

УДК 622.765

**ОБОГАЩЕНИЕ УПОРНЫХ ОЛОВЯННЫХ РУД С ПРИМЕНЕНИЕМ НОВЫХ РЕАГЕНТОВ
ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Т. Н. Матвеева, В. В. Гетман, М. В. Рязанцева,
А. Ю. Каркешкина, Л. Б. Ланцова**

*Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН,
E-mail: tmatveyeva@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Методом ИК-спектроскопии установлена форма нахождения дибутилдитиокарбамата натрия на халькопирите. На галените образуется устойчивое соединение дибутилдитиокарбамата свинца. На поверхности касситерита жирные кислоты талового масла адсорбируются в виде хемосорбированного олеата и физически осажденного диолеата кальция. Адсорбция олеата натрия на поверхности кварца в спектрах минерала после контакта с жирными кислотами не обнаружена, что подтверждает селективность действия данного реагента по отношению к касситериту. Исследована возможность использования реагента 1,3,5-триазин-2,4,6-триамин (ТЦК) для флотационного извлечения минералов, содержащих серебро. Приведены результаты применения ультразвуковой обработки для выведения из процесса шламистого материала, который ухудшает процесс гравитационного обогащения оловянных хвостов Солнечного ГОКа.

Оловянные руды, касситерит, серебро, флотация, собиратели, флотация, гравитация

DOI: 10.15372/FTPRPI20190516

В последнее десятилетие производство олова приобрело совершенно новые перспективы, связанные с ускоренным развитием техники, электроники, химии, строительного сектора, сложного машиностроения. Оловянная промышленность вошла в сферу государственных интересов во многих странах мира. Отличительная особенность российских оловянных месторождений сульфидного, реже силикатного промышленных типов Дальнего Востока, заключается в комплексном минеральном составе руд и отвальных продуктов их переработки. Помимо олова руды содержат медь, свинец, цинк, вольфрам, серебро, редкие и рассеянные элементы и характеризуются неравномерной вкрапленностью сульфидных минералов (халькопирита, галенита, арсенопирита и др.) и минералов олова (касситерита, станнина и др.). Обогащение данного типа руд осуществляется по сложным многостадийным гравитационно-флотационным схемам с использованием дополнительных методов обогащения. Гравитационное обогащение широко распространено в качестве основной технологии переработки оловянных руд, однако, основная сложность обогащения таких руд заключается в хрупкости касситерита, которая ведет к его переизмельчению и снижению технологических показателей обогащения. Поэтому ошламованный касситерит или шламы обогащают флотационным методом.

В упорных оловянных рудах кроме цветных металлов содержатся редкие и благородные металлы (индий, скандий, серебро) в виде минеральных включений от микро- до наноразмерных, которые в процессе флотации извлекаются попутно медно-оловянными концентратами, при этом потери с отвальными хвостами составляют 10–20 %.

Повышение контрастности физико-химических и технологических поверхностных свойств цветных металлов, таких как олово, медь, свинец и благородные металлы, при флотационном обогащении упорных оловянных руд является актуальной научной задачей. Проблема может быть решена путем модифицирования поверхности минералов новыми селективными реагентами-комплексобразователями и разработкой реагентных режимов, обеспечивающих эффективное извлечение цветных и благородных металлов из оловянных полиметаллических руд.

Цель настоящей работы — экспериментальное обоснование применения новых реагентов и разработка принципиальной схемы флотационного обогащения упорных оловянных руд для наиболее полного извлечения цветных и благородных металлов.

ВЫБОР РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ

Исследовалась проба сульфидно-оловянных хвостов Солнечного ГОКа. По данным атомно-эмиссионного анализа содержание Cu в ней составило 1.127 %, Pb — 0.15, Sn — 0.34 % и Ag — 22 г/т. В цикле сульфидной флотации применялся реагент дибутилдитиокарбамат натрия (ДБДТК) в качестве дополнительного собирателя совместно с бутиловым ксантогенатом калия (БКК) в отношении 1 : 3, которое позволяет повысить извлечение меди, свинца, цинка и серебра в коллективный сульфидный концентрат и сократить потери этих металлов с хвостами флотации [1].

В развитие представлений о механизме модифицирования поверхности сульфидных минералов и касситерита устойчивыми комплексами металл-дибутилдитиокарбамата в условиях флотации сульфидно-оловянных руд методом ИК-спектроскопии изучена адсорбция дибутилдитиокарбамата на халькопирите и галените. ИК-спектры диффузного отражения (приставка Diffus IR, Pike Technologies) регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра IR-Affinity (Shimadzu) в диапазоне обратных длин волн от 4000 до 400 см⁻¹ со спектральным разрешением 4 см⁻¹. Для каждого образца получено не менее 5 спектров, число сканов для каждого спектра — 50. Далее спектры диффузного отражения с использованием программного обеспечения IR Solution (Shimadzu) преобразовались в координаты функции Кубелки–Мунка: $F(R) = (1 - R) / 2R$, где R — коэффициент отражения.

В исследовании навеску минерала крупностью –0.044 мм массой 0.5 г помещали в камеру лабораторной флотационной машины и агитировали в дистиллированной воде 1 мин (Т : Ж = 1 : 20), после чего подавался раствор реагента (250 мг/л). Время контакта с собирателем составило 3 мин, затем твердую фазу отделяли фильтрацией, промывали десятикратным объемом дистиллированной воды и высушивали на воздухе.

Полосы поглощения в области 2900, 960, 1492, 1359 см⁻¹ описывают валентные колебания связи С–Н углеводородного скелета реагента. Максимумы 1040, 1180 и 240 см⁻¹ принадлежат колебаниям связей С=S и N–C в молекуле собирателя, максимум ~2100 см⁻¹ относится к вибрациям связи R–CN [2, 3]. Спектры раствора реагента и минералов после контакта с реагентом показаны на рис. 1.

В ИК-спектрах халькопирита после агитации минерала с раствором дибутилдитиокарбамат натрия идентифицируются полосы поглощения 1091, 1145, 1224, 1249, 1301, 1369, 1247, 1454, 1496 см⁻¹, указывающие на адсорбцию реагента на поверхности халькопирита. Несмотря на то, что малая интенсивность указанных полос не позволят вычислить их интегральные характери-

стики, наблюдается формирование доминирующего пика при 1500 см^{-1} , что в соответствии с [4] свидетельствует о формировании комплексного соединения $(\text{ДБДТК})_2\text{Cu}$. Анализ ИК-спектра галенита и расчет интегральных характеристик спектральных кривых показывает, что наиболее выражена адсорбция дибутилдитиокарбамата натрия на поверхности галенита, где наблюдается ярко выраженная серия полос 1479 см^{-1} , 1415 , 1370 , 1298 , 1211 , 1141 см^{-1} .

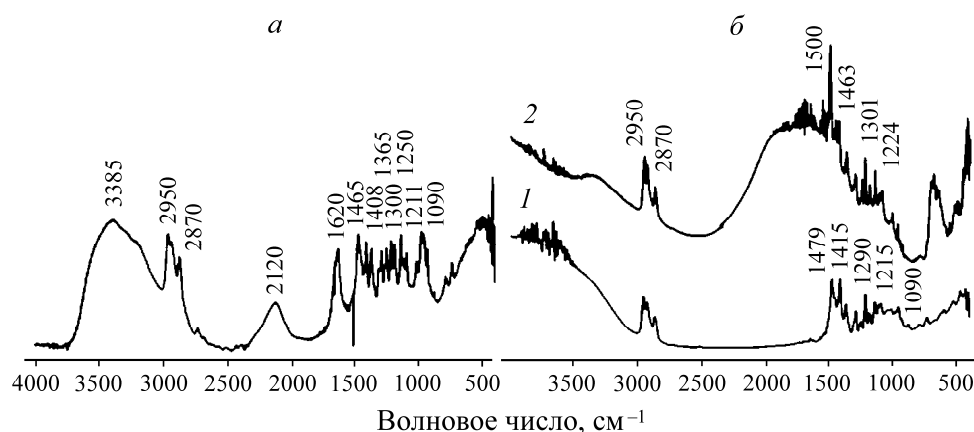
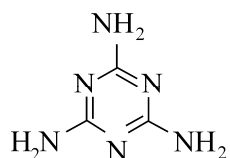


Рис. 1. ИК-спектры: *а* — дибутилдитиокарбамата натрия; *б* — галенита (1) и халькопирита (2) после взаимодействия с дибутилдитиокарбаматом натрия

Для повышения эффективности флотации серебра в сульфидную флотацию подавали реагент 1,3,5-триазин-2,4,6-триамин — $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ (ТЦК). В [5] показано, что 1,3,5-триазин-2,4,6-триамин образует с серебром прочное комплексное соединение. В структуру реагента входят три реакционно-способные аминогруппы, симметрично расположенные вокруг триазинового кольца, что делает ТЦК способным образовывать комплексы с коллоидными частицами благородных металлов (серебра и золота) [5, 6]:



Селективным флокулянт для концентрирования олова из класса -0.02 мм выступал термоморфный полимер с привитой функциональной группой 2 — (Diphenylphosphino)ethylamine — ТМПФ. ТМПФ использовали как дополнительный реагент для олова в перераспределительных операциях, а в качестве основного реагента для флотации оловосодержащих минералов — жирные кислоты талового масла (ЖКТМ), представляющие собой маслянистую жидкость светло-желтого цвета и состоящие из смеси олеиновой, линолевой, линолиновой кислот и их изомеров и другие примеси.

В [7] проведена качественная и количественная оценка адсорбции жирных кислот на касситерите методами УФ-спектрофотометрии, сканирующей аналитической электронной и лазерной микроскопией. Получено, что ЖКТМ закрепляются на касситерите в виде темных округлых участков, наличие на рентгеновских спектрах высокого содержания углерода свидетельствует об адсорбции на поверхности касситерита углеродсодержащего органического реагента. Показано, что жирные кислоты проявляют собирательные свойства по отношению к касситериту в нейтральной и слабощелочной среде при расходах от 300 г/т . Адсорбционное взаимодействие жирных кислот на касситерите в настоящей работе изучено методом ИК-спектроскопии.

В области $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре жирных кислот талового масла наблюдается 10 основных полос поглощения с максимальными значениями 3007 , 2926 , 2854 , 1708 см^{-1} , дублет $1456\text{--}1411\text{ см}^{-1}$, дублет $1248\text{--}1246\text{ см}^{-1}$, 933 см^{-1} (рис. 2а). Мультиплет с максимумом 2926 см^{-1} связан с валентными колебаниями групп CH_2 и CH_3 регента. Пик при 1708 см^{-1} и полоса, лежащая в спектральном интервале $1200\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, относится к колебаниям карбонильной группы в составе недиссоциированной кислоты. Полосы 1456 и 1411 см^{-1} принадлежат ионизированной карбоксильной группе. Полоса $\sim 940\text{ см}^{-1}$ средней интенсивности указывает на наличие карбоксильных групп с амфотерным характером [2, 3].

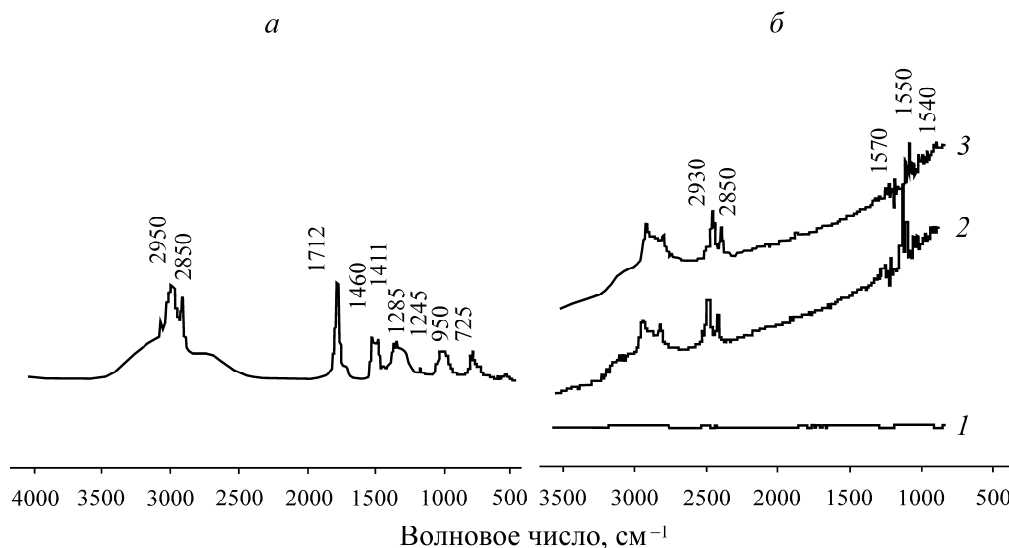


Рис. 2. ИК-спектры: а — жирные кислоты талового масла; б — кварца (1) и касситерита (2), (3) после контакта с ЖКТМ

ИК-спектры касситерита и кварца после взаимодействия с жирными кислотами талового масла показаны на рис. 2б. В спектре минерала отчетливо проявлена серия полос, отвечающих химически адсорбированному олеату кальция 1550 см^{-1} и физически осажденному диолеату (1540 , 1570 см^{-1}) [8, 9]. Признаков, указывающих на адсорбцию олеата натрия на поверхности кварца в спектрах минерала после контакта с ЖКТМ, не обнаружено. Метод ИК-спектроскопии позволил установить смешанный характер закрепления жирных кислот на поверхности касситерита в виде хемосорбированного олеата и физически осажденного диолеата кальция.

Подавителем пустой породы перед Sn флотацией служило жидкое стекло в основную флотацию 1000 г/т , в перечистные — $300\text{--}500\text{ г/т}$. В качестве вспенивателя в оловянной флотации подавали Т-80 с расходом 100 г/т в основную операцию, в перечистные операции — $30\text{--}50\text{ г/т}$. Активатором перед флотацией ТМПФ выступал медный купорос.

Количественный химический анализ исходных лежалых хвостов и продуктов их флотации выполнен в лаборатории ООО “Стюарт Геокемикл энд Эссей” (аттестат аккредитации ААС.А.00004). Основные элементы определялись методом окислительного разложения с последующим атомно-эмиссионным анализом с индуктивно связанной плазмой (МЕ-ICPORE). Принципиальная схема обогащения сульфидно-оловянных хвостов Солнечного ГОКа представлена на рис. 3.

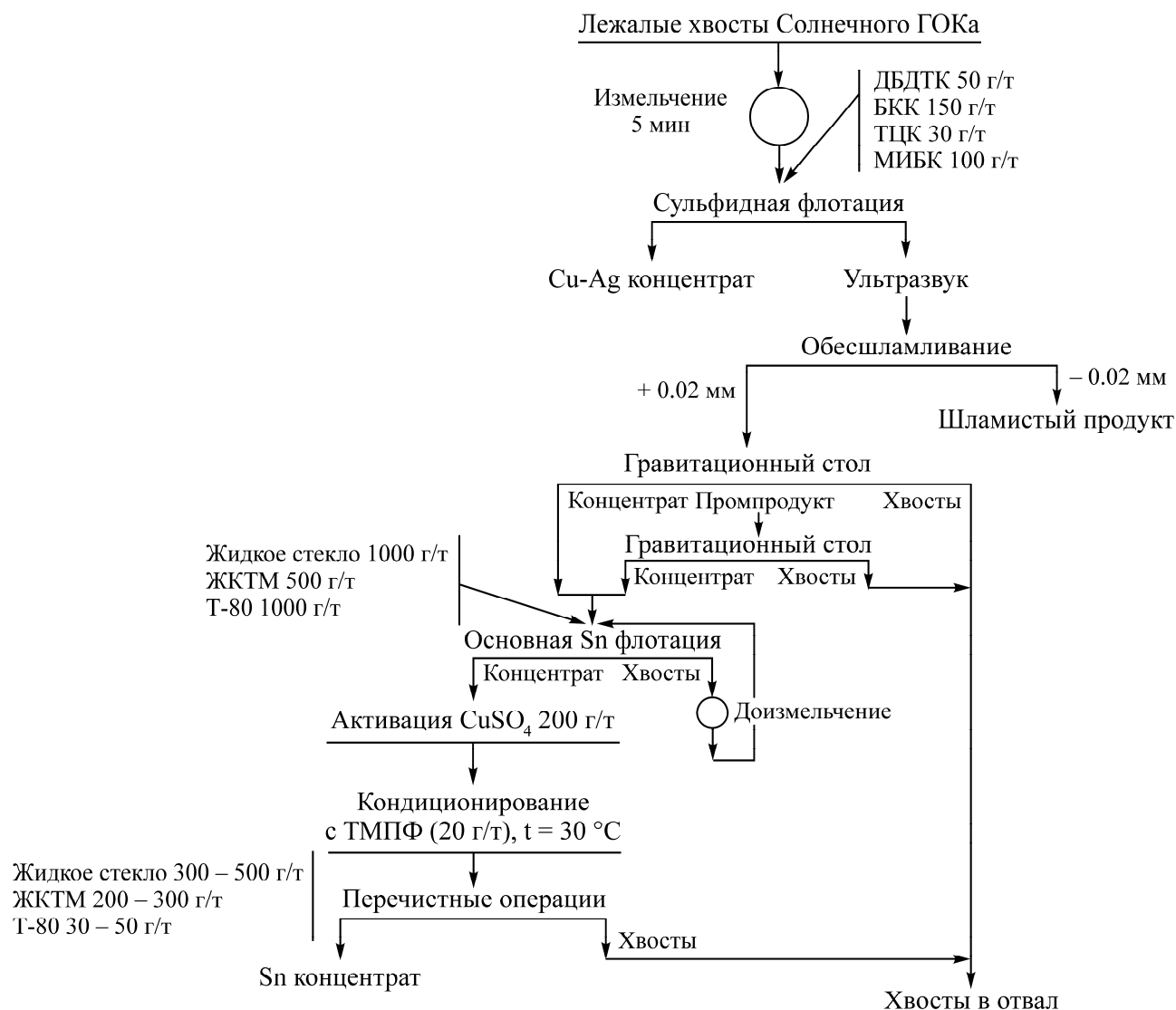


Рис. 3. Принципиальная схема обогащения сульфидно-оловянных хвостов Солнечного ГОКа

Сульфидная флотация. Пробу сульфидно-оловянных хвостов измельчали в лабораторной шаровой валковой мельнице до 85 % класса -0.071 мм. Далее продукт направлялся на сульфидную флотацию во флотационную машину Механобр с объемом камеры 0.5 дм^3 , которая проводилась с применением композиции реагентов ДБДТК : БКК = 1:3, позволила получить медный концентрат с выходом 15 %, содержанием Cu 8.75 % и извлечением 93.92 % (табл. 1). Применение дополнительного реагента для благородных металлов ТЦК способствовало выделению в медно-серебряный концентрат 81.28 % серебра с содержанием 123 г/т. В сульфидном концентрате содержание олова составило 0.38 %, потери олова — 16.29 %.

ТАБЛИЦА 1. Показатели сульфидной флотации хвостов Солнечного ГОКа

Продукт	Выход, %	Содержание			Извлечение, %		
		Ag, г/т	Cu, %	Sn, %	Ag	Cu	Sn
Cu-Ag концентрат	15	123.0	8.75	0.38	81.28	93.92	16.29
Хвосты сульфидной флотации	85	5.0	0.10	0.34	18.72	6.08	83.71
Итого	100	22.7	1.40	0.35	100.00	100.00	100.00

Обесшламливание и флокуляция. Хвосты сульфидной флотации направлялись на обесшламливание по классу 0.02 мм с предварительной обработкой пульпы ультразвуком, позволяющим очищать поверхность рудных частиц от всевозможных минеральных покрытий [10–14]. Использование ультразвука в качестве подготовительной операции перед флотацией оловосодержащих руд с целью снятия пленок с поверхности минерала весьма перспективно.

Полученный после обесшламливания класс –0.02 мм по данным химического анализа содержит Sn ~0.46 % при извлечении 25 %. Основные потери олова связаны со шламами, так как легкошламуемый касситерит теряется с отвальными хвостами. Предотвратить потери можно, используя метод предварительного концентрирования ценных компонентов в присутствии термочувствительных полимеров [15, 16]. ТМПФ является селективным реагентом для цветных и благородных металлов, а также обладает свойством переходить из водорастворимого состояния в твердое при нагревании, что способствует образованию флоккул с гидрофобными частичками ценных компонентов. Исследуемый шламистый продукт перемешивали с раствором полимера при одновременном нагревании до 40 °С. После достижения нужной температуры и осаждения частиц крупнее 20 мкм жидкую фазу декантировали. Скорость осаждения частиц крупностью 20 мкм определяли по формуле Стокса. Предварительные исследования показали, что ТМПФ способствует флокуляции тонкоизмельченного продукта в класс +0.02 мм, т. е. в крупный класс перешло ~50 %, в то время как без полимера в крупный класс — не более 35 %, что положительно отразилось на результатах шламовой флотации.

Гравитационное обогащение. Класс +0.02 мм после обесшламливания подвергался гравитационному обогащению на концентрационном столе марки СКЛ-0,2 с получением концентрата, промпродукта и отвальных хвостов, с извлечением олова от операции 66.3, 16.6 и 17.1 % соответственно (табл. 2). Промпродукт первой гравитации направлялся на перечистную операцию на концентрационном столе 2. Полученный концентрат объединяли с концентратом первой гравитации и направляли на флотационное обогащение.

ТАБЛИЦА 2. Результаты гравитационного обогащения хвостов сульфидной флотации, %

Продукт	Выход		Содержание Sn	Извлечение Sn	
	от операции	от исходного сырья		от операции	от исходного сырья
Гравитационный стол 1					
Sn концентрат	32.6	21.2	0.63	66.3	38.6
Промпродукт	21.7	14.1	0.24	16.6	9.7
Отвальные хвосты	45.7	29.7	0.12	17.1	9.9
Итого	100.0	65.0	0.31	100.0	58.2
Гравитационный стол 2					
Sn концентрат	31.9	4.5	0.45	59.9	5.8
Отвальные хвосты	68.1	9.6	0.14	40.1	3.9
Итого	100.0	14.1	0.24	100.0	9.7

Флотационное обогащение гравитационного концентрата проводили в присутствии реагента ЖКТМ 500 г/т. Исследования показали, что жирные кислоты талового масла — селективный собиратель для олова и имеют преимущества перед реагентами, применяемыми в процессе флотационного обогащения олова (гидроксамовых кислот). При небольших расходах от 300 г/т они проявляют собирательные свойства по отношению к оловосодержащему минера-

лам в нейтральной и слабощелочной среде и не взаимодействуют с пустой породой. В результате основной Sn флотации получен концентрат с содержанием Sn 0.92 % и извлечением 23.70 % от исходного сырья. Извлечение олова от операции составило 53.30 % (табл. 3).

ТАБЛИЦА 3. Результаты оловянной флотации гравитационного концентрата, %

Продукт	Выход		Содержание Sn	Извлечение Sn	
	от операции	от исходного сырья		от операции	от исходного сырья
Sn концентрат перечисток	12.36	1.1	5.40	72.55	17.47
Хвосты перечисток	87.64	7.8	0.29	27.45	6.61
Итого	100.00	8.9	0.92	100.00	24.08

Перечистные операции флотации проводились в присутствии ТМПФ с предварительной активацией пульпы медным купоросом. В [15, 16] показано, что флотационная активность оловосодержащего минерала увеличивается при предварительной обработке медным купоросом. Проведение перечистных операций с применением дополнительного реагента для олова ТМПФ позволило выделить концентрат с содержанием 5.40 % Sn и извлечением 17.47 % от исходного сырья, извлечение олова от операции 72.55 %. В результате разработанной принципиальной схемы обогащения общие потери олова с отвальными хвостами от исходного сырья составили 20.3 % при содержании Sn 0.149 %.

ВЫВОДЫ

Методом ИК-спектроскопии установлено, что закрепление дибутилдитиокарбамата натрия на халькопирите происходит в виде комплексного соединения с атомами Cu^{2+} – $(\text{ДБДТК})_2\text{Cu}$. На галените образуется устойчивое соединение дибутилдитиокарбамата свинца. Выявлен смешанный характер закрепления жирных кислот талового масла на поверхности касситерита в виде хемосорбированного олеата и физически осажденного диолеата кальция. Адсорбция олеата натрия на поверхности кварца в спектрах минерала после контакта с ЖКТМ не обнаружена, что подтверждает селективность действия данного реагента по отношению к касситериту.

Применение композиции реагентов привело к формированию в процессе сульфидной флотации Cu-Ag концентрата с содержанием меди 8.75 % и олова 123 г/т при извлечении 93.9 и 81.3 % соответственно. Предварительная ультразвуковая обработка и обесшламливание по классу 0.02 мм обеспечивает выведение из процесса до 20 % шламистого материала, который ухудшает гравитационное обогащение. В процессе этого обогащения объединенный гравитационный концентрат содержал 0.6 % Sn при извлечении 44.4 % от исходного сырья. Флотационная схема, включающая основную оловянную флотацию и перечистные операции, дала возможность получить оловянный концентрат с содержанием олова 5.42 %, соответствующий требованиям для дальнейшего металлургического передела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матвеева Т. Н., Чантурия В. А., Громова Н. К., Ланцова Л. Б. Изучение влияния химического и фазового состава на сорбционные и флотационные свойства хвостов обогащения сульфидно-оловянных руд при использовании дибутилдитиокарбамата // ФТПРПИ. — 2018. — № 6. — С. 150–160.
2. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. — М.: Изд-во иностр. лит., 1963. — 590 с.
3. Наканиси Н. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — М.: Мир, 1965. — 220 с.

4. **Ly N., Nguyen T., Zoh K.-D., and Joo S.-W.** Interaction between diethyldithiocarbamate and Cu(II) on gold in non-cyanide wastewater, *Sensors*, 2017, Vol. 17, No. 11. — P. 1–12.
5. **Матвеева Т. Н., Чантурия В. А., Гапчич А. О., Гетман В. В.** О применении новой композиции реагентов при флотации серебросодержащих оловянных руд // *ФТПРПИ*. — 2018. — № 1. — С. 137–143.
6. **Paul I. E., Rajeshwari A., Satija J., Raichur A. M., Chandrasekaran N., and Mukherjee A.** Fluorescence based study for melamine detection using gold colloidal solutions, *J. Fluorescence*, 2016, Vol. 26, Issue 6. — P. 2225–2235.
7. **Матвеева Т. Н., Чантурия В. А., Громова Н. К., Гетман В. В., Каркешкина А. Ю.** Экспериментальное обоснование механизма модифицирования поверхности касситерита устойчивыми комплексами “металл–адсорбент” в результате селективного взаимодействия с реагентами ИМ-50 и ЖКТМ // *ФТПРПИ*. — 2019. — № 2. — С. 131–138.
8. **Плаксин И. Н., Солнышкин В. И.** Инфракрасная спектроскопия поверхностных слоев реагентов на минералах. — М.: Наука, 1963. — 199 с.
9. **Young C. A. and Miller J. D.** Effect of temperature on oleate adsorption at a calcite surface: an FT-NIR/IRS study and review, *J. Min. Proc.*, 2000, Vol. 58. — P. 331–350.
10. **Глембоцкий В. А., Соколов М. А., Якубович И. А., Байшулаков А. А., Кириллов О. Д., Колчманова А. Е.** Ультразвук в обогащении полезных ископаемых. — Алма-Ата: Наука, 1972. — 229 с.
11. **Angadi S. I., Sreenivas H., Jeon H., Baek S., and Mishra B. K.** A review of cassiterite beneficiation fundamentals and plant practices, *J. Miner. Eng.*, 2015, Vol. 70. — P. 178–200.
12. **López F. A., García-Díaz I., Rodríguez Largo O., Polonio F. G., and Llorens T.** Recovery and purification of tin from tailings from the penouta Sn-Ta-Nb deposit, *Minerals*, 2018, Vol. 8, No. 1. — P. 20.
13. **Газалеева Г. И., Назаренко Л. Н., Шигаева В. Н.** Разработка технологической схемы обогащения черного концентрата, содержащего тонкие шламы минералов олова и меди // *Обогащение руд*. — 2018. — № 6 (378). — С. 20–26.
14. **Газалеева Г. И.** Особенности глубокого обогащения минерального и техногенного сырья, содержащего тонкие шламы // *Плаксинские чтения–2019: Проблемы и перспективы эффективной переработки минерального сырья в 21 веке*. — Иркутск, 2019. — С. 38–42.
15. **Bergbreiter D. E.** Using soluble polymers to recover catalysts and ligands, *Chem. Rev.*, 2002, Vol. 102, No. 10. — P. 3345–3384.
16. **Гетман В. В.** Исследование взаимодействия термоморфных полимеров с ионами цветных и благородных металлов // *Физикохимия и технология неорганических материалов: труды XV Рос. ежегодной конф. молодых науч. сотр. и аспирантов с междунар. участием*. — М.: ИМЕТ РАН, 2018. — С. 425–427.

Поступила в редакцию 11/IX 2019

После доработки 11/IX 2019

Принята к публикации 23/IX 2019