

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАЩИХ ДИИЗОБУТИЛДИТИОФОСФИНАТ СОБИРАТЕЛЕЙ НА ФЛОТАЦИЮ СУЛЬФИДОВ И МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ ИЗ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

© 2019 г. **А.А. Лавриненко, Д.В. Макаров, Л.М. Саркисова, Н.И. Глухова, Э.А. Шрадер, И.Н. Кузнецова**

Институт проблем комплексного освоения недр им. акад. Н.В. Мельникова РАН (ИПКОН РАН), г. Москва
Институт проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН, г. Апатиты

Статья поступила в редакцию 22.05.18 г., доработана 03.07.18 г., подписана в печать 09.07.18 г.

Приведены результаты исследований взаимодействия содержащих диизобутилдитиофосфинат (ДИФ) собирателей – Aerophine 3418A, Aerophine 3416, Aerophine 3406 – и бутилового ксантогената с пирротином, пентландитом, платиновой чернью и куперитом путем измерения электродного потенциала и определения форм адсорбции ДИФ методом экстракционной спектрофотометрии. Показано, что бутиловый ксантогенат в большей степени снижает электродный потенциал по сравнению с ДИФ-содержащими собирателями. Величина сдвига электродного потенциала в присутствии собирателей уменьшается в ряду: платиновая чернь – пентландит – пирротин. При взаимодействии пентландита и пирротина как с бутиловым ксантогенатом, так и с ДИФ выявлено преимущественное образование на поверхности молекулярной формы – дисульфида – и на порядок меньшее количество соединений собирателей с металлом. В составе сорбционного слоя на куперите после взаимодействия с бутиловым ксантогенатом определено наличие только дисульфида, а в случае ДИФ – и дисульфида, и комплексного соединения Pt с ДИФ. Установлена большая собирательная и гидрофобизирующая способность ДИФ-содержащих собирателей, по сравнению с бутиловым ксантогенатом, к пирротину и пентландиту. Максимальный гидрофобизирующий эффект достигается при использовании композиции бутилового ксантогената и ДИФ-содержащих собирателей с соотношением от 1:1 до 1:3. Показана эффективность применения композиций Aerophine 3416 и бутилового ксантогената при коллективной флотации платиноидно-медно-никелевых руд.

Ключевые слова: медно-никелевая руда, пирротин, пентландит, куперит, платиновая чернь, МПГ, бутиловый ксантогенат, диизобутилдитиофосфинат натрия, флотация, электродный потенциал, гидрофобность поверхности, адсорбция.

Лавриненко А.А. – докт. техн. наук, зав. лабораторией комплексной переработки нетрадиционного минерального сырья (КПНМС) ИПКОН РАН (111020, г. Москва, Крюковский тупик, 4). E-mail: lavrin_a@mail.ru.

Макаров Д.В. – докт. техн. наук, директор Института проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН (184209, Мурманская обл., г. Апатиты, мкр. Академгородок, 14а). E-mail: makarov@inep.ksc.ru.

Саркисова Л.М. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории КПНМС, ИПКОН РАН. E-mail: lida_sar@mail.ru.

Глухова Н.И. – инженер по продажам ООО «Карьер-Сервис» (115088, г. Москва, 1-я Дубровская ул., 13а). E-mail: natasha_gluhova@list.ru.

Шрадер Э.А. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории КПНМС, ИПКОН РАН. E-mail: leonora_shrader@mail.ru.

Кузнецова И.Н. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории КПНМС, ИПКОН РАН. E-mail: ren-kuznetsova@mail.ru.

Для цитирования: Лавриненко А.А., Макаров Д.В., Саркисова Л.М., Глухова Н.И., Шрадер Э.А., Кузнецова И.Н. Влияние содержащих диизобутилдитиофосфинат собирателей на флотацию сульфидов и металлов платиновой группы из медно-никелевых руд. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2019. No. 1. С. 4–15.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-4-15.

Lavrinenko A.A., Makarov D.V., Sarkisova L.M., Glukhova N.I., Shrader E.A., Kuznetsova I.N.

The influence of collectors containing diisobutylthiophosphinate on the flotation of sulfides and platinum-group metals of copper-nickel ores

The paper provides the results of studies into the interaction between Aerophine 3418A, Aerophine 3416, Aerophine 3406 collectors containing diisobutylthiophosphinate (DIP) and butyl xanthate with pyrrhotite, pentlandite, platinum black and cooperite by measuring the electrode potential and determination of DIP adsorption forms using extractive spectrophotometry. It was shown that butyl xanthate reduces the electrode potential to a greater extent compared to DIP-containing collectors. The value of electrode

potential shift in the presence of collectors decreases in the series: platinum black – pentlandite – pyrrhotite. Pentlandite and pyrrhotite interaction with butyl xanthate and DIP mainly results in the molecular form - disulfide - formed on the surface with the order of magnitude less compounds of collectors with metal. After interaction with butyl xanthate, the sorption layer on cooperite contained disulfide only, and both disulfide and the complex compound of Pt with DIP in case of DIP. It was demonstrated that DIP-containing collectors have a greater collecting and hydrophobic ability than butyl xanthate to pentlandite and pyrrhotite. The maximum hydrophobic effect is achieved using a composition of butyl xanthate and DIP-containing collectors with a ratio of 1:1 to 1:3. The effectiveness of Aerophine 3416 and butyl xanthate compositions in bulk flotation of platinum-copper-nickel ores is shown.

Keywords: copper-nickel ore, pyrrhotite, pentlandite, cooperite, platinum black, PGM, butyl xanthate, diisobutyldithiophosphate, flotation, electrode potential, surface hydrophobicity, adsorption.

Lavrinenko A.A. – Dr. Sci. (Tech.), head of Laboratory of Comprehensive of Unconventional Minerals, Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources n.a. acad. N.V. Melnikov of the Russian Academy of Sciences (IPKON RAS) (111020, Russia, Moscow, Kryukovsky impasse, 4). E-mail: lavrin_a@mail.ru.

Makarov D.V. – Dr. Sci. (Tech.), head of the Institute of North Industrial Ecology Problems of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (184209, Russia, Murmansk region, Apatity, residential district Campus, 14a). E-mail: makarov@inep.ksc.ru.

Sarkisova L.M. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Laboratory of Comprehensive of Unconventional Minerals, IPKON RAS. E-mail: lida_sar@mail.ru.

Glukhova N.I. – sales engineer of LLC «Quarry-Service» (115088, Russia, Moscow, 1st Dubrovskaya str., 13a). E-mail: natasha_gluhova@list.ru.

Shrader E.A. – Cand. Sci. (Tech.), leading researcher of Laboratory of Comprehensive of Unconventional Minerals, IPKON RAS. E-mail: leonora_shrader@mail.ru.

Kuznetsova I.N. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Laboratory of Comprehensive of Unconventional Minerals, IPKON RAS. E-mail: iren-kuznetsova@mail.ru.

Citation: *Lavrinenko A.A., Makarov D.V., Sarkisova L.M., Glukhova N.I., Shrader E.A., Kuznetsova I.N.* The influence of collectors containing diisobutyldithiophosphate on the flotation of sulfides and platinum-group metals of copper-nickel ores. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2019. No. 1. P. 4–15 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2019-1-4-15.

Введение

Содержащие платиноиды сульфидные медно-никелевые руды рассматриваются как важнейший источник производства платиноидов в России и один из основных в мире, в котором сосредоточено 23,4 % мирового запаса платиноидов [1].

При обогащении сульфидных медно-никелевых руд платиновые металлы извлекаются как попутные компоненты в медный, никелевый, медно-никелевый и пирротинный концентраты. Однако при этом имеют место большие потери металлов платиновой группы (МПГ) с собственными минералами, что обусловлено их тонкой вкрапленностью и малой эффективностью применяемых собирателей (ксантогенатов и дитиофосфатов), которые извлекают в концентрат МПГ, связанные в основном с сульфидами.

Причины плохой флотированности свободных форм платиноидов мало изучены, но главными считаются тонкая вкрапленность свободных форм МПГ, недостаточно сильное взаимодействие с ксантогенатом и отрицательное влияние используемого в качестве активатора медного купороса и продуктов окисления сульфидов [2, 3].

Несмотря на большую экономическую ценность МПГ, в настоящее время во всем мире выполнено небольшое количество исследований по флотации минеральных форм МПГ и их взаимодействию с флотационными реагентами.

Исследования в области флотации МПГ сфокусированы в основном на флотации сульфидов, с которыми они ассоциированы, и в большинстве случаев проводятся на руде, что обусловлено трудностями выделения МПГ из руды из-за низкого содержания и тонкой вкрапленности. Взаимодействие МПГ с собирателями изучалось преимущественно на синтезированных минералах платины и палладия [3, 4–6], а также на сульфидах с искусственно нанесенной платиной [7, 8].

Работы в основном посвящены изучению взаимодействия МПГ с ксантогенатами. На синтезированном сперрилите и арсениде палладия показано, что они могут извлекаться одним ксантогенатом — это приписывается образованию как диксантогената, так и ковалентной связи с поверхностью [3]. Образование диксантогената на поверхности синтезированного сперрилита под-

тверждено результатами рамановской спектроскопии [4].

Экстракционно-спектрофотометрическим методом обнаружено, что ксантогенат адсорбируется на природном сперрилите в виде дисульфида, а аэрофлот — в виде ионов и дисульфида [9].

С целью повышения эффективности флотационного извлечения благородных металлов из медно-никелевых руд в ИПКОН РАН предложено использовать при флотации медно-никелевых руд Норильска в качестве дополнительного собирателя, селективного к платиноидам, диизобутилдитиофосфинат натрия (ДИФ) [10], который взаимодействует с ионами платины с достаточной для флотации скоростью в разбавленных водных растворах без нагревания [7]. С помощью аналитического сканирующего электронного микроскопа зафиксирована сорбция ДИФ на поверхности металлической платины, искусственно нанесенной на зерна галенита, а идентичность образующегося соединения синтезированному комплексному соединению $Pt[(\text{изо-}C_4H_9)_2PS_2]_2$ подтверждена с помощью тонкослойной хроматографии [7].

Известно, что диарил- и диалкилдитиофосфинаты образуют более прочные комплексные соединения не только с металлами платиновой группы, но и с Ni, Co, Cu, Zn, Fe, Ag и Au [11, 12], которые могут входить в состав минералов, являющихся носителями МПГ, а также проявляют более высокую флотационную активность к пириту, галениту и антимониту по сравнению с дитиофосфорными кислотами [13].

В практике обогащения ДИФ, известный как реагент Aerophine 3418 А, применяется при флотации полиметаллических и медно-цинковых руд [14].

Взаимодействие ДИФ с основными сульфидными минералами медно-никелевых руд в наиболее полной мере изучено только относительно халькопирита. Показано, что ДИФ обладает сильным гидрофобизирующим действием по отношению к данному минералу [15] и адсорбируется на поверхности в виде дисульфида и соединения с медью [16]. Предложен механизм совместной адсорбции изопропилового ксантогената и реагента Aerophine 3418 компании «Сутес» (США) на халькопирите [17].

Однако влияние ДИФ на флотацию основных носителей МПГ и никеля в медно-никелевых рудах — пирротина и пентландита — мало изучено. Имеются данные, свидетельствующие, что ДИФ обладает по отношению к пирротину более слабой собирательной способностью по сравнению с бу-

тиловым ксантогенатом и не препятствует закреплению бутилового ксантогената на пирротине в боратном буфере при $pH = 9,18$ [18]. При изучении адсорбции реагента Aerophine 3418А и бутилового ксантогената на пирротине [19] в среде гидроксида натрия ($pH = 9,0$) показано, что величина относительной адсорбции ДИФ выше по сравнению с бутиловым ксантогенатом, а кинетика адсорбции ниже.

Данная работа посвящена изучению взаимодействия ДИФ-содержащих собирателей с основными сульфидными минералами медно-никелевых руд и влияния их добавок при коллективной флотации МПГ и сульфидов из руды бутиловым ксантогенатом.

Объекты и методы исследования

В исследованиях использовались бутиловый ксантогенат и собиратели компании «Сутес»: Aerophine 3418А (более 95 % ДИФ) и реагенты, в состав которых кроме ДИФ входят диизобутилмоноотиофосфинат и диизобутилдитиофосфат — Aerophine 3416 и Aerophine 3406.

Изучение действия ДИФ-содержащих собирателей и бутилового ксантогената при флотации проводилось на образце природного пирротина и синтезированных образцах пирротина, пентландита и куперита, а также на пробах медно-никелевых руд. Образцы пирротина, пентландита и куперита были синтезированы методом Куллерауда в запаянной кварцевой ампуле¹ [20].

Состав образцов минералов изучали с помощью РФА на рентгеновском дифрактометре XRD 7000 фирмы «Shimadzu» (Япония). Обработку полученной дифрактограммы осуществляли при помощи программы из пакета ПО дифрактометра. Диагностика проводилась по базе данных PDF-2 (2004).

Содержание платины и палладия в исходной пробе и продуктах флотации определяли методом пробирной плавки с последующей атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой, прочих компонентов — атомно-эмиссионным анализом после окислительного разложения.

Собирательную способность реагентов оценивали на природном образце пирротина и синте-

¹ Синтез проводился Е.А. Красавцевой в Институте проблем промышленной экологии Севера Кольского научного центра РАН (г. Апатиты).

зированном образце пентландита. Флотационные опыты проводили после измельчения образцов в агатовой ступке до -71 мкм во флотационной машинке с объемом камеры 15 см^3 в известковой воде с $\text{pH} = 8,5$ на навесках в 1 г .

Электродный потенциал измерялся на минеральных электродах, изготовленных из природных образцов пирротина и пентландита, и на платиновой черни в дистиллированной воде на рН-метре в присутствии вспомогательного хлорсеребряного электрода (х.с.э.).

Для идентификации форм адсорбции реагентов применялся экстракционно-спектрофотометрический метод [21]. УФ-спектры смывов растворителями с поверхности минералов после взаимодействия с реагентами регистрировались на спектрофотометре «Specord 250 plus» фирмы «Analytik Jena AG» (Германия).

Определение гидрофобизирующей способности собирателей проводили путем измерения на торсионных весах силы отрыва пузырька воздуха от поверхности платиновой черни и шлифов, изготовленных из природных образцов пирротина и пентландита [22].

Состав минералов устанавливали с помощью локального рентгеноспектрального анализа. Микрондовые исследования минералов в аншлифах — брикетах — выполнялись на инструментальном автоматическом комплексе MLA 650 (FEI Company, США), включающем сканирующий электронный микроскоп «FEI Quanta 650 SEM», оснащенный системой рентгеноспектрального микроанализа с двумя детекторами¹.

Исследования по флотации медно-никелевой руды проводились после мокрого измельчения руды в лабораторной шаровой мельнице на лабораторной флотационной машине ФМ2М в камере объемом 150 см^3 на пробах пульпы с содержанием твердой фазы 50 г .

Результаты исследования и их обсуждение

Измерениями электродного потенциала в дистиллированной воде установлено, что бутиловый ксантогенат в большей степени сдвигает электродный потенциал пирротина, пентландита и плати-

новой черни в сторону отрицательных значений по сравнению с ДИФ-содержащими собирателями, что свидетельствует о большей его адсорбции на поверхности. Поскольку значения электродных потенциалов в присутствии каждого из исследуемых ДИФ-содержащих собирателей отличались незначительно, на рис. 1 приведены только данные относительно Aerophine 3418 А. Величина сдвига электродного потенциала в зависимости от концентрации бутилового ксантогената и Aerophine 3418 А снижается в ряду: платиновая чернь — пентландит — пирротин (рис. 1).

Состав адсорбционных слоев на поверхности чистых минералов после взаимодействия с собирателями определяли экстракционно-спектрофотометрическим методом. Органический растворитель для смыва поверхностных соединений подбирали эмпирически с учетом литературных данных.

Для смыва адсорбционных слоев с пирротина применялся гексан. Для разделения и количественного определения молекулярной формы — дисульфида — и ионной формы проводилась рекстрация гексанового смыва с поверхности раствором аммиака, в который переходят соли желе-

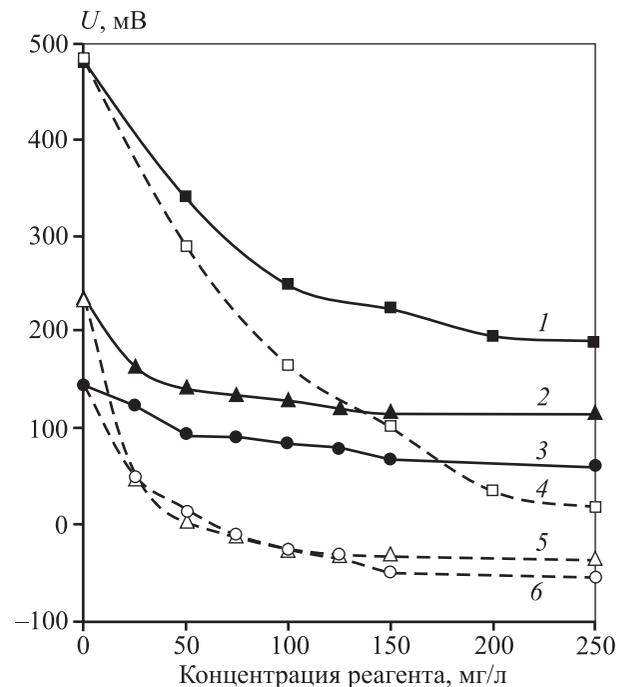


Рис. 1. Электродный потенциал (относительно х.с.э.) платиновой черни (1, 4), пентландита (2, 5) и пирротина (3, 6) в зависимости от концентрации реагента Aerophine 3418А (1–3) и бутилового ксантогената (4–6) в дистиллированной воде

¹ Исследования проводились в НИТУ «МИСиС» (г. Москва) под руководством А.Р. Макавецкаса.

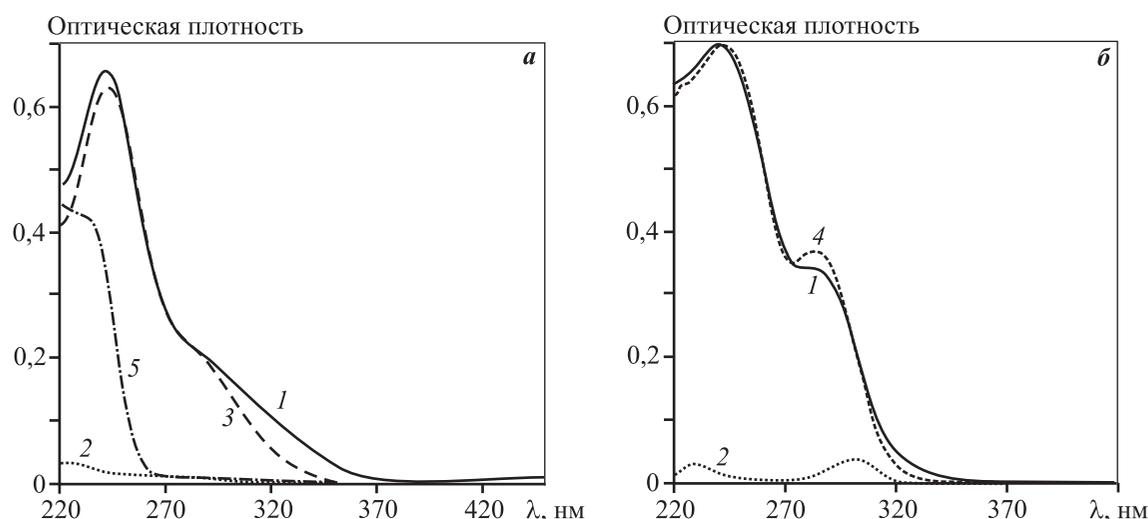


Рис. 2. УФ-спектры: гексанового смыва с поверхности пирротина (1) при взаимодействии с Aeorphine 3418A (а) и с бутиловым ксантогенатом (б) после реэкстракции аммиаком; аммиачного реэкстракта гексанового смыва с поверхности (2); раствора ДСДИФ в гексане (20 мг/л) (3); раствора X_2 в гексане (10 мг/л) (4); Aeorphine 3418A в растворе аммиака (5)

за, а дисульфид при этом остается в органической фазе [21]. Полученные спектры представлены на рис. 2. Исходная концентрация реагентов-собираателей составляла $0,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Количественное определение концентрации молекулярной формы собирателя в гексановом смыве пирротина после реэкстракции аммиаком и анионов собирателей в аммиачном реэкстракте по закону Бугера [23] показало, что в гексановом смыве с поверхности пирротина после взаимодействия как с реагентом Aeorphine 3418 A, так и с бутиловым ксантогенатом присутствуют преимущественно дисульфид реагента и на порядок меньшее количество анионной формы. Расчет проводился по оптическим плотностям характеристических полос поглощения диксантогенида (X_2) — 240 нм и дисульфида ДИФ (ДСДИФ) — 238 нм в гексановом смыве, ДИФ (228 нм) и бутилового ксантогената (301 нм) в аммиачных растворах.

Методом ИК-Фурье спектроскопии многократно нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) подтверждено наличие химического взаимодействия ДИФ с поверхностью природного образца пирротина (состава, %: Fe — 54,1, S — 45, Ni — 0,08, Cu — 0,01, Pb — 0,02, Si — 0,09) с образованием связей иона железа (III) с серой реагента и дисульфида [24].

Для смыва поверхностных соединений с синтезированного пентландита после взаимодействия с собирателями использовался малополярный

растворитель — толуол [21, 25]. Исходная концентрация ДИФ и бутилового ксантогената составляла $0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Спектры смывов представлены на рис. 3.

Расчет концентраций поверхностных соединений в смыве с поверхности пентландита проводился по методу Фирордта для двухкомпонентной смеси [23]. Для расчета концентраций образующихся на поверхности соединений в смыве толуола были выбраны аналитические длины волн поглощения — 332 нм (максимум поглощения $Ni(ДИФ)_2$) и 300 нм — для дисульфида ДИФ, так как максимум поглощения находится за пределами пропускания толуола. В случае бутилового ксантогената аналитические длины волн соответствовали максимумам поглощения соединений $Ni(Kx)_2$ — 317 нм и диксантогенида — 286 нм. Коэффициенты молярного поглощения по спектрам поглощения в толуоле определялись по растворам синтезированных с применением известных методик соединений, которые, согласно литературным данным, могут образовываться на поверхности пентландита: дисульфиды реагентов и соединения Ni^{2+} [11, 21, 25].

Расчеты показали преимущественное образование на пентландите дисульфидов исследуемых реагентов и на порядок меньшее количество их соединений с никелем. В смыве толуолом с поверхности пентландита после взаимодействия с бутиловым ксантогенатом выявлены более высокие

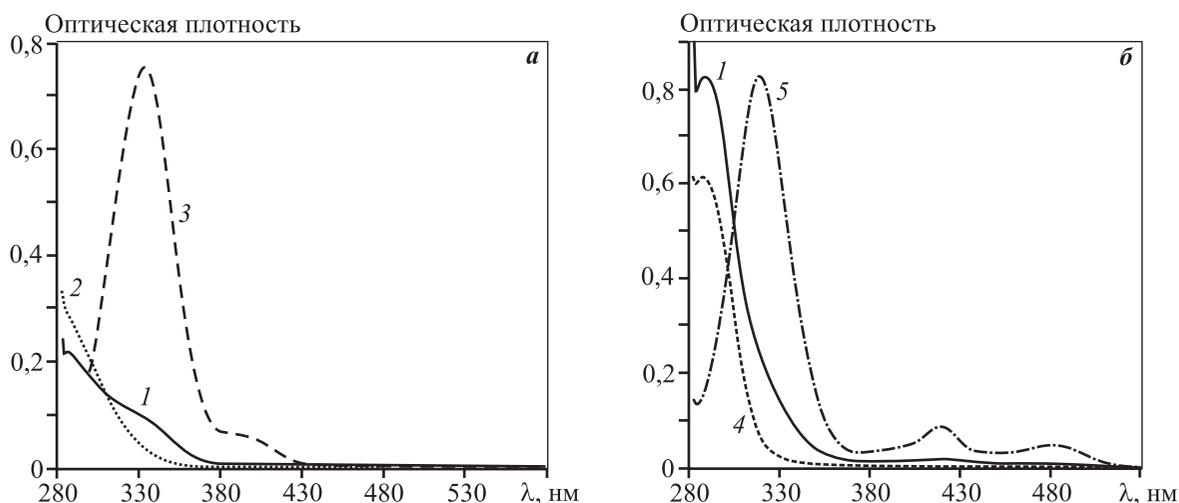


Рис. 3. УФ-спектры: смыва толуолом с поверхности пентландита (1) после взаимодействия с Aerophine 3418 А (а) и с бутиловым ксантогенатом (б); раствора ДСДИФ в толуоле (30 мг/л) (2); раствора Ni (ДИФ)₂ в толуоле (30 мг/л) (3); раствора Ni X₂ (20 мг/л) в толуоле (4); раствора Ni (Кх)₂ (20 мг/л) в толуоле (5)

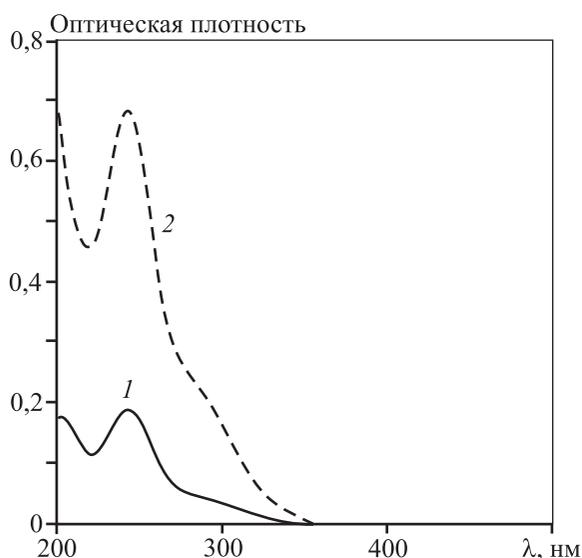


Рис. 4. УФ-спектры гексанового смыва с поверхности куперита после взаимодействия с растворами Aerophine 3418А ($0,5 \cdot 10^{-3}$ М) (1), дисульфида ДИФ в гексане (2)

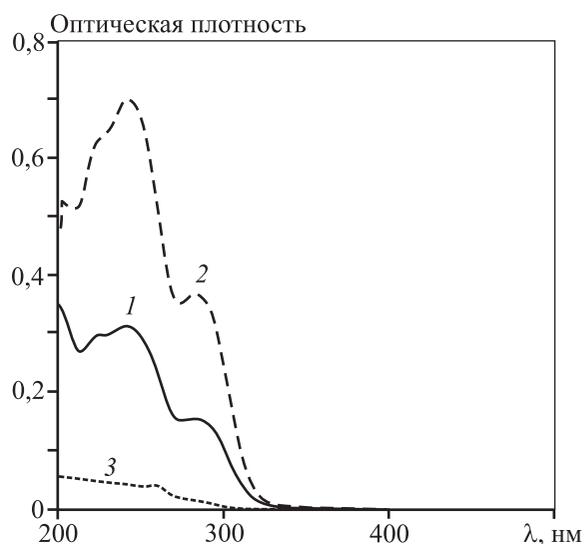


Рис. 5. УФ-спектры гексанового смыва с поверхности куперита после взаимодействия с растворами бутилового ксантогената ($0,5 \cdot 10^{-3}$ М) (1), диксантогената в гексане (2), аммиачного реэкстракта из гексанового смыва с поверхности (3)

концентрации поверхностных соединений, чем в случае с Aerophine 3418А.

Для смыва поверхностных соединений с куперита после взаимодействия с бутиловым ксантогенатом и Aerophine 3418А использовался гексан для определения наличия молекулярной формы адсорбции — дисульфида (рис. 4, 5) и дихлорметан — для определения наличия комплексной соли с платиной (рис. 6).

Характеристические полосы поглощения в гексане для дисульфида ксантогената расположены в области 240 и 286 нм, для дисульфида ДИФ — 238 нм и плечо при 290 нм. Комплексная соль ДИФ с платиной в дихлорметане имеет максимум поглощения при 425 нм [12, 7].

Для определения наличия ионной формы сорбции ксантогената на куперите проводилась реэкстракция аммиаком из гексанового смыва с поверх-

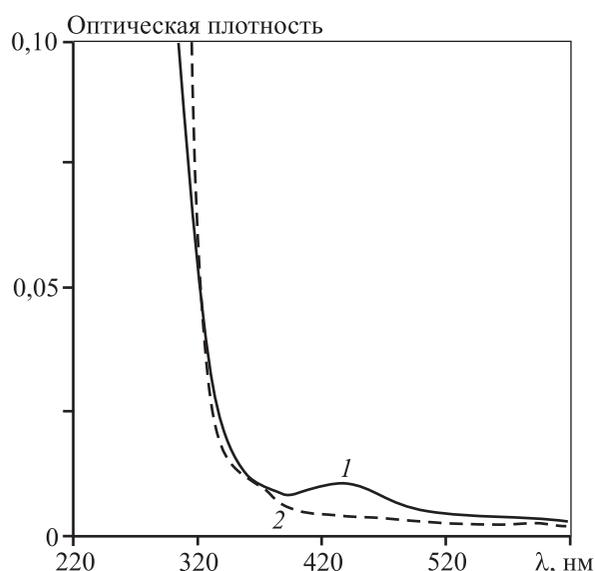


Рис. 6. УФ-спектр смыва дихлорметаном с поверхности куперита после обработки 0,1 %-ным раствором Aerophine 3418A (1) и бутиловым ксантогенатом (2) в присутствии гипосульфита натрия (120 мг/л)

ности. В аммиачном реэкстракте не обнаружено присутствие иона Kx^- .

Таким образом, спектрофотометрический анализ смывов растворителями с поверхности образцов пирротина и пентландита после взаимодействия с бутиловым ксантогенатом и Aerophine 3418A показал наличие в них преимущественно дисульфидов и на порядок меньшее количество соединений собирателей с металлом на поверхности.

В случае куперита в смывах обработанной бутиловым ксантогенатом поверхности обнаружен только дисульфид, а после взаимодействия с Aerophine 3418A кроме дисульфида ДИФ — комплексная соль Pt с ДИФ.

Исследованиями по флотации чистых минералов выявлена более высокая собирательная способность ДИФ-содержащих реагентов по отношению к пирротину и пентландиту (рис. 7) по сравнению с бутиловым ксантогенатом. При этом пентландит хорошо извлекается при меньших расходах собирателей, чем пирротин.

Как показало измерение силы отрыва, ДИФ-содержащие собиратели сильнее гидрофобизируют поверхность пентландита, пирротина и платиновой черни. Наибольшая гидрофобизация поверхности достигалась с использованием смеси бутилового ксантогената с ДИФ-содержащими реагентами в соотношении от 1 : 1 до 1 : 3 (рис. 8)

Определение поверхностного натяжения растворов ДИФ-содержащих собирателей по методу пластинки Вильгельми показало наличие у них поверхностной активности, которая убывает в ряду: Aerophine 3406 — Aerophine 3416 — Aerophine 3418A, причем поверхностная активность растворов Aerophine 3406 близка к метилизобутилкарбинолу (МИБК) [24].

Лучшая собирательная способность ДИФ-содержащих реагентов по сравнению с бутиловым ксантогенатом по отношению к сульфидным минералам медно-никелевых руд обусловлена более

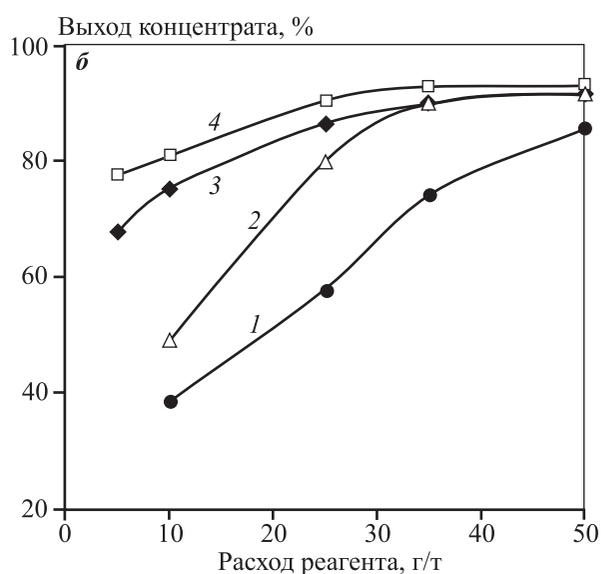
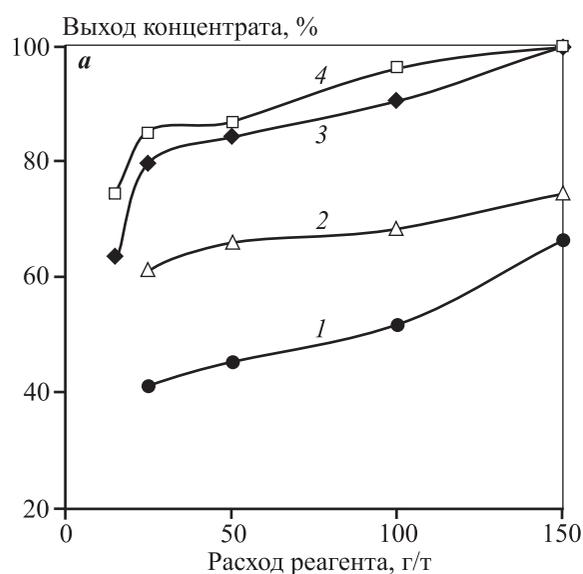


Рис. 7. Флотация пирротина (а) и пентландита (б) бутиловым ксантогенатом (1), Aerophine 3418A (2), Aerophine 3406 (3), Aerophine 3416 (4)

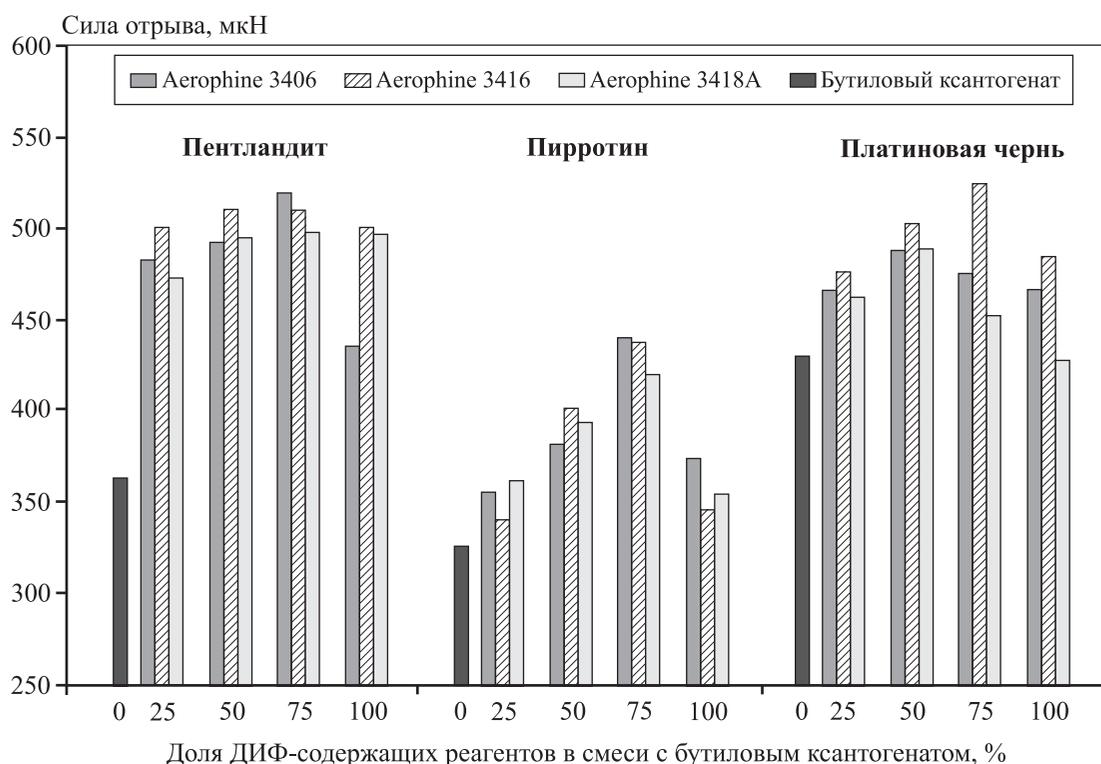


Рис. 8. Сила отрыва пузырька воздуха от поверхности твердой фазы в присутствии реагентов в нейтральной среде

сильным гидрофобизирующим действием и способностью к пенообразованию.

Исследования по флотации руды проводились на двух пробах медно-никелевых руд Мончегорского рудного поля.

Первая проба представлена рудой одного из рудопроявлений Мончеплутона и содержала, %: до 2 Ni; 0,3 Cu; 32 Fe; 25 S; 25 SiO₂; 9 MgO; 0,1 Co; 1,5 г/т Pd; 0,2 г/т Pt; 0,04 г/т Au. Минералогический и рентгенофазовый анализы показали, что основным рудным минералом этой пробы является пирротин, составляющий около 40 % пробы. Существенно меньше содержится пентландита (около 5 %) и халькопирита (до 1 %). Нерудная составляющая руды представлена в основном пироксеном. Раскрытие сульфидных минералов достигалось при крупности измельчения руды 60 % – 40 мкм. Однако при этом были обнаружены зерна пирротина с эмульсионной вкрапленностью пентландита, содержание никеля в которых, по данным микронзондового анализа, колебалось от 0,06 до 0,54 %. Установлено присутствие собственного минерала палладия — майченерита — в виде тонких вкраплений в пирротине и роговой обманке размером менее 1 мкм.

Расчет коэффициентов корреляции между из-

влечениями палладия и платины и извлечениями никеля, серы и железа при флотации в соответствии со шкалой Чеддека показал тесную взаимосвязь между извлечением палладия и никеля (0,95), палладия и серы (0,96), палладия и железа (0,96). Для платины коэффициенты корреляции ниже — 0,79, 0,78 и 0,77 соответственно [24].

Флотационное обогащение такой руды с получением никелевого концентрата, переработка которого рентабельна пирометаллургическими методами, ввиду близости флотационных свойств пентландита и пирротина и их тонкого взаимопрорастания является сложной задачей и требует применения развитой схемы флотации, что, в свою очередь, приведет к потерям платиноидов и никеля. Снижение этих потерь при флотации может быть достигнуто выделением суммы сульфидов и МПГ в коллективный концентрат, доводка которого может осуществляться гидрометаллургическими методами.

Флотация медно-никелевой руды проводилась по схеме коллективной флотации с подачей в основную операцию 750 г/т жидкого стекла, бутилового ксантогената или его композиции с ДИФ-содержащими собирателями в основную (50 г/т) и контрольную (20 г/т) флотации и вспенивателя

МИБК. Концентраты основной и контрольной флотаций объединялись. В случае использования композиций собирателей соотношение бутилового ксантогената и ДИФ-содержащих реагентов составляло 1 : 3 [14], а подача ДИФ-содержащих собирателей в пульпу осуществлялась перед бутиловым ксантогенатом, что дает наибольший эффект [18].

Полученные результаты показали, что применение композиции собирателей приводит к значительному росту выхода концентрата и извлечения платины, палладия, никеля и серы (рис. 9), а также возрастанию скорости флотации. Наиболее высокие показатели получены при использовании сочетания бутилового ксантогената с Aerophine 3416, в состав которого, кроме ДИФ, входят диизобутилмоноиофосфинат и диизобутилдитиофосфат. Извлечение платины при этом повысилось по сравнению с результатами флотации бутиловым ксантогенатом с 76 до 90 %, Pd — с 83 до 92 %, Ni — с 85 до 95 %.

Изучалось влияние соотношения бутилового ксантогената калия и Aerophine 3416 в композиции на извлечение Pd, Pt, Ni и S при коллективной флотации. Установлено, что при 50 %-ном содержании в композиции Aerophine 3416 достигается максимальное извлечение Pt и Pd, а дальнейшее

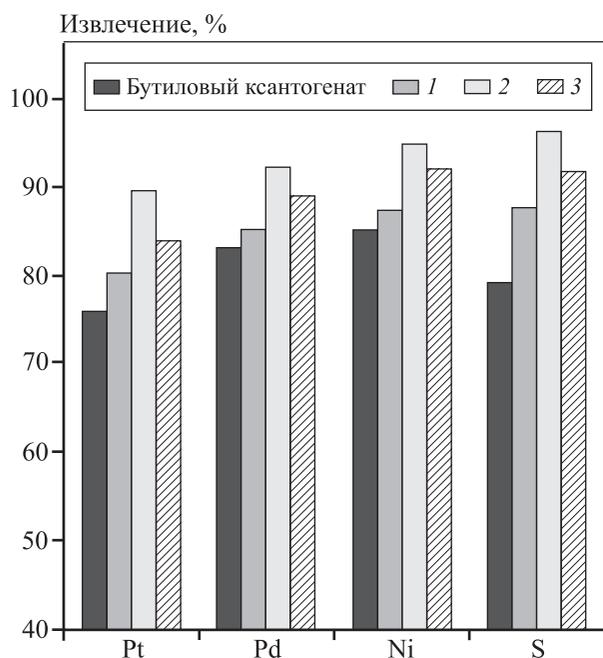


Рис. 9. Результаты флотации медно-никелевой руды бутиловым ксантогенатом и его композицией с ДИФ-содержащими собирателями в соотношении 1 : 3 1 — с Aerophine 3418 А, 2 — с Aerophine 3416, 3 — с Aerophine 3406

увеличение доли Aerophine 3416 незначительно сказывается на результатах флотации. Извлечение Ni и S растет с ростом доли Aerophine 3416 в композиции [24].

Снижение выхода кремния в концентрат с 59 до 50 % при извлечении кремния с 50 до 38 % получено при совместном применении жидкого стекла и реагента компании «Akzo Nobel» (Нидерланды) Depgramin 347 (карбоксиметилцеллюлоза) при суммарных расходах в контрольную и основную флотации 1050 и 700 г/т соответственно и суммарном расходе композиции бутилового ксантогената и Aerophine 3416 в 70 г/т. Извлечение никеля составило 92 %, палладия — 89 %, платины — 74 %, меди — 87 %.

Вторая проба представлена малосульфидной платинометаллической рудой пласта 330 горы Сопча Мончегорского плутона и характеризовалась тонкой вкрапленностью сульфидов и минералов МПГ от сотых долей до 1—2 мм [26], невысоким содержанием ценных компонентов порядка 0,9 г/т Pd; 0,16 г/т Pt; 0,3 г/т Au; 0,48 % Ni; 0,2 % Cu; 0,016 % Co, наличием силикатов (талька — до 10 %, форстерита — до 38 %, пироксена — до 45 %), преимущественным нахождением МПГ в виде примесей в сульфидах. По содержанию меди и никеля это месторождение оценено как забалансовое.

Проведено сравнение результатов коллективной флотации руды основным собирателем сульфидов — бутиловым ксантогенатом, Aerophine 3416, комбинацией этих реагентов (1 : 1) и комбинацией собирателей с применением в качестве депрессора минералов пустой породы Depgramin 347 (рис. 10).

Максимальное извлечение палладия (76 %), никеля (71,4 %), меди (86,7 %) и серы (85,1 %) бутиловым ксантогенатом достигалось при расходе 140 г/т и выходе концентрата около 34 %. Извлечение кремния в концентрат составило 37 %. Дальнейшее увеличение дозировки собирателя не оказывало существенного влияния на показатели флотации. Максимальное извлечение никеля, меди и серы реагентом Aerophine 3416 получено при существенно меньшем расходе — 84 г/т и составляло 84, 95 и 92,6 % соответственно. Выход концентрата при этом возрос до 65 %, а извлечение кремния — до 67 %. Повышение выхода концентрата происходит преимущественно за счет минералов пустой породы и связано, возможно, с высокой гидрофобизирующей способностью и поверхностной активностью реагента Aerophine 3416, которая подтверждена измерениями поверх-

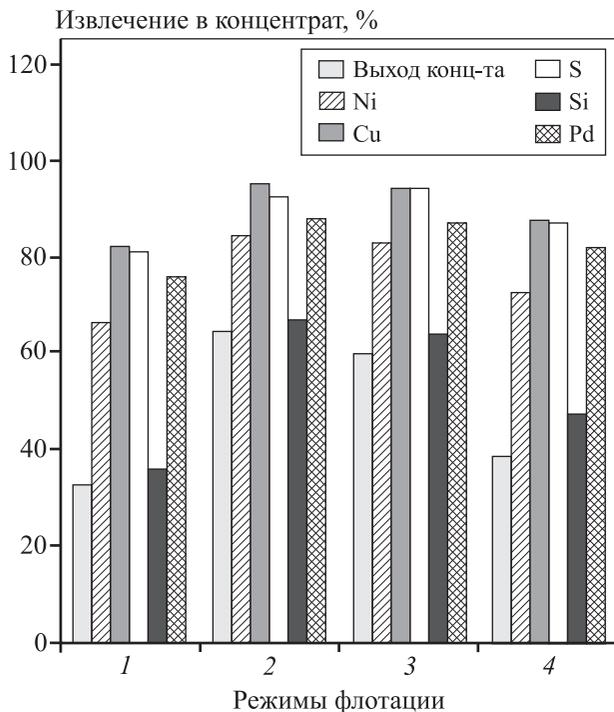


Рис. 10. Извлечение компонентов в концентрат при различных режимах флотации руды

1 — бутиловый ксантогенат при расходе 140 г/т; 2 — Аегорphine 3416 при общем расходе 84 г/т; 3 — композиция Аегорphine 3416 и бутилового ксантогената (1 : 1) при общем расходе 84 г/т; 4 — композиция Аегорphine 3416 и бутилового ксантогената (1 : 1) при общем расходе 84 г/т и 300 г/т депрессора Дергамин 347

ностного натяжения раствора реагента [24]. При флотации комбинацией реагентов и расходе композиции собирателей 84 г/т извлечение никеля, меди и серы практически не снижалось по сравнению с Аегорphine 3416, извлечение Pd составило 87 %, уменьшились выход концентрата — до 60 % и извлечение кремния — до 64 %.

Для снижения выхода минералов породы применен Дергамин 347. Наибольшее уменьшение выхода концентрата до 39 % достигнуто при его расходе 300 г/т. Извлечение Pd составило 82 %, Ni — 73 %, Cu — 88 %, S — 87 % (рис. 10). По содержанию благородных металлов — 2,1 г/т и никеля — 0,8 % концентрат пригоден для гидрометаллургической переработки.

Заключение

Выявлена более высокая собирательная способность исследованных ДИФ-содержащих реагентов по сравнению с бутиловым ксантогенатом к пирротину и пентландиту, которая может быть

обусловлена более сильным их гидрофобизирующим действием и способностью к пенообразованию.

Предложен механизм взаимодействия ДИФ и бутилового ксантогената с пирротинном и пентландитом, заключающийся в образовании гидрофобных слоев на поверхности, состоящих преимущественно из дисульфида и незначительных количеств соединений собирателей с металлом на поверхности. В составе сорбционного слоя на куперите после взаимодействия с бутиловым ксантогенатом определено наличие только дисульфида, а при взаимодействии с ДИФ — и дисульфида, и комплексного соединения Pt с ДИФ.

Применение композиции бутилового ксантогената с содержащим ДИФ реагентом Аегорphine 3416 и депрессора Дергамин 347 для снижения выхода минералов пустой породы позволяет получить высокое извлечение сульфидов и МПГ в коллективный концентрат, пригодный для последующей гидрометаллургической переработки.

Литература/References

1. Додин Д.А., Оганесян Л.В., Чернышов Н.М., Яцкевич Б.А. Минерально-сырьевой потенциал платиновых металлов России на пороге XXI века. Под ред. В.П. Орлова. М.: Геоинформмарк, 1998.
Dodin D.A., Oganesyanyan L.V., Chernyshov N.M., Yatskevich B.A. Mineral potential of platinum metals of Russia on the threshold of the XXI century. Ed. V.P. Orlov. Moscow: Geoinformmark, 1998 (In Russ.).
2. Penberthy C.J., Oosthyzen E.J., Merkle R.K.W. The recovery of platinum-group elements from UG-2 chromitite, Bushveld Complex — a mineralogical perspective. *Mineral. Petrol.* 2000. Vol. 68. No. 1—3. P. 213—222.
3. Shackleton N.J., Malysial V., O'Connor C.T. Surface characteristic and flotation behavior of sperrylite and palladoarsenide. *Int. J. Miner. Process.* 2007. Vol. 85. No. 1—3. P. 25—40. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.08.002>.
4. Vermaak M.K.G., Pistorius P.C., Venter J.A. Fundamental electrochemical and Raman spectroscopic investigation of the flotation of PtAs₂. *Miner. Eng.* 2007. Vol. 20. No. 12. P. 1153—1158. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.04.004>.
5. Shackleton N.J., Malysiak V. The effect of the presence of pentlandite in the flotation of moncheite [PtPd(BiTe₂)]. *Proc. IMPC XXIV* (Beijing, Chine, 24—28 Sept. 2008). Vol. 1. P. 908—916.
6. Vermaak M.K.G., Pistorius P.C., Venter J.A. Electrochemical and Raman spectroscopic studies of the interaction of ethyl xanthate with Pd—Bi—Te. *Miner. Eng.* 2005.

- Vol. 18. No. 6. P. 575—584. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.09.008>.
7. Чантурия В.А., Иванова Т.А., Копорулина Е.В. О механизме взаимодействия диизобутилдитиофосфината натрия с платиной в водном растворе и на поверхности сульфидов. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 2009. No. 2. С. 76—85.
Chanturia V.A., Ivanova T.A., Koporulina E.V. Interaction of sodium diisobutyl dithiophosphinate and platinum in aqueous solutions and on sulphide surface. *J. Mining Sci.* 2009. Vol. 45. No. 2. P. 164—172.
 8. Иванова Т.А., Чантурия В.А., Зимбовский И.Г. Новые способы экспериментальной оценки селективности реагентов-собирателей для флотации золота и платины из тонковкрапленных руд благородных металлов. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. No. 5. 2013. С. 127—137.
Ivanova T.A., Chanturia V.A., Zimbovsky I.G. New experimental evaluation techniques for selectivity of collecting agents for gold and platinum flotation from fine-impregnated noble metal ores. *J. Mining Sci.* 2013. Vol. 49. No. 5. P. 785—794.
 9. Волянский Б.М., Острожная Е.Е., Геоня Н.И., Горштейн А.Е., Иллювиева Г.В. О взаимодействии сульфгидрильных собирателей с поверхностью сперрилита. *Цвет. металлы*. 1985. No. 1. С. 88—90.
Volyanskii B.M., Ostrozhnaya E.E., Geonya N.I., Gorshstein A.E., Ilyuvieva G.V. On the interaction of sulfhydryl collectors with the surface of sperrilite. *Tsvetnye metally*. 1985. No. 1. P. 88—90 (In Russ.).
 10. Чантурия В.А., Недосекина Т.В., Степанова В.В. Экспериментально-аналитические методы изучения влияния реагентов-комплексобразователей на флотационные свойства платины. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 2008. No. 3. С. 68—75.
Chanturia V.A., Nedosekina T.V., Stepanova V.V. Experimental-analytical methods of the investigating the effect of complexing reagents on platinum flotation. *J. Mining Sci.* 2008. Vol. 44. No. 3. P. 83—287.
 11. Кокина Т.Е. Координационные соединения марганца (II), кобальта (II), никеля и меди (II) с диизобутилдитиофосфинат-ионами и азотистыми гетероциклами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорган. химии им. А.В. Николаева СО РАН, 2005.
Kokina T.E. Coordination compounds of manganese (II) cobalt (II), nickel and copper (II), with diisobutyl dithiophosphinate ions and nitrogenous heterocycles: Abstract of the dissertation of Cand. Sci. (Chem.). Novosibirsk: Institut neorganicheskoi khimii im. A.V. Nikolaeva SO RAN, 2005 (In Russ.).
 12. Усова С.В. Физико-химические свойства комплексных соединений металлов с дитиокислотами фосфора: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Душанбе: Ин-т химии им. В.И. Никитина Тадж. ССР, 1984.
Usova S.V. Physico-chemical properties of complex compounds of metals with phosphorus dithio acids: Abstract of the dissertation of Cand. Sci. (Chem.). Dushanbe: Institut khimii im. V.I. Nikitina Tadjh. SSR, 1984 (In Russ.).
 13. Соложенкин П.М., Мастрюкова Т.А., Лосева Н.П., Трегубенко Н.И. Флотационные свойства производных фосфора, содержащих серу. *Докл. АН Тадж. ССР*. 1970. Т. XIII. No. 4. С. 25—30.
Solozhenkin P.M., Mastryukova T.A., Loseva N.P., Tregubenko N.I. Flotation properties of phosphorus derivatives containing sulfur. *Doklady Akademii nauk Tadjh. SSR*. 1970. Vol. XIII. No. 4. P. 25—30 (In Russ.).
 14. Mining chemicals handbook. Cytec Industries Inc. 2010. Ed. Vers. 2. URL: <https://www.911metallurgist.com/wp-content/uploads/2017/03/2002-cytec-mining-handbook924751.pdf> (accessed: 16.11.2012).
 15. Güler T., Hiçyılmaz C. Hydrophobicity of chalcopyrite with dithiophosphate and dithiophosphinate in electrochemically controlled condition. *Colloids Surf. A*. 2004. Vol. 235. Iss. 1—3. P. 11—15. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.01.009>.
 16. Güler T., Hiçyılmaz C., Gökağaç G., Ekmekçi Z. Voltammetric and drift spectrometry investigation in dithiophosphinate-chalcopyrite system. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. Vol. 279. Iss. 1. P. 46—54. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.06.036>.
 17. Bağcı E., Ekmekçi Z., Bradshaw D. Adsorption behaviour of xanthate and dithiophosphinate from their mixtures on chalcopyrite. *Miner. Eng.* 2007. Vol. 20. P. 1047—1053. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.04.011>.
 18. Гетман В.В. Селективная концентрация платинидов из медно-никелевых руд на основе использования комплексообразующих реагентов и модифицированных термоморфных полимеров: Автореф. дис. канд. техн. наук. М.: ИПКОН РАН, 2010.
Getman V.V. Selective concentration of platinoids from copper-nickel ores based on the use of complexing agents and modified thermomorphic polymers: Abstract of the dissertation of PhD. Moscow: IPKON RAN, 2010 (In Russ.).
 19. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Дьячков Ф.Г. Исследование собирательных свойств диизобутилового дитиофосфината при флотации сульфидных минералов из колчеданных руд. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 2013. No. 5. С. 138—146.
Ignatkina V.A., Bocharov V.A., D'yachkov F.G. Collecting

- properties of diisobutyl dithiophosphinate in sulfide minerals flotation from sulfide ore. *J. Mining Sci.* 2013. Vol. 49. No. 5. P. 795—803.
20. Kullerud G. Sulfide studies. In: *Researches in geochemistry*. Ed. P.H. Abelson. N.Y.: John Wiley and Sons Inc., 1967. Vol. 2. P. 286—321.
21. Лебедев В.Д., Ермолина Г.И. Об анализе распределения собирателя во флотационных системах при обогащении медно-никелевых руд. В сб.: *Комбинированные методы переработки медно-никелевых руд*. М.: Наука, 1979. С. 183—192.
Lebedev V.D., Ermolina G.I. Analysis of the collector distribution in flotation systems during the processing of copper-nickel ores. In: *Combined methods of copper-nickel ore processing*. Moscow: Nauka, 1979. P. 183—192 (In Russ.).
22. Чантурия В.А., Недосекина Т.В., Федоров А.А. Некоторые особенности взаимодействия сульфгидрильных собирателей класса ксантогенатов и дитиокарбаматов с пиритом и арсенопиритом. *Цвет. металлы*. 2000. No. 5. С. 12—15.
Chanturia V.A., Nedosekina T.V., Fedorov A.A. Some features of the interaction of sulfhydryl collectors of the class of xanthates and dithiocarbamate with pyrite and arsenopyrite. *Tsvetnye metally*. 2000. No. 5. P. 12—15 (In Russ.).
23. Бернштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1986.
Bernshtein I.Ya., Kaminskii Yu.L. Spectrophotometric analysis in organic chemistry. Leningrad: Khimiya, 1986 (In Russ.).
24. Чантурия В.А., Лавриненко А.А., Саркисова Л.М., Иванова Т.А., Глухова Н.И., Шрадер Э.А., Кунилова И.В. Действие сульфгидрильных фосфорсодержащих собирателей при флотации платинометалльного и медно-никелевого минерального сырья. *Физ.-техн. пробл. разраб. полез. ископаемых*. 2015. No. 5. С. 132—139.
Chanturia V.A., Lavrinenko A.A., Sarkisova L.M., Ivanova T.A., Glukhova N.I., Shrader E.A., Kunilova I.V. Sulfhydryl phosphorus-containing collectors in flotation of copper—nickel platinum-group metals. *J. Mining Sci.* 2015. Vol. 51. No. 5. P. 1009—1015.
25. Ларионов С.В., Арыкова Э.И., Подольская Л.А. Изучение некоторых свойств диалкилдитиофосфинатов металлов семейства железа. *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. Химия*. 1969. No. 4. Вып. 2. С. 80—86.
Larionov S.V., Arykova E.I., Podol'skaya L.A. Study of some properties of dialkyldithiophosphinates of the iron family metals. *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya AN SSSR. Seriya Khimiya*. 1969. No. 4. Iss. 2. P. 80—86 (In Russ.).
26. Нерадовский Ю.Н., Рундквист Т.В., Галкин А.С., Климентьев В.Н. К проблеме платиноносности рудного пласта 330 г. Сопча и его промышленного использования (Мончегорский плутон). *Вестн. Мурманского гос. техн. ун-та*. 2002. Т. 5. No. 1. С. 85—90.
Neradovskii Yu.N., Rundkvist T.V., Galkin A.S., Kliment'ev V.N. To the problem of platinum-bearing ore stratum 330 g. Sopcha and its industrial use (Monchegorsky pluton). *Vestnik Murmanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2002. Vol. 5. No. 1. P. 85—90 (In Russ.).