

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ КАССИТЕРИТА УСТОЙЧИВЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛ–АДСОРБЕНТ В РЕЗУЛЬТАТЕ СЕЛЕКТИВНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С РЕАГЕНТАМИ ИМ-50 И ЖКТМ

Т. Н. Матвеева, В. А. Чантурия, Н. К. Громова,
В. В. Гетман, А. Ю. Каркешкина

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

Впервые методом электронной и лазерной микроскопии определена адсорбция реагентов-собираателей ИМ-50 и ЖКТМ на касситерите. На микрофотографиях аншлифов касситерита, обработанных реагентами-собираателями, обнаружены вновь образованные фазы органического вещества, рентгеновские спектры которых характеризуются повышенным содержанием углерода. При взаимодействии касситерита с реагентами ИМ-50 и ЖКТМ происходит модифицирование поверхности минерала устойчивыми комплексами металл–адсорбент, что способствует эффективному извлечению олова из сульфидно-оловянных руд. По изменению параметров рельефа поверхности аншлифа касситерита проведена качественная и количественная оценка адсорбционного слоя реагентов ИМ-50 и ЖКТМ. Сравнительные флотационные исследования на минеральных фракциях касситерита и кварца подтвердили высокие собирательные свойства реагентов ЖКТМ и ИМ-50 по отношению к минералу олова. Установлено, что ЖКТМ эффективно флотирует касситерит в нейтральной и щелочной среде, собиратель ИМ-50 требует повышенного расхода реагента.

Касситерит, реагенты ЖКТМ и ИМ-50, адсорбция, сканирующая лазерная и электронная микроскопия, флотация

DOI: 10.15372/FTPRPI20190215

Касситерит SnO_2 — основной оловянный минерал. Он встречается в ассоциации с кварцем, мусковитом, лепидолитом, топазом, шеелитом, флюоритом, альбитом, турмалинами, ферроколумбитом, манганоколумбитом, бериллом, сподуменом, вольфрамитом, пиритом, арсенопиритом, пирротинном, сфалеритом, халькопиритом, галенитом, висмутином, молибденитом. Касситерит формируется в жильных и скарновых месторождениях W-Mo-Sn-руд (гидротермальное происхождение), в грейзенах (пневматолитово-гидротермальное), образует неравномерные скопления в редкометалльных гранитных пегматитах (пегматитовое), в качестве акцессорного минерала в кислых породах (магматическое). Касситерит экзогенного происхождения встречается в зонах окисления месторождений с сульфидами олова.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №17-17-01292).

Основные месторождения оловосульфидного типа в России расположены в Хабаровском крае. В настоящее время в переработку вовлекаются лежалые хвосты Солнечного ГОКа с содержанием олова 0.22–0.40% [1–4].

Выполненные в ИПКОН РАН исследования физико-химических свойств халькопирита, галенита, арсенопирита, пирита и касситерита, входящих в состав лежалых оловянных хвостов, показали, что модифицирование поверхности сульфидных минералов устойчивыми комплексами металл-дибутилдитиокарбамат (ДБДТК) приводит к формированию адсорбционного слоя реагента на поверхности халькопирита, галенита и арсенопирита и способствует повышению их извлечения в коллективный сульфидный концентрат. Индифферентность касситерита к ДБДТК обеспечивает селективное отделение его при доводке черновых оловянных концентратов [5, 6]. Для флотации шламовых фракций касситерита применяются реагенты-собиратели класса гидраксамоновых кислот ИМ-50 и жирных кислот таллового масла ЖКТМ [7–10].

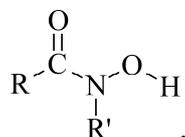
Цель настоящей работы — обоснование механизма модифицирования поверхности касситерита устойчивыми комплексами металл–адсорбент в результате селективного взаимодействия с реагентами ИМ-50 и ЖКТМ для эффективного извлечения олова из сульфидно-оловянных руд.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования выбран процесс формирования адсорбционного слоя реагентов-собирателей ИМ-50 и ЖКТМ на касситерите и флотация касситерита и кварца из лежалых хвостов обогащения сульфидно-оловянной руды Солнечного ГОКа. Параметры рельефа поверхности аншлифа касситерита изучены методом сканирующей лазерной микроскопией KEYENCE VK-9700 с применением программного обеспечения VK-Analyzer. Качественная и количественная оценка адсорбционного слоя реагентов на поверхности касситерита проведена по оригинальной авторской методике [11]. Мономинеральная флотация проходила в лабораторной механической флотационной машине: объем камеры 25 мл, навеска 1 г, время контакта с ЖКТМ и ИМ-50 — 2 мин, Т-80 — 1 мин, время флотации — 3 мин.

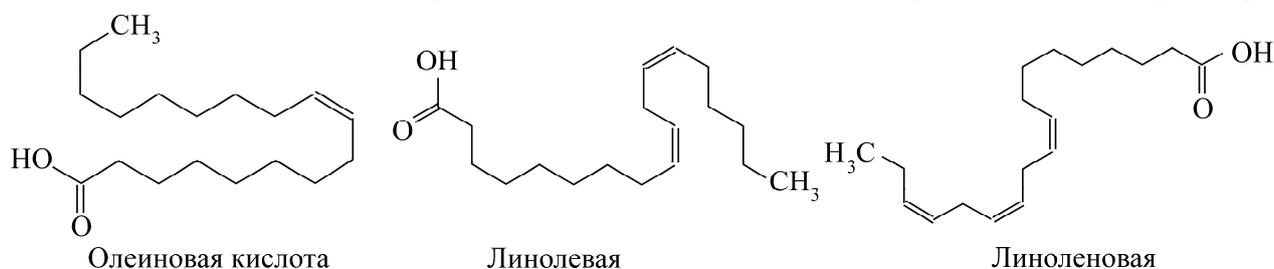
Выполнена качественная и количественная оценка адсорбции реагентов-собирателей класса гидроксамовых кислот и жирных кислот таллового масла на касситерите методами УФ-спектрофотометрии, сканирующей аналитической электронной и лазерной микроскопии.

Гидроксамовые кислоты являются селективными собирателями для руд, содержащих катионы редких металлов (тантал, ниобий, редкоземельные и др.), а также олово. Общая формула гидраксамоновых кислот:



Из реагентов этого класса практическое применение нашел ИМ-50, являющийся смесью алкилгидроксамовых кислот (фракции С7-С9). ИМ-50 — жидкость коричневатого цвета, имеющая сильно щелочную реакцию, с запахом аммиака. Технология получения реагента разработана в институте “Механобр”. Реагент содержит 75–78% гидроксамовых кислот, 10–12% карбоновых кислот, 10–12% влаги и до 4.5% неорганических примесей. Гидроксамовые кислоты более слабые, чем жирные, значения рКа для капрон- (С6), энант- (С7) и каприлгидроксамовой (С8) кислот равны соответственно 9.65, 9.67 и 9.69. Вследствие этого они образуют значительно более прочные комплексы с катионами редких металлов и олова, чем жирные кислоты.

ЖКТМ — маслянистая жидкость светло-желтого цвета, состоящая из смеси высокомолекулярных ненасыщенных органических кислот С18–С20, получаемая при ректификации сырого таллового масла. В состав смеси входят олеиновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, линолевая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, линоленовая $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ кислоты и их изомеры. В качестве нежелательных примесей присутствуют смоляные кислоты (до 2%), неомыляемые вещества (до 2%), а также насыщенные жирные кислоты: пальметиновая, стеариновая, их изомеры и др.:



РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На спектрофотометре SHIMADZU UV 1800 получены УФ-спектры водных растворов реагентов ИМ-50 и омыленного ЖКТМ различной концентрации (рис. 1). На спектрах ИМ-50 не наблюдается характеристических максимумов светопоглощения. На спектрах ЖКТМ имеется слабовыраженный максимум светопоглощения в интервале 233–244 нм.

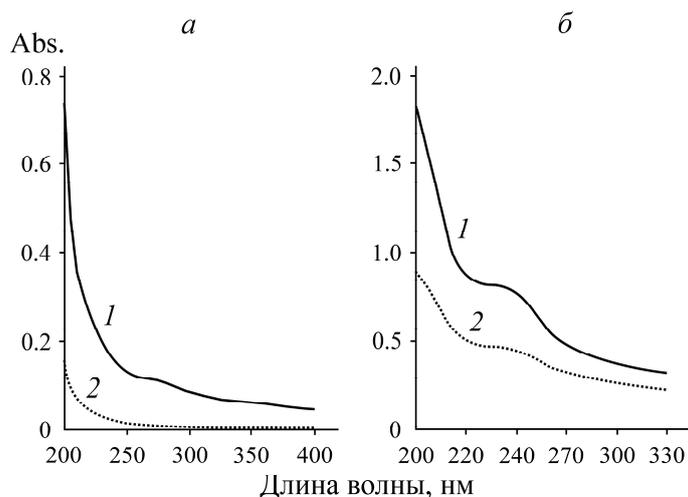


Рис. 1. УФ-спектры водных растворов реагентов различной концентрации: а — ИМ-50 (1 — 100; 2 — 20 мг/л); б — ЖКТМ (1 — 40; 2 — 20 мг/л)

В связи с отсутствием характеристических максимумов не представляется возможным достоверно оценить адсорбцию реагентов на поверхности минералов спектрофотометрическим методом. Количественная оценка адсорбционного слоя реагентов-собирателей ИМ-50 и ЖКТМ на касситерите проводилась с применением комплекса современных микроскопических методов — оптической, растровой электронной и сканирующей лазерной микроскопии и оригинальной методики, разработанной в ИПКОН РАН, путем измерения параметров рельефа поверхности минерала. Анализ состояния поверхности касситерита до и после контакта с растворами реагентов оценивался на аншлифах, изготовленных в виде отполированных пластин $10 \times 10 \times 2$ мм.

Аншлифы касситерита исследовались с помощью растрового электронного микроскопа LEO 1420VP с энергодисперсионным анализатором INCA OXFORD ENERGY 350. Микрофотографии аншлифов и рентгеновские спектры касситерита после обработки реагентами ИМ-50 и ЖКТМ показаны на рис. 2. На них обнаруживаются характерные темные округлые пятна, рентгеновские спектры которых характеризуются повышенным содержанием углерода, что свидетельствует об адсорбции на поверхности касситерита углеродсодержащего органического реагента.

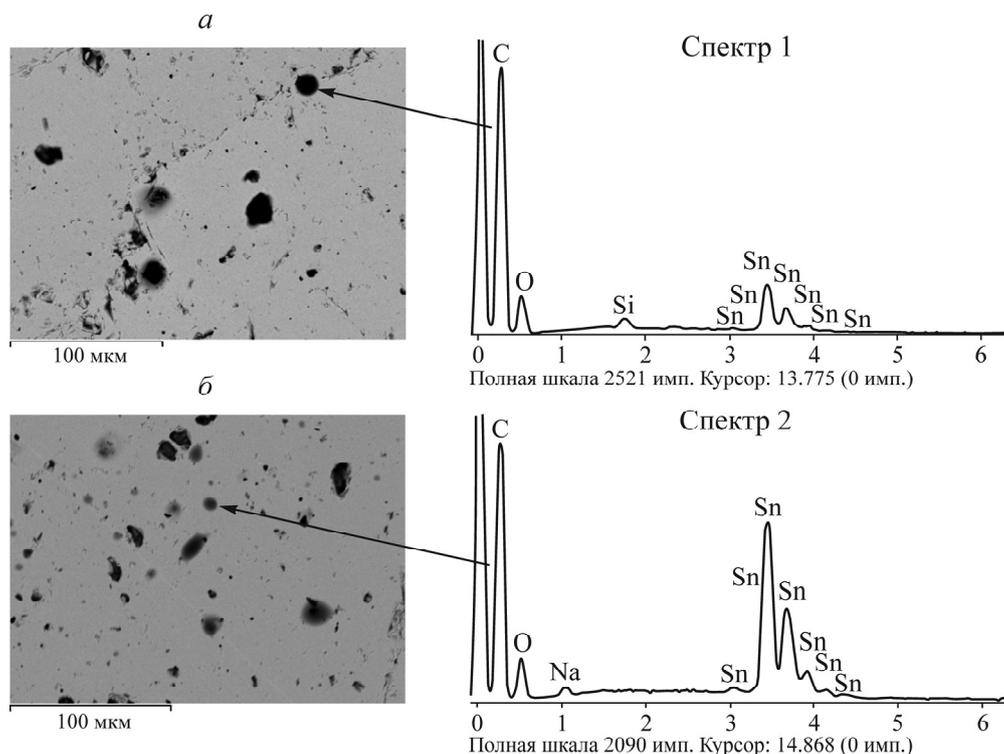


Рис. 2. Микрофотографии аншлифов и рентгеновские спектры касситерита после взаимодействия с реагентами ИМ-50 (а) и ЖКТМ (б)

Изменение рельефа поверхности выполнено на высокоразрешающем сканирующем лазерном микроскопе KEYENCE VK-9700. Режим изучения тонких пленок позволяет одновременно исследовать поверхности пленки (фазы реагента) и подстилающей подложки (касситерита). Применение лазерного луча дает возможность получать четкие снимки рельефа поверхности изучаемого объекта, а также проводить численные измерения неровностей рельефа. Наблюдение и производство снимка проводится с помощью программного обеспечения VK-Viewer, а дальнейшая работа с полученным материалом — с помощью программного обеспечения VK-Analyzer, которое осуществляет двухмерные и трехмерные измерения. В ходе исследований измеряли перепады высот поверхности рельефа, линейные расстояния, площади объектов на поверхности шлифа. Для анализа выбирали наиболее информативный вид изображения аншлифа минерала.

Методом лазерной микроскопии KEYENCEVK-9700 получены данные о характере адсорбции реагентов-собирателей ИМ-50 и ЖКТМ на поверхности касситерита. Предварительная обработка аншлифа касситерита ИМ-50 приводит к появлению на поверхности минерала новообразований в виде пленок и округлых островков диаметром 9–29 мкм, высотой 1.0–1.5 мкм, достигая максимальной высоты 2 мкм (рис. 3а). После отмывки аншлифа водой размеры новообразованных фаз фактически не изменились. На касситерите ЖКТМ закрепляется в виде пле-

нок и округлых капель диаметром ~ 10 мкм, высотой 1–2 мкм (рис. 3б). В результате селективного взаимодействия касситерита с реагентами ИМ-50 и ЖКТМ происходит модифицирование поверхности минерала устойчивыми комплексами металл–адсорбент $(RR_1CNOO)_nSn$, $(C_{17}H_{31}COO)_nSn$, что способствует эффективному извлечению олова из сульфидно-оловянных руд.

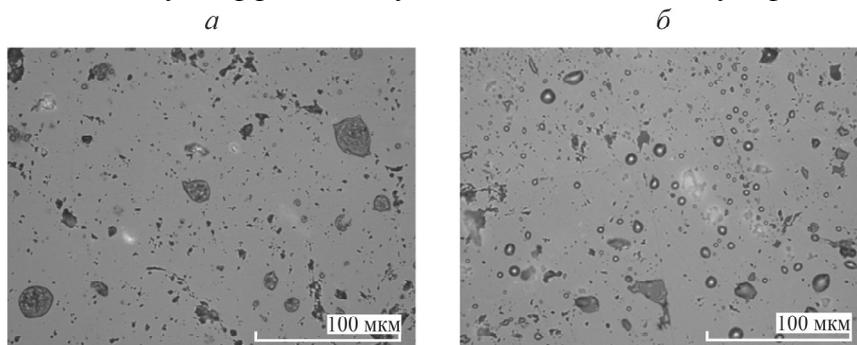


Рис. 3. Поверхность аншлифа касситерита после взаимодействия с реагентами ИМ-50 (а) и ЖКТМ (б). Лазерный микроскоп KEYENCE VK-9700. Увеличение $50\times$

Замер площади поверхности аншлифа минерала, покрытой новообразованной фазой реагента, выполнялся на основе цветного снимка путем заливки области объекта подобранным градиентом. Цветом выделялся слой адсорбированного реагента и замерялась соответствующая площадь. Так определялась площадь общей поверхности участка минерала S_m и площадь поверхности S_p , покрытой реагентом. Степень покрытия поверхности минерала реагентом рассчитывалась по формуле $g = (S_p \cdot 100) / S_m$. Адсорбция реагента по данной методике оценивалась по степени покрытия поверхности минерала реагентом (рис. 4). Площадь новообразованных фаз реагента на аншлифах касситерита, обработанных ИМ-50 и ЖКТМ, определялась при увеличениях изображения $10\times$, $20\times$, $50\times$. Замеры проводились на нескольких участках поля зрения. Результаты представлены в таблице.

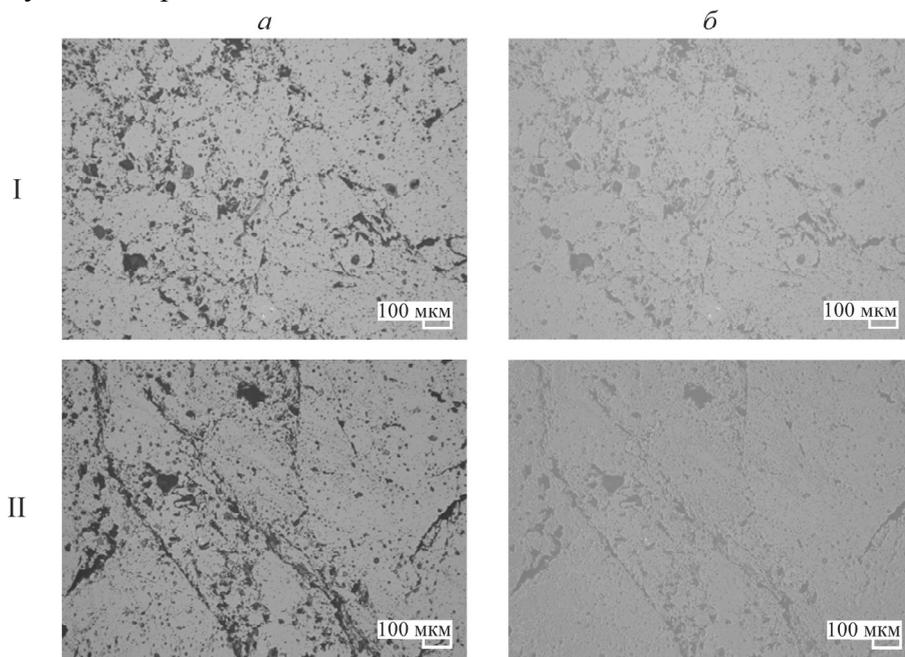


Рис. 4. Определение площади поверхности участка аншлифа касситерита, покрытой реагентом ИМ-50 (I) и ЖКТМ (II): а — исходное изображение аншлифа; б — заливка поверхности, покрытой реагентом. Лазерный микроскоп KEYENCE VK-9700. Увеличение $10\times$

Количественная оценка адсорбционного слоя реагентов-собираателей ИМ-50 и ЖКТМ на поверхности касситерита

Реагент	Увеличение	Площадь поверхности, мкм ²		Степень покрытия реагентом, %
		участка минерала	покрытой реагентом	
ИМ50	10×	3 336 826	1 353 663	40.6
	20×	608 448	259 753	42.6
ИМ50 (последующая отмывка водой)	10×	2 907 542	1 208 357	41.5
	20×	624 261	259 236	41.5
ЖКТМ (с отмывкой водой)	10×	3 683 390	1 418 055	38.5

Проведенные замеры адсорбционного слоя реагентов на поверхности касситерита на нескольких участках поля зрения показали, что степень покрытия реагентом ИМ-50 поверхности касситерита при увеличении 10 и 20× составляет 40.5–42.6 %, отмывка водой практически не десорбирует реагент, степень покрытия — 41.5 %, т. е. ИМ-50 прочно закрепился на поверхности минерала. Степень покрытия реагентом ЖКТМ поверхности касситерита — 38.5 % (при 10×).

Количественная оценка площади покрытия касситерита реагентами-собираателями ИМ-50 и ЖКТМ показала, что оба реагента образуют устойчивый адсорбционный слой на поверхности минерала с близкой степенью покрытия 38.5–42.6 %.

Флотационные исследования реагентов ИМ-50 и ЖКТМ выполняли на природных образцах минеральных фракций касситерита (с примесью кварца, станнина $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ и пирротина FeS) и кварца крупностью $-0.1+0.063$ мм в лабораторной механической флотомашине. В качестве вспенивателя использовали Т-80 (200 г/т). Результаты флотации представлены на рис. 5. Естественная флотуемость касситерита в дистиллированной воде рН 5.8 составила 28 %, кварца — 20 %. При расходах собирателя ИМ-50 500–2000 г/т наблюдалось пропорциональное увеличение выхода касситерита до 50–90 %.

Применение в качестве собирателя ЖКТМ при расходе 200 г/т приводит к повышению выхода касситерита до 69 %, а при расходе 400 г/т выход достигает 98 %. Флотуемость кварца с ростом расхода обоих собирателей не изменяется и остается на уровне 20 %. Таким образом, реагенты ЖКТМ и ИМ-50 селективны по отношению к касситериту. В случае применения ИМ-50 для достижения высоких показателей флотации требуется более высокий расход реагента (> 1500 г/т).

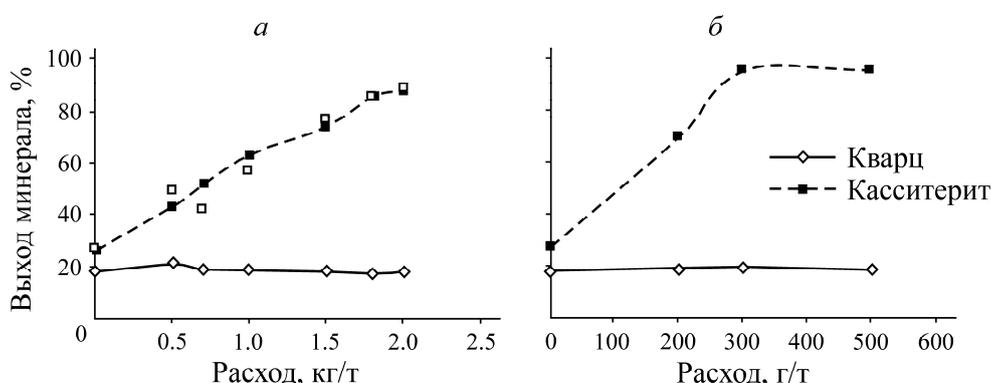


Рис. 5. Результаты минеральной флотации касситерита и кварца с собирателями ИМ-50 (а) и ЖКТМ (б)

Изучение влияния рН на флотационные свойства минеральных образцов в присутствии исследуемых реагентов ИМ-50 (1000 г/т) и ЖКТМ (300 г/т) показало, что в кислой среде (рН 2–5) касситерит обладает слабой флотоактивностью в присутствии собирателей ЖКТМ и ИМ-50 (рис. 6).

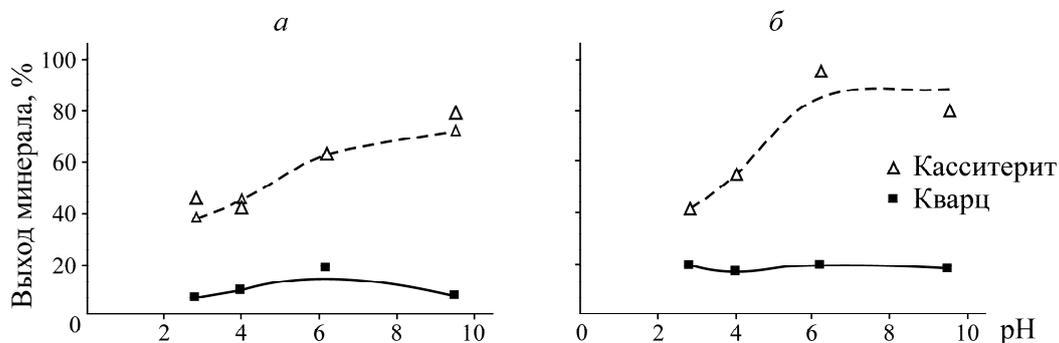


Рис. 6. Влияние рН на результаты сравнительной флотации касситерита и кварца с собирателями: а — ИМ-50 (расход 1 кг/т); б — ЖКТМ (300 г/т)

Из [12, 13] известно, что реагент ИМ-50 и производные гидроксамовых кислот обладают высокими собирательными свойствами по отношению к касситериту именно в кислых средах. По всей видимости, в данном случае для достижения более высоких показателей требуется расход собирателя ИМ-50 более 1500 г/т, что соответствует результатам флотации (рис. 5). Реагент ЖКТМ проявляет более высокие собирательные свойства к касситериту по сравнению с ИМ-50 как в нейтральной, так и в слабощелочной среде, способствуя селекции минералов кварца и касситерита.

ВЫВОДЫ

Установлено, что при взаимодействии касситерита с реагентами ИМ-50 и ЖКТМ происходит модифицирование поверхности минерала устойчивыми комплексами металл–адсорбент, что способствует эффективному извлечению олова из сульфидно-оловянных руд. На микрофотографиях шлифов касситерита, полученных после обработки реагентами-собирателями ИМ-50 и ЖКТМ, обнаруживаются темные округлые участки, рентгеновские спектры которых характеризуются повышенным содержанием углерода, что свидетельствует об адсорбции на поверхности касситерита углеродсодержащего органического реагента.

Разработанная в ИПКОН РАН методика, заключающаяся в сопоставлении численных измерений неровностей рельефа минерала до и после контакта с раствором реагента, позволяет качественно и количественно оценить адсорбцию реагента на касситерите и на этой основе составить прогноз флотуемости касситерита изученными собирателями.

Сравнительные флотационные исследования подтвердили высокие собирательные свойства реагентов ЖКТМ и ИМ-50 по отношению к касситериту. Показано, что реагент ЖКТМ эффективно флотирует касситерит при расходах 300–400 г/т в нейтральной и слабощелочной среде, способствуя селекции минералов кварца и касситерита. Собиратель ИМ-50 требует более высокого расхода реагента (> 1500 г/т) для достижения максимальной флотуемости касситерита.

Авторы выражают благодарность кандидатам геол.-мин. наук Е. В. Копорулиной и В. А. Мишаеву за проведение исследований на сканирующем электронном и лазерном микроскопах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ханчук А. И., Кемкина Р. А., Кемкин И. В., Зверева В. П. Минералого-геохимическое обоснование переработки лежалых песков хвостохранилищ Солнечного ГОКа (Комсомольский район, Хабаровский край) // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле. — 2012. — № 1 (19). — С. 22–40.
2. Юсупов Т. С., Кондратьев С. А., Бакшеева И. И. Структурно-химические и технологические свойства минералов касситерит-сульфидного техногенного сырья // Обогащение руд. — 2016. — № 5. — С. 26–31.
3. Leistner T., Embrechts M., Leißner T., Chehren Chelgani S., Osbahr I., Mockel R., Peuker U. A., and Rudolph M. A study of the reprocessing of fine and ultrafine cassiterite from gravity tailing residues by using various flotation techniques, Minerals Engineering, 2016, Vol. 96–97. — P. 94–98.
4. Газалеева Г. И., Назаренко Л. Н., Шихов Н. В., Шигаева В. Н., Бойков И. С. Разработка технологии обогащения оловосодержащих хвостов Солнечного ГОКа // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: материалы XIII Междунар. науч.-техн. конф. — Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2018. — С. 11–16.
5. Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Минаев В. А., Ланцова Л. Б. Модифицирование поверхности сульфидных минералов и касситерита устойчивыми комплексами металл-дибутилдитиокарбамата // Обогащение руд. — 2017. — № 5. — С. 15–20.
6. 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.
7. Sreenivas T. and Padmanabhan N. P. H. Surface chemistry and flotation of cassiterite with alkyl hydroxamates, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 205, 2002. — P. 47–59.
8. Wu X. Q. and Zhu J. G. Selective flotation of cassiterite with benzohydroxamic acid, Minerals Engineering, 2006, Vol. 19, No. 14. — P. 1410–1417.
9. Angadi S. I., Sreenivas T., Ho-Seok Jeon, Sang-Ho Baek, and Mishra B. K. A review of cassiterite beneficiation fundamentals and plant practices, Minerals Engineering, 2015, Vol. 70. — P. 178–200.
10. 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.
11. Матвеева Т. Н., Громова Н. К., Минаев В. А. Количественная оценка адсорбционного слоя комбинированного диэтилдитиокарбамата на халькопирите и арсенопирите методом измерения параметров рельефа поверхности // Цв. металлы. — 2018. — № 7. — С. 27–32.
12. Польшкин С. И., Адамов Э. В. Обогащение руд цветных металлов. — М.: Недра, 1983. — С. 317–325.
13. Матвеев А. И., Еремеева Н. Г. Технологическая оценка месторождений олова Якутии. — Новосибирск: Гео, 2011. — 15 с.

Поступила в редакцию 18/III 2019

После доработки 18/III 2019

Принята к публикации 26/III 2019