

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765.061.2

ПОВЫШЕНИЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЭРОФЛОТОВ ПРИ ФЛОТАЦИИ ШЕЕЛИТ-СУЛЬФИДНЫХ РУД

Л. А. Саматова¹, В. И. Рябой², Е. Д. Шепета¹

¹Институт горного дела ДВО РАН,
ул. Тургенева, 51, 680000, г. Хабаровск, Россия

²ЗАО “Механобр-Оргсинтез-Реагент”,
21-я линия, 6А, 199106, г. Санкт-Петербург, Россия

Изучены флотационные свойства новых образцов диалкилдитиофосфатов (БТФ-163, БТФ-175) в сравнении с базовым аэрофлотом ИМА-И413 и бутилксантогенатом при флотации шеелит-сульфидных руд. Показана селективность действия аэрофлотов испытываемых марок при разделении халькопирита от пирротина, пирита и арсенопирита, а также возможность повышения извлечения меди и благородных металлов при снижении содержания мышьяка в медном концентрате. Лучшие результаты получены на образце БТФ-163, который и рекомендован к промышленным испытаниям.

Шеелит-сульфидные руды, халькопирит, арсенопирит, золото, серебро, флотация, селективные собиратели, ксантогенат, аэрофлоты

В настоящее время на месторождении “Восток-2” в эксплуатацию вовлекаются нижние горизонты с более низким содержанием металлов в руде, что приводит к ухудшению качественной характеристики руды, поступающей в переработку на Приморскую обогатительную фабрику, и снижению технологических показателей. Это обуславливает необходимость разработки более эффективных технологических решений, прежде всего в использовании сочетаний селективных собирателей и совершенствования реагентных режимов [1 – 3].

При флотационном обогащении скарново-шеелит-сульфидных руд месторождения в сульфидном цикле используют в качестве монособирателя (либо в сочетании с бутиловым ксантогенатом) реагент ИМА-И413 из класса диалкилдитиофосфатов, внедренный на фабрике в середине 1990-х годов. Применение этого реагента позволило заметно улучшить показатели процесса флотации как за счет повышения извлечения цветных и благородных металлов, так и за счет снижения содержания арсенопирита в медном концентрате. Исходя из этого, исследована возможность улучшения показателей сульфидного цикла с помощью новых образцов диалкилдитиофосфатов БТФ-163 и БТФ-175.

Поскольку из литературных [4, 5] и патентных данных, а также практики флотации известно, что использование диалкилдитиофосфатов повышает извлечение не только цветных, но и благородных металлов, более детально были изучены их распределение в руде и продуктах обогащения и причины потерь металлов при флотации с целью определения возможности повышения их извлечения новыми собирателями.

Медь в рудах месторождения представлена халькопиритом, распределение которого в руде крайне неравномерно, содержание колеблется от 0.02 до 0.95 % (среднее 0.28 %). Содержание серы в руде определяется основным сульфидным минералом пирротинном, мышьяка — арсенопиритом.

Золото и серебро находятся в тонкодисперсном самородном состоянии (основной размер 5–75 мкм), изоморфно замещают железо, медь и мышьяк в сульфидах. Интервал колебаний содержания в руде золота 0.07–5.8 г/т (среднее 0.90 г/т), серебра 0.2–20.8 г/т (среднее 5.4 г/т). Соотношение форм золота и серебра в руде по данным фазового анализа при измельчении руды до 65 % класса – 80 мкм приведено в табл. 1.

ТАБЛИЦА 1. Формы нахождения золота и серебра при измельчении руды до 65 % класса – 80 мкм

Форма золота	%	Форма серебра	%
Свободное с чистой минеральной поверхностью	10–15	Свободное	5–10
В сульфидах	72–60	В сульфидах	85–75
В кварце	18–25	В карбонатах тяжелых металлов, кварце, силикатах	10–15

В ходе проведенных исследований установлено, что золото в кварце находится в виде тонких примазок на кварцевой поверхности, основная масса металла внутри частиц кварца, крупность от 10 до 200 (300) мкм. Серебро в карбонатах тяжелых металлов, кварце и силикатах относится к неизвлекаемым формам. В халькопирите золото и серебро представлено халькопирит-кварцевыми агрегатами в виде примазок, в пирротине, арсенопирите — включениями халькопирита и кварца, в которых содержатся отдельные каплевидные частички и примазки благородных металлов.

Установлено, что оптимальное раскрытие золота и серебра (74–76 %) достигается при измельчении руды до содержания класса – 74 мкм. Этот диапазон не совпадает с зоной оптимального измельчения материала для извлечения основного минерала месторождения — шеелита (60–62 % класса – 74 мкм). Распределение благородных металлов в питании сульфидного цикла (60 % класса – 74 мкм) по классам крупности и их извлечение от класса в медный концентрат при флотации на аэрофлоте ИМА-И413 по данным опробований представлены в табл. 2. Извлечение золота от руды в медный концентрат составляло 43–46 %, серебра 54–58 %.

Лучшие показатели извлечения в медный концентрат золота и серебра приходятся на минеральные зерна крупностью тоньше 44 мкм.

ТАБЛИЦА 2. Распределение благородных металлов в питании сульфидной флотации и извлечение от класса крупности в медный концентрат, %

Класс крупности, мкм	Распределение металлов		Извлечение от класса в медный концентрат	
	Au	Ag	Au	Ag
+ 160	0.5–2	7–10	—	1–2
– 160 + 80	15–18	15–20	15–20	40–50
– 80 + 44	15–20	20–30	30–40	55–60
– 44 + 0	69.5–60.0	58–40	50–60	65–70
Итого	100	100	—	—

Выполнен сравнительный анализ широкого диапазона содержаний основных элементов и содержания золота и серебра в исходных пробах руды и в медном концентрате, объем выборки составляет более 100 проб. Усредненные данные для разных типов руд представлены в табл. 3.

ТАБЛИЦА 3. Соотношение содержаний элементов в разных типах руд текущей переработки ПОФ

Тип руды	Состав шихты, %	Содержание				
		%		г/т		%
		Cu	As	Au	Ag	S
Шеелит-кварц-сульфидный	11.5–18.5	0.95	0.06	2.5	4.2	21.3
		0.83	4.86	1	8.8	11.6
		0.87	0.06	0.77	7	13.4
Скарн	2.4–5.0	0.18	0.05	0.55	3.8	7.8
Скарнированные роговики	10.5–21.5	0.29	0.12	0.56	0.76	1.62
		0.23	0.04	0.13	1	1.52
		0.12	0.09	0.11	0.9	1.16
		0.13	0.17	0.09	0.2	0.34
		0.1	0.16	0.32	5.4	0.65
Биотитовые роговики	18.5–10.0	0.04	0.02	0.45	2.2	0.21
		0.048	0.03	0.05	0.4	0.81
Гранодиориты	16.4–20.5	0.06	0.29	0.07	4.5	0.86
		0.02	0.15	0.26	1.8	0.7
Кварциты	40.7–24.5	0.06	0.017	0.2	1.6	0.43
Среднее	100	0.28	0.44	0.50	3.04	4.46

Из анализа результатов данного объема выборки следует, что в руде отсутствует прямая корреляция содержаний золота и серебра с содержанием хотя бы одного основного сульфидного минерала, но максимальные содержания благородных металлов связаны с шеелит-кварц-сульфидными рудами. В шихте, поступающей в переработку, на шеелит-кварцево-сульфидный тип приходится 11.5–18.5 %.

В связи с тем, что значительная доля золота и серебра связана с сульфидными минералами, изучена связь извлечения в медный концентрат меди, золота и серебра, а также извлечений минерального комплекса арсенопирит–золото, серебро, при использовании в качестве собирателя в сульфидном цикле аэрофлота ИМА-И413. Данные приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4. Корреляция извлечения в медный концентрат меди, мышьяка, золота и серебра, %

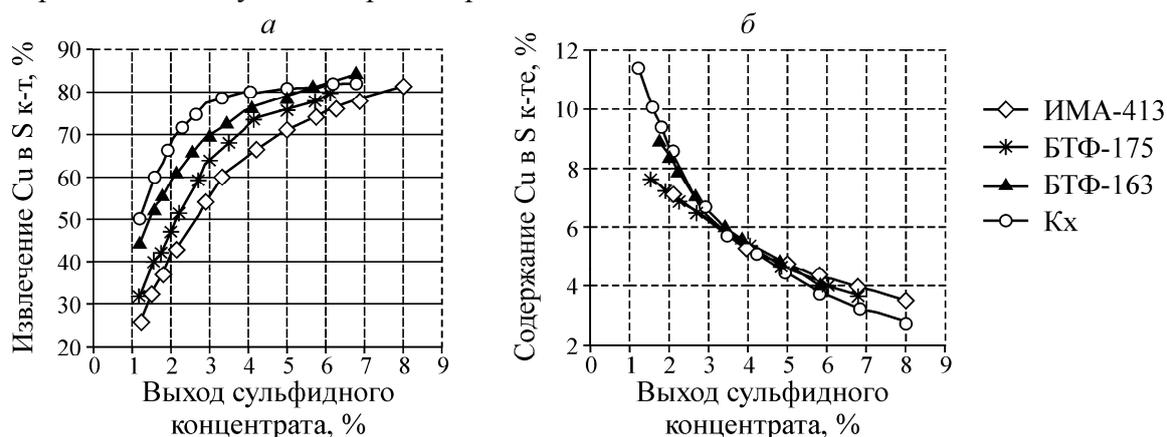
Минерал-попутчик	Диапазон извлечения меди			Диапазон извлечения мышьяка		
	71–74	76–78	80–82	6–10	10–14	Более 14
	Извлечение благородных металлов в данных интервалах					
Au	44.0	46.0	47–48	39–40.5	43.4	43.9
Ag	55.5	57–61	63–69	57–59	59.7	61.0

Согласно данным корреляции извлечений меди и благородных металлов в медный концентрат, выявлены следующие закономерности: на 1 % прироста извлечения меди приходится 0.4 % повышения извлечения золота и 1.4 % извлечения серебра; на 1 % снижения извлечения мышьяка приходится 0.63 % потерь золота и 0.5 % извлечения серебра.

Распределение потерь меди и благородных металлов по отвальным продуктам между хвостами медной селекции и хвостами основного сульфидного цикла составляет соответственно: по меди — 36 и 64 %, золоту — 25 и 75 %, серебру — 34 и 66 %, причем наибольшие потери связаны с хвостами основного цикла. Отсюда следует необходимость активизации коллективной флотации за счет использования более сильных, но селективных собирателей. Как указано в работе [5], в серии БТФ реагент БТФ-163 является наиболее сильным собирателем.

В лабораторных условиях на руде текущей добычи проведены испытания новых образцов собирателей БТФ-163 (активность 60.5%, щелочность 1.67%) и близкого ему по собирательным свойствам, но несколько более селективного БТФ-175 (активность 65%, щелочность 1.93%) в сравнении с действием ИМА-И413 (активность 49.5%, щелочность 2.3%) и бутилового ксантогената калия.

Предварительный анализ флотационных свойств исследуемых собирателей выполнен по результатам флотации сульфидных минералов на стадии основной сульфидной флотации при переменном расходе собирателей от 5 до 30 (100 Кх) г/т. На рисунке представлены основные характеристики обогатимости халькопирита: извлечение и качество в зависимости от выхода концентрата на исследуемых образцах реагентов.



Зависимость извлечения (а) и содержания Cu (б) от выхода сульфидного концентрата основной флотации для разных образцов сульфидных собирателей

При одинаковом выходе сульфидного концентрата действие ксантогената по сравнению с аэрофлотами характеризуется наибольшим извлечением халькопирита, а при выходе концентрата до 4% и более высоким качеством концентрата по меди. Из аэрофлотов лучшие результаты по извлечению халькопирита получены на образце БТФ-163.

Для оценки свойств собирателей в условиях, приближенных к промышленному процессу обогащения, выполнены замкнутые опыты на оборотной воде. Извлечение основных сульфидных минералов определено по распределению меди, мышьяка, серы и вольфрама в продуктах коллективного и доводочного циклов. Полученные результаты представлены в табл. 5, 6.

Принятый расход собирателей в коллективной флотации обеспечивает высокий уровень извлечения меди в сульфидный концентрат 81–89%, при этом извлечение в конечный концентрат составляет 75–82%.

ТАБЛИЦА 5. Результаты опытов с БТФ-163 и БТФ-175 в сравнении с ИМА-И413 и ксантогенатом

Собиратель	Выход	Содержание, %				Извлечение, %			
		Cu	As	S	WO ₃	Cu	As	S	WO ₃
Коллективный сульфидный концентрат									
ИМА-И413	3.88	6.02	0.20	22.73	0.50	86.80	11.65	24.3	1.95
БТФ-175	3.29	6.99	0.26	32.84	0.33	87.17	8.85	20.7	1.08
БТФ-163	3.49	6.55	0.20	29.90	0.30	88.74	10.02	28.5	1.03
Бутиловый ксантогенат	2.78	8.47	0.58	38.00	0.22	86.73	23.33	33.16	0.60

Примечание. Условия опытов: H₂O оборотная, pH 8.46, pH_{S фл} 8.4, жесткость 6.7 мг-экв/л; Na₂SiO₃ 100 г/т, расход собирателя 25 + 5 г/т, соснового масла 10 г/т.

ТАБЛИЦА 6. Распределение сульфидных минералов в хвостах медной селекции

Собиратель	Распределение потерь с хвостами медной селекции, %		
	халькопирит	арсенопирит	пирротин
БТФ-163	7.2	34.3	54.8
БТФ-175	7.9	38.4	55.4
ИМА-И413	9.4	55.2	57.9
Бутиловый ксантогенат	12.3	41.3	62.4

Данные исследований по флотуемости благородных металлов и меди на аэрофлотах серии БТФ в сравнении с ИМА-И413 и ксантогенатом, с оценкой влияния использованных пенообразователей и их расхода приведены в табл. 7.

Введение в качестве пенообразователя соснового масла или диметилфталата при расходе 40 г/т приводит к дополнительному росту извлечения в сульфидный концентрат: меди на 2–6%, золота — 6–4% и серебра — 6–3%, однако при этом наблюдается увеличение выхода сульфидного концентрата в 1.5–2 раза. Пенообразователи снижают селективность действия аэрофлота, и за счет роста выхода коллективного концентрата извлечение арсенопирита увеличилось на 27% и пирротина на 24%. Это неприемлемо для промышленных условий, так как приведет к значительному росту циркуляции потоков, что затрудняет получение кондиционных концентратов по основному элементу и примесям.

При флотации на ксантогенате (расход 25 + 5 г/т), как и в ранее выполненных экспериментах, в сравнении с аэрофлотом ИМА-И413 наблюдалось снижение выхода сульфидного концентрата в 1.7 раза и повышение качества коллективного концентрата по меди на 2.6%. При этом отмечался некоторый рост извлечения на 0.79%, а в цикле селекции при незначительном росте качества медного концентрата (на 0.47%) получено одинаковое извлечение по меди. Извлечение благородных металлов в сульфидном и медном циклах на ксантогенате ниже, чем на аэрофлоте, при этом отмечено самое высокое содержание мышьяка в медном концентрате — 2.1%.

При использовании смеси собирателей в соотношении ИМА-И413 : ксантогенат (3.5 : 1) в основном сульфидном цикле извлечение металлов относительно базового аэрофлота, как ожидалось, возрастает, а именно: меди — на 2.7%, золота — на 1.6% и серебра — на 3.7%, при увеличении выхода сульфидного концентрата на 0.8%. В цикле селекции удалось сохранить высокую эффективность флотации халькопирита: прирост извлечения меди в медный концентрат составил 2.4%; повысилось извлечение золота на 0.45%, серебра на 0.77%. Содержание мышьяка в медном концентрате составило 1.31%. На смеси реагентов, как и на ксантогенате, отмечены высокие потери меди и благородных металлов в хвостах медной селекции (от сульфидного концентрата).

На образце аэрофлота БТФ-175, при равном расходе с базовым аэрофлотом, получено более высокое качество медного концентрата: содержание меди увеличилось на 3%, золота — на 5 г/т, серебра — на 55.9 г/т. Прирост извлечения в медный концентрат значительно ниже, чем на смеси реагентов, и составил: меди — 0.5%, золота — 0.7%. При достижении высокой концентрации серебра в медном концентрате извлечение его в концентрат несколько ниже (на 0.46%), чем на аэрофлоте ИМА-И413. При этом в медном концентрате получено самое низкое содержание мышьяка 0.64%.

Применение в процессе флотации аэрофлота марки БТФ-163 вместо базового ИМА-И413 способствовало активизации флотации меди и благородных металлов: прирост извлечения меди составил 1.5%, золота — 0.83%, серебра — 2.8%. На 1% повышения извлечения меди получено 0.6% повышения извлечения золота и 1.9% серебра. Показатели выше, чем на аэрофлоте ИМА-И413, в сравнении со статистическими данными по качеству медного концентрата Приморской фабрики, представленными выше (табл. 4).

ТАБЛИЦА 7. Результаты флотации с исследуемыми реагентами по извлечению меди, золота и серебра в медный концентрат

Продукт	Выход, %	Содержание			Извлечение, %		
		Cu, %	Au, г/т	Ag, г/т	Cu	Au	Ag
ИМА-И413 (сосновое масло 10 г/т)							
Cu к-т	0.90	16.57	19.3	177.6	75.10	34.84	55.65
Cu хвосты	3.57	0.34	1.60	10.5	6.11	11.45	13.05
Итого S к-т	4.46	3.61	5.16	44.15	81.21	46.29	68.70
Хвосты S	95.54	0.039	0.28	0.94	18.79	53.71	31.30
Руда	100	0.20	0.50	2.87	100	100	100
Содержание мышьяка в медном концентрате 0.95 %							
ИМА-И413 (сосновое масло 40 г/т)							
Cu к-т	0.93	17.48	19.5	218.4	78.63	36.85	62.66
Cu хвосты	8.04	0.12	0.98	4.90	4.64	15.57	12.22
Итого S к-т	8.97	1.92	2.90	26.93	83.27	52.42	74.88
Хвосты S	91.03	0.038	0.27	0.89	16.73	48.58	25.17
Руда	100	0.21	0.51	3.23	100	100	100
Содержание мышьяка в медном концентрате 0.91 %							
ИМА-И413 (диметилфталат 40 г/т)							
Cu к-т	0.79	20.14	19.4	220.5	82.39	31.86	61.66
Cu хвосты	5.87	0.15	1.47	4.6	4.56	17.93	9.56
Итого S к-т	6.66	2.52	3.59	30.2	86.94	49.79	71.23
Хвосты S	93.34	0.027	0.26	0.87	13.05	50.21	28.77
Руда	100	0.19	0.48	2.82	100	100	100
Содержание мышьяка в медном концентрате 0.91 %							
Бутиловый ксантогенат							
Cu к-т	0.88	17.04	16.19	172.3	74.99	26.39	49.54
Cu хвосты	1.76	0.80	4.65	21.33	7.01	15.15	12.27
Итого S к-т	2.64	6.21	8.18	71.64	82.00	41.54	61.81
Хвосты S	97.36	0.037	0.32	1.20	18.00	58.49	38.19
Руда	100	0.20	0.54	3.06	100	100	100
Содержание мышьяка в медном концентрате 2.1 %							
ИМА-И413 + Kx (15 + 5)+(5 + 2.5) г/т							
Cu к-т	0.74	21.0	22.3	210.8	77.45	35.29	56.42
Cu хвосты	4.49	0.29	1.25	8.9	6.49	12.0	14.45
Итого S к-т	5.23	3.22	4.23	37.47	83.94	47.30	70.87
Хвосты S	94.77	0.034	0.26	0.85	16.06	52.70	29.13
Руда	100	0.20	0.47	2.77	100	100	100
Содержание мышьяка в медном концентрате 1.31 %							
БТФ-175							
Cu к-т	0.69	19.47	24.5	233.5	75.62	35.54	55.19
Cu хвосты	3.49	0.28	1.1	11.4	5.50	8.07	13.63
Итого S к-т	4.19	3.56	4.96	48.06	81.12	43.61	68.82
Хвосты S	95.81	0.035	0.28	0.95	18.88	56.39	31.18
Руда	100	0.18	0.48	2.92	100	100	100
Содержание мышьяка в медном концентрате 0.64 %							
БТФ-163							
Cu к-т	0.83	17.64	20.4	197.7	77.60	35.89	58.74
Cu хвосты	3.21	0.30	1.65	11.1	5.10	11.23	12.75
Итого S к-т	4.04	3.89	5.50	49.44	82.71	47.12	71.49
Хвосты S	95.96	0.034	0.26	0.83	17.29	52.88	28.51
Руда	100	0.19	0.47	2.79	100	100	100
Содержание мышьяка в медном концентрате 1.0 %							

Примечание. Опыты выполнены на водопроводной воде pH 6.4, $pH_{S_{\text{фл}}}$ 8.7, жесткость 2.4 мг-экв/л; Na_2SiO_3 100 г/т, расход собирателя 25+5 г/т, соснового масла 10 г/т. В селекции расход активного угля 67–90 г/т, динатрийфосфата 62–85 г/т.

Флотация на аэрофлоте БТФ-163 в коллективном цикле проходит менее активно, чем на смеси базового аэрофлота и ксантогената. Однако, как и в первой серии опытов, на аэрофлоте марки БТФ-163 в цикле селекции получены самые низкие потери меди и благородных металлов от питания данного цикла. Как следствие, повышение извлечения в конечный медный концентрат составило по меди 2.1 %, золоту — 1.1 %, серебру — 3.0 %. За счет большей эффективности извлечения благородных металлов в цикле селекции прирост извлечения в конечный концентрат выше, чем на смеси реагентов, при меньшем содержании в нем мышьяка

ВЫВОДЫ

Полученные результаты можно объяснить следующим обстоятельством: очевидно, селективность действия аэрофлотов при разделении халькопирита от пирротина, пирита и арсенопирита зависит от комплексообразующей способности диалкилдитиофосфата, которая характеризуется константой устойчивости комплекса и особенностями строения радикала.

Поскольку диалкилдитиофосфаты с железом образуют слабые комплексы, во всех случаях они будут слабее флотировать железосодержащие минералы типа пирротина, пирита, арсенопирита и др. Их селективность действия относительно друг друга будет определяться типом радикала, его длиной и строением (прямоцепочечный или изостроения). В этом случае мерой собирающей способности реагента и селективности его действия может служить произведение растворимости. Для бутилового дитиофосфата произведение растворимости примерно на два порядка меньше, чем для бутилового ксантогената.

Достижение более высоких показателей на образце БТФ-163 по сравнению с ксантогенатом, возможно, связано с тем, что в процессе селекции бутиловый ксантогенат, как менее устойчивое химическое соединение, разлагается в условиях селекции в большей степени, чем диалкилдитиофосфат БТФ-163, в то же время за счет особенностей строения радикала БТФ-163 образует более прочные поверхностные соединения, чем другие испытываемые аэрофлоты.

Таким образом, выполненными исследованиями показано, что для руд месторождения “Восток-2” применение в качестве собирателя аэрофлота БТФ-163 перспективнее, чем применение базового аэрофлота ИМА-И413, или совместной подачи аэрофлота ИМА-И413 и бутилового ксантогената. Образец аэрофлота БТФ-163 рекомендован к промышленным испытаниям на Приморской обогатительной фабрике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Сорокин М. М.** Флотационные методы обогащения. Химические основы флотации: учеб. пособие. — М.: Изд. дом МИСиС, 2011.
2. **Абрамов А. А.** Принципы конструирования селективных реагентов-собирателей // ФТПРПИ. — 2011. — № 1.
3. **Игнаткина В. А., Бочаров В. А., Тубденова Б. Т.** К поиску режимов селективной флотации сульфидных руд на основе сочетания собирателей различных классов соединений // ФТПРПИ. — 2010. — № 1.
4. **Рябой В. И., Голиков В. В., Шендерович В. А., Стрельцын В. Г.** Селективный собиратель на основе диизобутилдитиофосфата натрия для сульфидно-мышьяковистых руд // Обогащение руд. — 1997. — № 3.
5. **Рябой В. И., Кретов В. П., Смирнова Е. Ю.** Использование диалкилдитиофосфатов при флотации сульфидных руд / Сб. материалов Конгресса обогатителей стран СНГ. Т. 11. — М.: Изд. дом “Руда и металлы”, 2013.