

ПОЛИСТИРИЛФОСФИНОКСИД КАК ФЛОТОРЕАГЕНТ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ ВКРАПЛЕННЫХ МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ РУД

Маркосян С.М.¹, Тимошенко Л.И.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Красноярск, Россия (660036, Красноярск, Академгородок, 50, строение 24), e-mail: smarkosyan@rambler.ru

Вкрапленные медно-никелевые руды, бедные по содержанию ценных компонентов, обогащаются по коллективной схеме флотации с применением в качестве собирателя бутилового ксантогената калия (БКК). Представлены результаты исследования флотоактивности полистирилфосфиноксида (В-56) (фосфорсодержащего полимера) в качестве дополнительного реагента к БКК при обогащении вкрапленных медно-никелевых руд. Реагент получен прямым фосфорилированием фенилацетилена красным фосфором в сверхосновной системе (гидроксид калия–диметилсульфоксид) при микроволновом облучении. Результаты флотационных опытов, выполненных в лабораторных условиях, показали эффективность применения в качестве собирателя смеси БКК и фосфорсодержащего полимера. Оптимальные результаты получены при расходе БКК 75г/т и В-56 – 60г/т. При этом расход БКК сокращен на 50% по сравнению со стандартным режимом. Реагент В-56 обладает также пенообразующими свойствами и может быть применен как пенообразователь.

Ключевые слова: флотация, собиратели, вкрапленные руды, коллективный концентрат, пенообразователь.

POLYSTYRILPHOSPHINOXID AS FLOTATION REAGENT IN THE ENRICHMENT OF DISSEMINATED COPPER-NICKEL ORES

Markosyan S.M., Timoshenko L.I.

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia, (660036, Krasnoyarsk, Akademgorodok 50/24), e-mail: smarkosyan@rambler.ru

The disseminated copper-nickel ores, poor in content of valuable components, are enriched by the collective flotation scheme using potassium butyl xanthate (PBX) as a collector. The results of the study on the flotation activity of the polystyrylphosphin oxide (B-56) (a phosphorus-containing polymer) as an additional reagent to PBX for the enrichment of disseminated copper-nickel ores are presented. The reagent is obtained by direct phosphorylation of phenylacetylene red phosphorus in over based system (potassium hydroxide - dimethylsulfoxide) under microwave irradiation. The results of the flotation experiments performed in the laboratory showed the effectiveness of the application of PBX and phosphorus-containing polymer mixture as a collector. Optimal results were obtained at the rate of PBX 75g/t and B-56 - 60g /t. The consumption of PBX is reduced by 50% compared to the standard mode. The reagent B-56 also has foaming properties and can be used as a foaming agent.

Keywords: flotation, collectors, disseminated ore, bulk concentrate, foamer.

Сульфгидрильные собиратели – ксантогенаты щелочных металлов с различными заместителями и дитиофосфаты (аэрофлоты) продолжают оставаться самыми распространенными и эффективными собирателями для флотации сульфидных медно-никелевых руд. Однако известно [1,2,4], что для флотации сложного по составу, с низким содержанием ценных компонентов сырья в настоящее время используются в качестве собирателей композиции сульфгидрильных собирателей с дополнительными реагентами. Одним из методов повышения технологических показателей флотации сульфидных руд, является также применение дополнительных аполярных реагентов в качестве интенсифицирующих добавок [3], синергетический эффект действия которых в сочетании с

сульфгидрильными собирателями известен для флотационного обогащения как цветных металлов, так и благородных, ассоциированных с сульфидами. Эффективность совместного действия водорастворимых ионогенных собирателей и аполярных реагентов при флотационном разделении частиц обусловлена тем, что эти реагенты действуют, в основном, на различных границах раздела фаз, дополняя друг друга.

Ранее были разработаны и испытаны в промышленных и лабораторных масштабах реагенты для флотации сульфидных медно-никелевых руд, представляющие собой соединения из классов сульфоксидов, фосфиноксидов, ди- и полиолы с ацетиленовой связью и др.[6-8]. Особенно эффективными при обогащении сульфидных медно-никелевых руд в сочетании с основным реагентом-собирателем, бутиловым аэрофлотом, оказались олигомеры, содержащие сульфоксидную группу, проявившие свойства микродобавок-интенсификаторов. Эти исследования выполнялись на пробах руд, богатых по содержанию меди и никеля (Cu- 9,55 %, Ni-2,90 %).

В то же время представляет интерес обогащение бедных по содержанию меди и никеля, однако являющихся перспективным источником платинометалльного сырья, вкрапленных норильских медно-никелевых руд (в пересчете на сульфидную массу вкрапленные руды почти в 3 раза более обогащены платиноидами, чем богатые руды) [5].

Экспериментальная часть

Характеристика исходной руды

Главными рудообразующими минералами вкрапленных руд являются: пирротин, халькопирит, кубанит, пентландит; второстепенными: пирит, макинавит, виоларит, сфалерит, галенит, никелин, аргентопентландит, валлериит, марказит. Оксидные минералы представлены магнетитом, титаномагнетитом, ильменитом, хромшпинелидами, изредка – гематитом. Из редких образований отмечены минералы драгоценных металлов. Платина, палладий, родий, золото и серебро в сульфидных рудах находятся в двух формах: образуют собственные минералы, либо изоморфно входят в состав основных рудообразующих минералов.

Основные минералы пустой породы представлены полевыми шпатами, пироксенами и оливином, вторичные – серпентином, тальком, хлоритом, актинолитом, роговой обманкой и слюдой [2].

Данные количественного минералогического анализа вкрапленных руд (табл. 1), свидетельствуют о высоком содержании породообразующих минералов, многие из которых, являясь флотоактивными, переходят в концентраты, существенно снижая их качество.

Результаты количественного минералогического анализа исходной руды, дробленной до крупности 2-0 мм

Класс крупности, мм	Содержание, %				
	Пирротин	Пентландит	Халькопирит	Магнетит	Основные породообразующие минералы*
-2 + 1	10	7	8	3	50
-1 + 0,5	20	5	10	10	60
-0,5 + 0,25	25	10	20	7	50
-0,25 + 0,125	15	10	5	10	50
-0,125 + 0,074	15	8	12	4	50
-0,074+0,044	10	4	8	10	10
-0,044	17	10	15	10	10

*Пироксен, полевые шпаты, оливин.

Вследствие тонкой вкрапленности сульфидов основным способом обогащения этих руд является флотация [1].

Традиционно используемые при флотации богатых медно-никелевых руд флотореагенты оказываются недостаточно эффективными для этих руд. Таким образом, эффективное флотационное обогащение вкрапленных руд, подбор новых реагентов и сочетаний их с традиционно используемыми флотореагентами является актуальной задачей.

Синтез фосфорсодержащего полимера

Полистирилфосфиноксид (В-56) получен в Иркутском институте химии СО РАН прямым фосфорилированием красным фосфором фенилацетилена в сверхосновной системе КОН – диметилсульфоксид (ДМСО) при микроволновом облучении реагентов (600 Вт, 8 мин). В указанных условиях реакция направляется на образование полимера с выходом 65%, (выход рассчитан на фенилацетилен), а также образуются *Z,Z,Z*- и *E,Z,Z*-изомеры тристирилфосфина и - тристирилфосфиноксида с выходом 20% (рис.2).

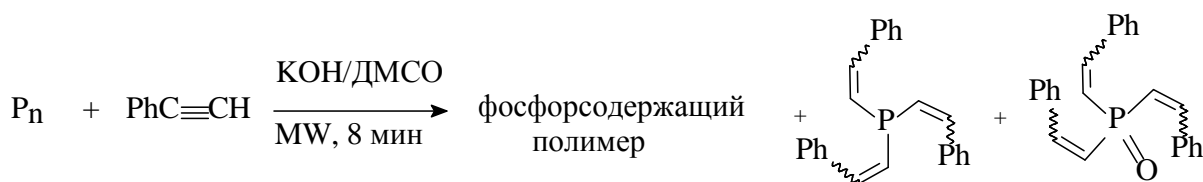


Рис. 1. Схема получения фосфорсодержащего полимера

Ранее было показано, что реакция красного фосфора и фенилацетилена в аналогичных условиях, но без использования микроволнового воздействия приводит к образованию только *Z,Z,Z*- и *E,Z,Z*-изомеров тристирилфосфина [9].

Фосфорсодержащий полимер состава $(C_{25}H_{30}O_5P_2)_k$, выделяют из подкисленных до pH 4.5-5 водных растворов экстракцией хлороформом и последующим упариванием последнего при низком давлении.

Подготовка пробы к исследованиям осуществлялась по стандартной схеме (рис.2), включающей последовательное дробление в замкнутом цикле с грохочением, а также операции перемешивания и сокращения с последующим измельчением дробленой руды до крупности 62% класса – 0,071 мм.

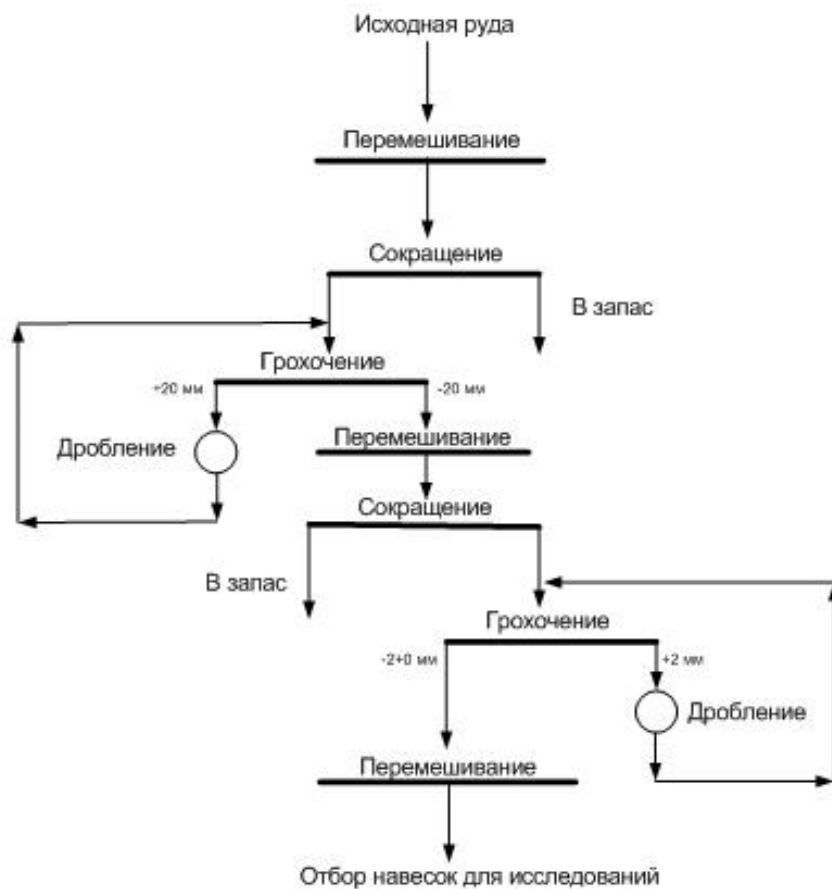


Рис.2. Схема подготовки пробы исходной руды

Исследования флотоактивности реагента В-56 при обогащении вкрапленной медно-никелевой руды осуществлялись по коллективной схеме флотации (рис.3), включающей коллективный цикл (5 мин.) и контрольную флотацию (5 мин.). Флотация проводилась в лабораторной флотомашине 237ФЛ. рН – 9,3 устанавливался содой (200 г/т), в качестве вспенивателя использовались реагент Т-80 и В-56, а в качестве собирателя – композиция бутилового ксантогената (БКК) с реагентом В-56 (при разном их соотношении). Реагент В-56 в процесс подавался в виде 0,1%-ого водно-спиртового раствора (H₂O:C₂H₅OH=3:1). Продукты флотации анализировались методом рентгено-спектрального анализа. Результаты сравнивались с показателями обогащения, полученными при использовании одного БКК в качестве собирателя и Т-80 в качестве вспенивателя.

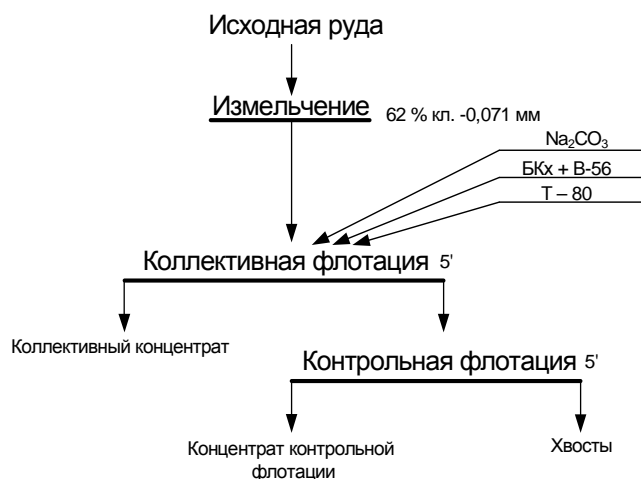


Рис.3. Схема флотации вкрапленной медно-никелевой руды

Результаты и их обсуждение

Результаты флотационных опытов, полученные при использовании реагента В-56 в сочетании с БКК в различных соотношениях, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость результатов флотации от соотношения БКК и В-56

№ опыта	Реагентный режим флотации	Продукты флотации	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
				Ni	Cu	Ni	Cu
1	Сода – 200 г/т БКК – 150 г/т Т-80 -100 г/т	Коллективный концентрат	15,91	2,69	2,46	70,02	67,44
		Конц. контр. флотации	2,29	0,86	1,11	3,22	4,37
		Хвосты	81,80	0,20	0,20	26,76	28,19
		Исходная руда	100,0	0,61	0,58	100,0	100,0
2	Сода - 200 г/т БКК – 75 г/т В-56 – 7,5 г/т Т-80 -100 г/т	Коллективный концентрат	15,66	2,62	2,42	71,37	68,20
		Конц. контр. флотации	2,82	0,92	1,06	4,52	5,39
		Хвосты	81,52	0,17	0,18	24,11	26,41
		Исходная руда	100,0	0,57	0,56	100,0	100,0
3	Сода - 200 г/т БКК – 75 г/т В-56 – 15 г/т Т-80 -100 г/т	Коллективный концентрат	13,20	3,30	3,12	75,13	74,13
		Конц. контр. флотации	1,52	1,07	0,48	2,81	1,31
		Хвосты	85,28	0,15	0,16	22,06	24,56
		Исходная руда	100,0	0,58	0,56	100,0	100,0
4	Сода - 200 г/т БКК – 75 г/т В-56 – 30 г/т Т-80 -100 г/т	Коллективный концентрат	16,81	2,74	2,42	78,86	74,44
		Конц. контр. флотации	2,32	0,79	0,79	3,14	3,36
		Хвосты	80,87	0,13	0,15	18,00	22,20
		Исходная руда	100,0	0,58	0,55	100,0	100,0
5	Сода - 200 г/т БКК – 75 г/т В-56 – 60 г/т Т-80 -100 г/т	Коллективный концентрат	20,7	2,23	2,13	79,61	78,50
		Конц. контр. флотации	3,16	0,85	0,69	4,63	3,88
		Хвосты	76,14	0,12	0,13	15,76	17,62
		Исходная руда	100,0	0,58	0,56	100,0	100,0

6	Сода - 200 г/т	Коллективный концентрат	19,47	2,39	2,15	77,86	74,33
	БКК – 75 г/т	Конц. контр. флотации	3,50	0,70	0,61	4,10	3,79
	В-56 – 90 г/т	Хвосты	77,03	0,14	0,16	18,04	21,88
	Т-80 -100 г/т	Исходная руда	100,0	0,60	0,56	100,0	100,0
7	Сода - 200 г/т	Коллективный концентрат	19,96	2,22	1,98	76,94	71,91
	БКК – 75 г/т	Конц. контр. флотации	3,10	0,81	0,76	4,36	4,29
	В-56 – 120 г/т	Хвосты	76,94	0,14	0,17	18,70	23,80
	Т-80 -100 г/т	Исходная руда	100,0	0,58	0,55	100,0	100,0

Из данных таблицы можно сделать вывод о том, что использование композиции бутилового ксантогената с реагентом В-56 позволяет повышать извлечение никеля и меди по сравнению со стандартным реагентным режимом (использование одного БКК с расходом 150г/т, оп.1). Лучшие результаты флотации (повышение извлечения в коллективный концентрат никеля на 9,59%, меди на 11,06%) получены при использовании композиции реагентов: БКК– 75 г/т и В-56 – 60 г/т (оп. 5).

На рис. 4 приведена зависимость извлечения никеля и меди в коллективный концентрат и хвосты флотации от количества В-56 в смеси с БКК. Расход БКК во всех точках равен 75г/т. В нулевой точке результаты стандартного опыта; расход БКК составляет 150г/т.

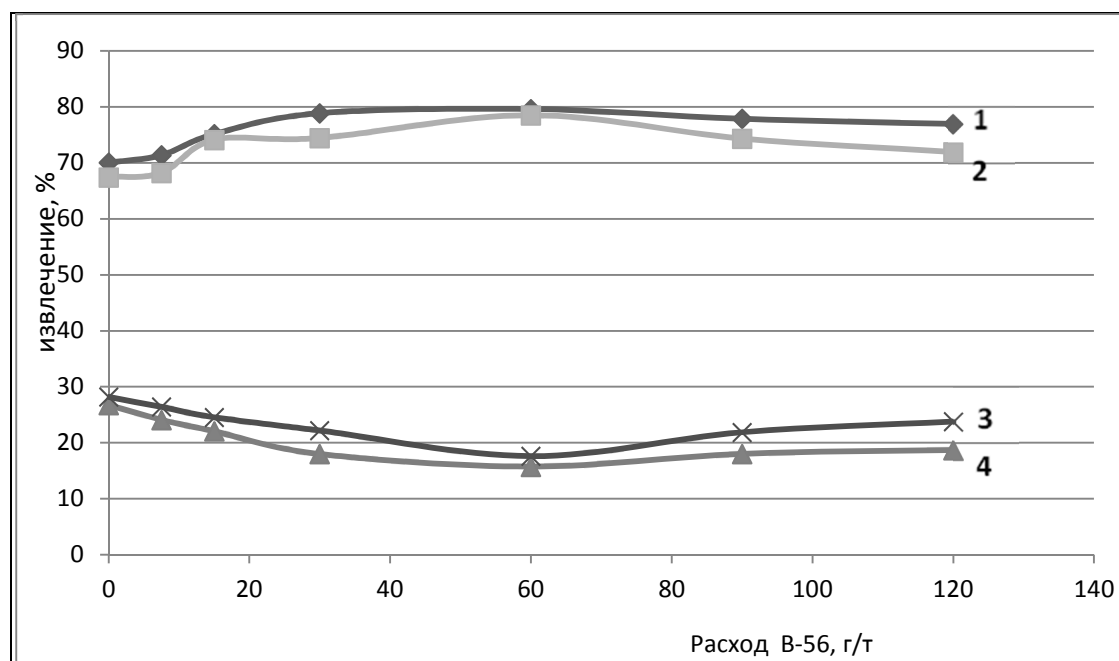


Рис. 4. Зависимость извлечения никеля (1) и меди (2) в коллективный концентрат и в хвосты (4 и 3, соответственно) от количества В-56 в составе смеси БКК/В-56

Извлечение никеля в коллективный концентрат при расходе В-56 равном 30г/т сравнимо с извлечением при расходе 60г/т, однако в этом случае извлечение меди ниже. Таким образом, оптимальным соотношением БКК:В-56 является 75:60 (г/т).

С увеличением расхода В-56 в композиции с БКК повышается также выход концентрата, что свидетельствует о пенообразующих свойствах реагента. Это наблюдалось и

визуально в процессе флотации. В связи с этим регент был испытан также в качестве пенообразователя взамен Т-80. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты флотации медно-никелевой руды с применением В-56 в качестве пенообразователя

Реагентный режим	Продукты флотации	Выход, %	Содержание, %		Извлечение, %	
			Ni	Cu	Ni	Cu
Сода –200 г/т БКК – 150 г/т В-56 - 30г/т	Коллективный концентрат	10,72	3,87	4,86	59,97	72,31
	Промпродукт I перечистки	10,41	0,53	0,36	7,98	5,21
	Концентрат контрольной флотации	2,76	0,86	0,35	3,44	1,34
	Хвосты	76,11	0,26	0,20	28,61	21,14
	Исходная руда	100,0	0,69	0,72	100,0	100,0
Сода –200 г/т БКК – 150 г/т В-56 - 20г/т	Коллективный концентрат	7,03	5,41	6,78	54,47	65,59
	Промпродукт перечистки	9,23	1,07	0,87	14,16	11,06
	Концентрат контрольной флотации	1,85	0,76	0,31	2,02	0,79
	Хвосты	81,89	0,25	0,20	29,35	22,56
	Исходная руда	100,0	0,70	0,72	100,0	100,0
Сода –200 г/т БКК – 150 г/т В-56 - 10г/т	Коллективный концентрат	3,78	6,56	10,51	36,07	54,93
	Промпродукт перечистки	6,21	2,58	2,26	23,35	19,43
	Концентрат контрольной флотации	2,01	1,61	1,34	4,71	3,72
	Хвосты	88,0	0,28	0,18	35,87	21,92
	Исходная руда	100,0	0,69	0,72	100,0	100,0
Сода –200 г/т БКК - 150г/т Т-80 – 100г/т	Коллективный концентрат	6,72	4,69	6,09	45,56	59,61
	Промпродукт перечистки	9,09	0,92	0,54	12,08	7,15
	Концентрат контрольной флотации	3,07	1,62	2,14	7,20	9,59
	Хвосты	81,12	0,30	0,20	35,16	23,65
	Исходная руда	100,0	0,69	0,69	100,0	100,0

Результаты опытов, представленные в таблице 3, показывают, что полная замена пенообразователя Т-80 реагентом В-56 (с расходом 20г/т) приводит к повышению суммарного извлечения никеля в концентраты на 5,81%, меди на 1,09%. Расход реагента В-56 в этом случае в 5 раз меньше расхода Т-80.

Заключение

В результате проведенных исследований показана принципиальная возможность использования полистирилфосфиноксида (В-56) в качестве флотореагента при обогащении вкрапленных медно-никелевых руд. При этом он эффективен как в смеси с бутиловым ксантогенатом калия в качестве собирателя, так и как пенообразователь взамен Т-80. В обоих случаях наблюдается повышение извлечения никеля и меди в концентрат и, соответственно, снижаются потери с хвостами.

Список литературы

1. Абрамов А.А. Технология переработки и обогащения руд цветных металлов. Т.Ш, книга 2. - М.: МГГУ. – 2005г. - 468с.
2. Блатов И.А. Обогащение медно-никелевых руд. - М.: Изд. дом «Руда и металлы», 1998. – 224с.
3. Глембоцкий В.А., Дмитриева, Г.М., Сорокин, М.М. Аполярные реагенты и их действие при флотации. М.: Наука. – 1968. – 144с.
4. Игнаткина В.А. Развитие теории селективности действия сочетаний собирателей при флотации труднообогатимых руд цветных металлов: автореф. дис. д-ра техн. наук. – М.: МИСИС, 2011.- 46с.
5. Рябикин В.А., Торгашин А.С., Шклярник Г.К., Осипов Р.А. Вкрапленные руды норильских медно-никелевых месторождений – перспективный источник платинометалльного сырья // Цветные металлы. 2007.- №7. - С. 16-21.
6. Тимошенко Л.И., Малышева С.Ф., Самойлов В.Г., Маркосян С.М., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. Смесь трис(пропенил)фосфиноксидов – новый эффективный собиратель для флотации медно-никелевых руд // Химическая технология. – 2008. - №4. – с.166-167.
7. Тимошенко Л.И., Амосова С.В., Чернышева Н.А., Самойлов В.Г., Маркосян С.М. Новый реагент-интенсификатор для флотации халькопирит-кубанитовых руд // Материалы Межд. Совещания «Прогрессивные методы обогащения и технологии глубокой переработки руд цветных, редких и платиновых металлов» (Плаксинские чтения). – Красноярск, 2006.- С.83-84.
8. Холькин А.И. Способ флотации сульфидных медно-никелевых руд / А.И. Холькин, В.Г. Самойлов, С.В. Амосова, Л.И. Тимошенко и др. //А.С. № 1490764 СССР, МКИ⁵, В 03 D 1/ 2.- Приоритет изобретения от 01.03.1987г. ДСП.
9. Trofimov V.A., Gusarova N.K.. Elemental Phosphorus in strongly basic media as Phosphorylating Reagent: a dawn of Halogen-free ‘Green’ Organophosphorus Chemistry //Mendeleev Commun. - 2009. - V 19. - N6 - P. 295-302.

Рецензенты:

Жереб В.П., д.х.н., доцент, зав. кафедрой металловедения и термической обработки металлов им. В.С. Биронта, ФГАОУ ВПО "Сибирский федеральный университет", г. Красноярск;
Гуревич Ю.Л., д.ф.-м.н., с.н.с., г.н.с., ФГБУН Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН, г. Красноярск.