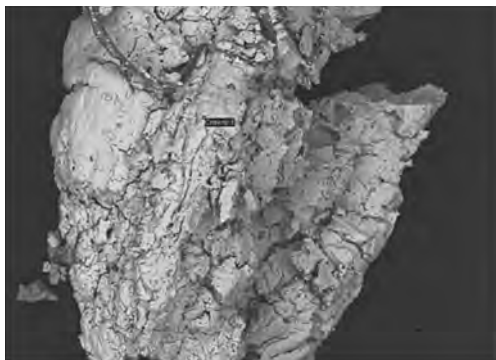


Рис. 1. Соединение ОПДТК с золотом: микрофотография, энергодисперсионный спектр и УФ-спектры водных растворов ОПДТК (1), $H[AuCl_4]$ (2) и реакционной смеси $Au:OПДТК = 1:1$ (3)

сульфидных минералов, являющихся основными минералами-носителями золота в упорных сульфидных рудах.

Исследование сорбционной и флотационной активности циклического 4-метил-1,3-дитиолан-2-тиона (ПТТК) в составе модифицированного раствора ксантогената показало, что реагент избирательно адсорбируется на поверхности Au-содержащего пирита и повышает его флотуемость ксантогенатом. Максимальная адсорбция ПТТК отмечается на пентландите с наибольшим содержанием благородных металлов; на пирротине, не содержащем благородных металлов, адсорбция отсутствует (табл. 1). Для сравнения: адсорбция ксантогената на всех изученных пробах в идентичных условиях почти на порядок превышает величину адсорбции ПТТК.

Флотационные эксперименты на пробе малосульфидной медно-никелевой руды Мончегорского плутона показали эффективность применения ПТТК в составе модифицированного раствора ксантогената вместо обычного собирателя. Использование модифицированного ксантогената в сочетании с дитиофосфатом при отношении расходов 1:1 позволило повысить качество Cu-Ni концентрата и обеспечило суммарный прирост извлечения цветных и благородных металлов на 6–7% [8].

Методом УФ-спектрофотометрии доказана способность модифицированного ДЭДТКм и реагента ОПДТК к комплексообразованию с Au в условиях, близких флотационным. Образование труднорастворимого в воде соединения ОПДТК с Au подтверждено элементным микроанализом осадка, в энергодисперсионном спектре которого идентифицированы полосы Au, С и S (рис. 1).

В результате исследования процессов комплексообразования модифицированного диэтилдитиокарбамата

Таблица 2

Адсорбция компонента ДЭДТКм – ОПДТК на сульфидных минералах

Минералы	Адсорбция ОПДТК, мкг/г	
	Исходная концентрация ОПДТК	
	18 мг/л	30 мг/л
Пирит	34,3	159,7
Пирит с Au	187	321
Арсенопирит	1,4	4,2
Арсенопирит с Au	9,3	20,7
Пирротин	1,8	3,1

с ионами меди, железа и золота в растворе и адсорбции его компонентов на поверхности золотосодержащих пирита и арсенопирита с применением методов УФ-спектроскопии (UV-1700 Shimadzu), аналитической сканирующей электронной (LEO 1420VP с рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором INCA Oxford 350) и лазерной (KEYENCE VK-9700) микроскопии установлено, что модифицированный ДЭДТКм образует с золотом малорастворимые в воде соединения и избирательно адсорбируется на золотосодержащем пирите и арсенопирите, обеспечивая селективность действия по сравнению с ксантогенатом и дитиокарбаматом при флотации золотосодержащих сульфидов (рис. 2, табл. 2).

На сканирующем микроскопе KEYENCE с VK-9700 анализатором, позволяющим выполнять бесконтактное измерение неровности поверхности, определены размеры и толщина слоя вновь образованных фаз реагентов, закрепившихся на поверхности после обработки реагентами-собирающими ОПДТК и модифицированным ДЭДТКм.

Установлен различный характер новообразований адсорбированного модифицированного ДЭДТКм и неионогенного тиоэфира дизилдитиокарбаминовой кислоты ОПДТК, обусловленный различными видами связи

реагента с поверхностью минерала – химической, физической или комбинированной формами адсорбции реагентов.

Неионогенный реагент ОПДТК закрепляется на поверхности пирита в виде натечных каплевидных новообразований, имеющих четко очерченную округлую форму диаметром от 0,1 до 27,4 мкм и максимальную высоту от 0,65 до 1,85 мкм.

Модифицированный ДЭДТКм адсорбируется на поверхности пирита в виде новообразованной фазы неправильной формы размером 63–100 мкм и толщиной 10–20 мкм, в значительной степени отличающейся от новообразований при адсорбции ОПДТК, что может быть связано с хемосорбцией реагента на минерале.

На поверхности пирита видны натечные каплевидные образования размером от 0,1 до 10 мкм, образовавшиеся после взаимодействия минерала с реагентом ОПДТК и сохранившиеся на поверхности после отмывки водой, что свидетельствует о достаточно прочной связи реагента с поверхностью (рис. 2, б). Характерный вид адсорбированных фаз реагента на неполированной поверхности минерала и дискретный характер их распределения идентичен изображениям фаз ОПДТК на полированной поверхности. Снижение максимального диаметра адсорбированных новообразований с 27 до

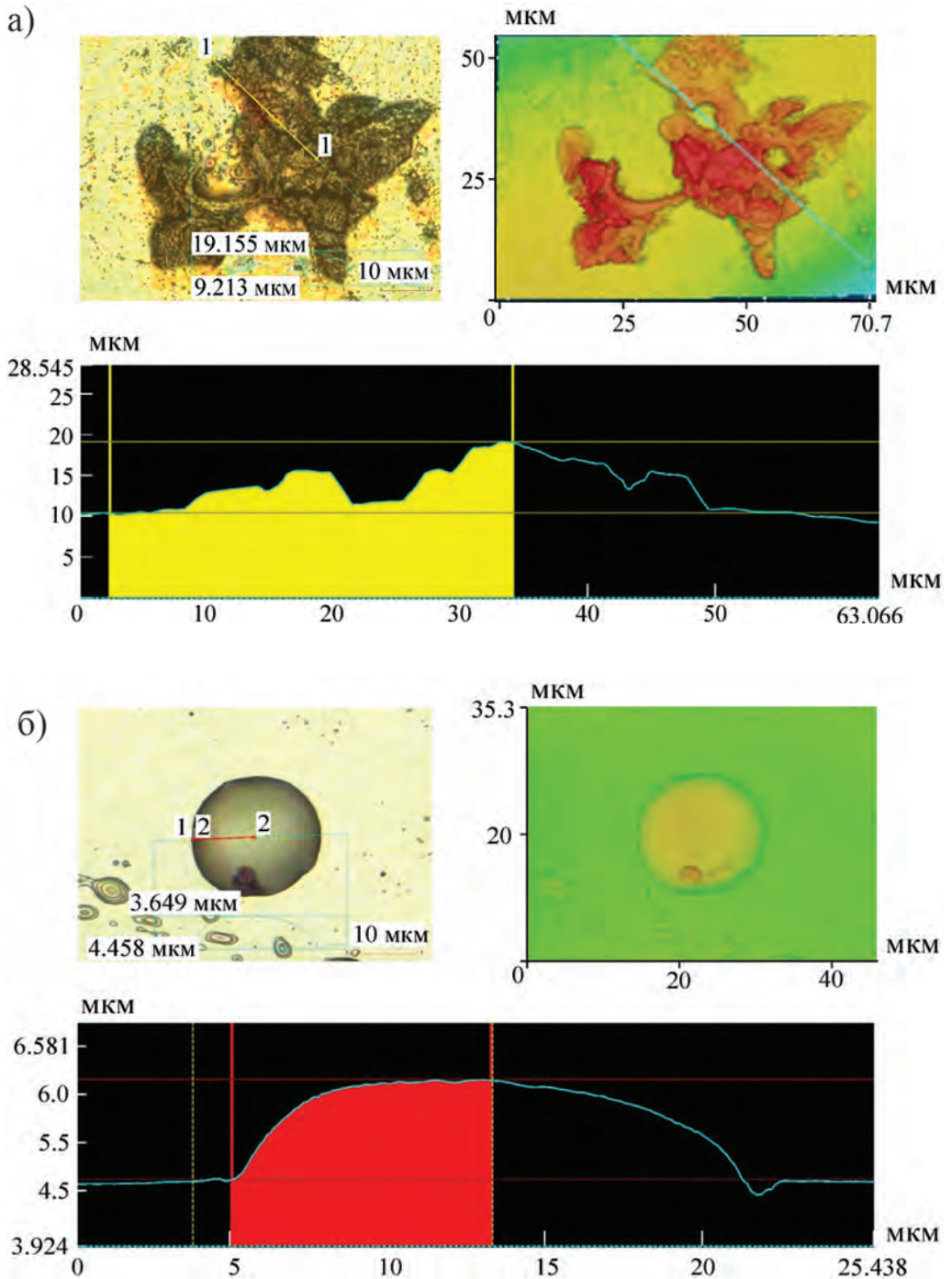


Рис. 2. Изображение поверхности пирита с адсорбированным собирателем ДЭДТКм (а) и его неионогенного компонента ОПДТК (б). Лазерный микроскоп KEYENCE с VK- 9700 анализатором

17 мкм может быть связано с частичной отмывкой реагента водой, которую проводили после контакта минерала с раствором ОПДТК.

Вновь образованная фаза на поверхности пирита, обработанного модифицированным ДЭДТКм (несмываемая гексаном) (рис. 2, а), имеет неправильную форму, в значительной степени отличается от округлой формы поверхностной фазы ОПДТК, что может быть связано с хемосорбцией реагента на минерале. Размер вновь образованной фазы составляет 63–100 мкм, толщина от 10 до 20 мкм (рис. 2, а).

При изучении механизма действия комбинированного реагента Хостафлот М-91, в состав которого входит меркаптобензотиазол и дитиофосфат, было установлено, что механизм селективного действия меркаптобензотиазола и дитиофосфатов по отношению к платино- и золотосодержащим сульфидным минералам заключается в образовании различного количества нерастворимого в воде дибензотиазол дисульфида и соединений дитиофосфата на поверхности халькопирита,

пентландита, пирротина и пирита (рис. 3, 4).

Впервые установлен избирательный характер адсорбции меркаптобензотиазола, дитиофосфатов и их сочетания (реагент Хостафлот М-91) на Au-содержащих пиритах и Pt-Cu-Ni сульфидных минералах по сравнению с ксантогенатом, обуславливающий повышение селективности извлечения золото- и платиносодержащих сульфидов при флотации комплексных руд, содержащих благородные металлы. Показано, что адсорбция реагента Хостафлот М-91 приводит к образованию на поверхности золотосодержащего пирита нерастворимых в воде дибензотиазол дисульфида и соединений дитиофосфата (рис. 1, 2), суммарная величина адсорбции составляет 95–100% и обеспечивает эффективное извлечение пирита в концентрат при флотации.

Таким образом, в результате выполненных исследований адсорбционных и флотационных свойств комбинированных сульфидрильных собирателей – модифицированного бутилового ксан-

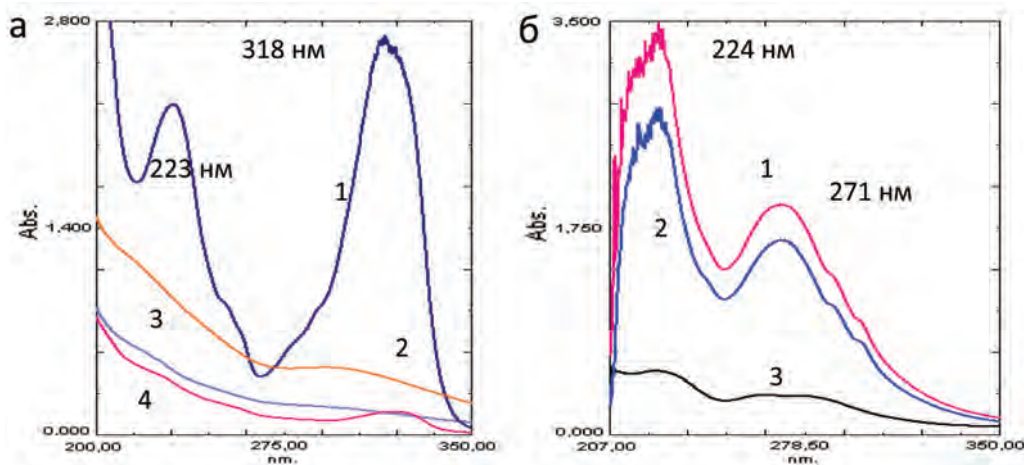


Рис. 3. УФ-спектры реагента Хостафлот М-91 до и после контакта с пиритами: а) жидкая фаза: 1 – исходный реагент 100 мг/л; 2 – после контакта с пиритом (I); 3 – после контакта с пиритом (II); 4 – после контакта с пиритом (II) (200 мг/л), б) гексановый смыв с твердой фазы: 1 – пирит (II) без реагента; 2 – относительно гексана; 3 – относительно кривой 1

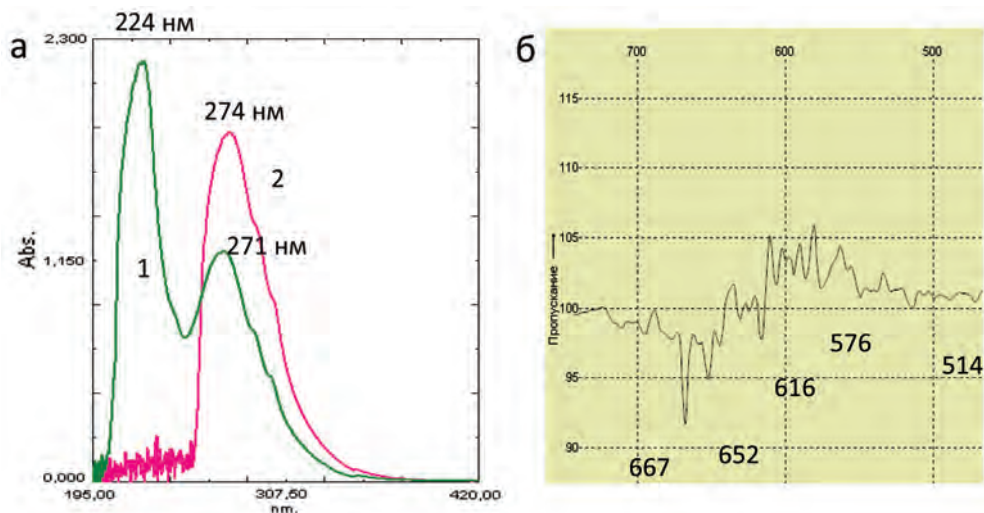


Рис. 4. Спектры поверхностных соединений пирита, обработанного Hostafлот М-91: а) УФ-спектр дибензотиазол дисульфида в гексане (1) и четыреххлористом углеводе (2), б) ИК-спектр гексанового смыва с поверхности пирита (I)

тогената (БутКсм), модифицированного диэтилдитиокарбамата (ДЭДТКм) и Хостафлот М-91 и анализа селективности действия их компонентов по отношению к золотосодержащим минералам обоснован выбор указанных реагентов для флотации Au-сульфидных минералов с целью повышения извлечения золота из комплексных сульфидных руд.

Использование БутКсм, ДЭДТКм и Хостафлот М-91 в условиях действующих предприятий не предполагает изменений в схеме флотации, крупности помола продуктов, времени флотации, а также щелочности пульпы. Приготовление растворов реагентов проводится в реагентном отделении обогатительной фабрики, растворы

дозированы индивидуально или вместе с ксантогенатом в те же точки подачи реагентов, как при использовании Кс. Предложенные реагенты обладают умеренной токсичностью, относятся к III классу опасности (аналогично ксантогенату) и не требуют дополнительных специальных средств защиты.

Внедрение реагентов ДЭДТКм и ОПДТК является инвестиционно привлекательным для реального сектора экономики и обеспечит значительный прирост валовой прибыли предприятия (прогноз сделан по данным лабораторных исследований в открытом режиме). Затраты на новые реагенты составят не более 1% от общего экономического эффекта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочаров В.А., Манцевич М.И., Видуецкий М.Г., Сколов Е.В., Захаров Б.А. Технологии глубокой и комплексной переработки руд цветных металлов / Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья / Под ред. В.А. Чантурия. –

М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2008. – С. 84–97.

2. Соложенкин П.М. Технология обогащения и переработки золотосурьмяных руд и концентратов / Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального

сырья / Под ред. В.А. Чантурия. – М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2008. – С. 112–119.

3. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Тубденова Б.Т. К поиску режимов селективной флотации сульфидных руд на основе сочетания собирателей различных классов // ФТПРПИ. – 2010. – № 1. – С. 97–103.

4. Шубов Л.Я., Иванков С.И., Шеглова Н.К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. Книга 1. – М.: Недра, 1990.

5. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Иванова Т.А., Чантурия В.А. Физико-химическое воздействие модифицированного диэтилдитиокарбамата на поверхность золотосодержащих сульфидов при флотации руд благородных металлов // ФТПРПИ. – 2013. – № 5. – С. 147–156.

6. Чантурия В.А., Матвеева Т.Н., Иванова Т.А., Громова Н.К., Ланцова Л.Б. Исследование нового класса комплексообразующих реагентов для селекции золотосодержащих пирита и арсенопирита // ФТПРПИ. – 2011. – № 1.

7. Матвеева Т.Н., Громова Н.К. Исследование сорбции меркаптобензотиазола и диэтиофосфата на Pt-Cu-Ni минералах в условиях флотации // ФТПРПИ. – 2007. – № 6. – С. 130–135.

8. Матвеева Т.Н., Иванова Т.А., Громова Н.К. Перспективность применения циклических алкилентриотиокарбонатов при флотации Pt-Cu-Ni руд // Цветные металлы, 2007. – № 12. – С. 28–32.

9. Чантурия В.А., Иванова Т.А., Тюрикова В.И. Модифицирование растворов флотореагентов высокоактивными соединениями / V Конгресс обогатителей стран СНГ: сборник научных трудов. – Т. 3. – М.: Альтекс, 2005.

10. Иванова Т.А., Матвеева Т.Н., Громова Н.К. Модифицирование раствора диэтилдитиокарбамата с целью получения селективного неионогенного собирателя для флотации платиносодержащих сульфидов // Горный журнал. – 2010. – № 12. **ИАС**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Матвеева Тамара Николаевна – доктор технических наук, зав. лабораторией, e-mail: tmatveyeva@mail.ru,

Громова Надежда Константиновна – научный сотрудник, e-mail: gromova_nk@mail.ru, ИПКОН РАН.

UDC 622.765

ANALYSIS OF SELECTIVE ACTION OF COMBINED SULFHYDRYL COLLECTORS IN THE FLOTATION OF GOLD-BEARING SULFIDES

Matveeva T.N.¹, Doctor of Technical Sciences, Head of Laboratory, e-mail: tmatveyeva@mail.ru, Gromova N.K.¹, Researcher, e-mail: gromova_nk@mail.ru,

¹ Institute of Problems of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources of Russian Academy of Sciences, 111020, Moscow, Russia.

The results of the study of adsorption and flotation properties of the components of solutions of combined sulfhydryl collectors – modified butylxanthate (ButXm), modified diethyldithiocarbamate (DEDTCm) and Hostafлот M-91 are presented when extracting of gold-bearing sulfides – pyrite, arsenopyrite and chalcopyrite from refractory ores. It is found that the selectivity of the reagents studied in a flotation is provided due to selective adsorption of cyclic propylenetrithiocarbonate (PTTC) as a component of ButXm, thioester of dithiocarbamic acid (OPDTC), which is incorporated into DEDTKm solution and components of combined reagent Hostafлот M-91 on the gold-bearing sulfide minerals. It is experimentally proved that thioester is able to form stable water-insoluble complexes with gold. By UV and IR spectroscopy it is indicated that the integrated reagent Hostafлот M-91 is fixed on the surface of Au-pyrite in the form of dibenzotiazol disulfide and dithiophosphate salts. At the same time there is practically no adsorption on sulfides containing no gold. Analysis of the action of the combined collectors in the flotation of gold-bearing sulfides showed that the presence in their structure of the nonionic component that is able to form stable compounds with gold, provided the necessary surface hydrophobicity and the increase in the recovery of gold from refractory auriferous ore.

Key words: flotation, combined sulfhydryl collectors, diethyldithiocarbamate, Hostafлот M-91, adsorption, gold-bearing sulfide minerals.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been carried out in the framework of the government order issued for IPKON RAS, topic no. 0138-2014-0002.

REFERENCES

1. Bocharov V.A., Mantsevich M.I., Viduetskiy M.G., Skopov E.V., Zakharov B.A. *Progressivnyye tekhnologii kompleksnoy pererabotki mineral'nogo syr'ya*. Pod red. V.A. Chanturiya (Advanced technologies of comprehensive mineral processing. Chanturiya V.A. (Ed.)), Moscow, Izdatel'skiy dom «Ruda i Metally», 2008, pp. 84–97.
2. Solozhenkin P.M. *Progressivnyye tekhnologii kompleksnoy pererabotki mineral'nogo syr'ya*. Pod red. V.A. Chanturiya (Прогрессивные технологии комплексной переработки минерального сырья. Chanturiya V.A. (Ed.)), Moscow, Izdatel'skiy dom «Ruda i Metally», 2008, pp. 112–119.
3. Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Tubdenova B.T. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2010, no 1, pp. 97–103.
4. Shubov L.Ya., Ivankov S.I., Shcheglova N.K. *Flotatsionnyye reagenty v protsessakh obogashcheniya mineral'nogo syr'ya*. Kniga 1 (Flotation agents in mineral dressing. Book 1), Moscow, Nedra, 1990.
5. Matveeva T.N., Gromova N.K., Ivanova T.A., Chanturiya V.A. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2013, no 5, pp. 147–156.
6. Chanturiya V.A., Matveeva T.N., Ivanova T.A., Gromova N.K., Lantsova L.B. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2011, no 1.
7. Matveeva T.N., Gromova N.K. *Fiziko-tekhnicheskiye problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh*. 2007, no 6, pp. 130–135.
8. Matveeva T.N., Ivanova T.A., Gromova N.K. *Tsvetnye metally*, 2007, no 12, pp. 28–32.
9. Chanturiya V.A., Ivanova T.A., Tyurnikova V.I. *V Kongress obogatiteley stran SNG: sbornik nauchnykh trudov*. T. 3 (V Congress of CIS Countries–Dressers. Collection of scientific papers, vol. 3), Moscow, Al'teks, 2005.
10. Ivanova T.A., Matveeva T.N., Gromova N.K. *Gornyy zhurnal*. 2010, no 12.



НА ТВОРЧЕСКОМ ВЕЧЕРЕ «ОБУШКА»



Вечер открывают Елена Дмитриева («Горная книга») и бессменный редактор «Обушка» Софья Леонидовна Корчикова