

Об изменении физико-химических и флотационных свойств сфалерита и халькопирита при воздействии наносекундных электромагнитных импульсов

И. Ж. Бунин, И. А. Хабарова, М. В. Рязанцева, Е. В. Копорулина
Институт проблем комплексного освоения недр Российской академии наук РАН, Москва

bunin_i@mail.ru, xabosi@mail.ru

Высоковольтные наносекундные импульсы эффективно изменяют фазовый состав поверхности, электрохимические, физико-химические и флотационные свойства халькопирита и сфалерита: увеличение положительного значения электродного потенциала минералов способствует росту адсорбции анионного собирателя (ксантогената) и флотируемости минералов.

Ключевые слова: халькопирит, сфалерит, наносекундные электромагнитные импульсы, сорбция, флотация

Ссылка: Бунин, И. Ж., И. А. Хабарова, М. В. Рязанцева, Е. В. Копорулина (2012), Об изменении физико-химических и флотационных свойств сфалерита и халькопирита при воздействии наносекундных электромагнитных импульсов, *Вестник ОНЗ РАН* 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

В работах [Чантурия и др., 2006-2008, 2011; Chanturiya et al., 2011; Бунин и др., 2002; Иванова и др., 2008; Рязанцева, 2009; Хабарова, 2011] изучали эффект влияния мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) на химический и фазовый состав поверхности, структурно-химические, электрофизические, электрохимические, физико-химические и флотационные свойства сульфидных минералов (пирита, арсенопирита, пирротина и пентландита). В данной работе представлены новые экспериментальные данные о влиянии МЭМИ на морфологию, химический и фазовый состав поверхности, электрохимические, сорбционные и флотационные свойства халькопирита и сфалерита.

Материалы и методики исследований. Исследования проводили на мономинеральных пробах халькопирита и сфалерита месторождения Второе Советское (Дальнегорское рудное поле, Приморский край) крупностью $-100+63$ мкм. Данные о химическом составе и содержании основных примесей в пробах, полученные методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES), представлены в таблице.

Таблица – Химический состав проб халькопирита и сфалерита

Проба	Cu	Fe	Zn	S	Pb	Ca	Mn	Mg	As
	мас. %								
CuFeS ₂	28.54	27.54	1.91	29.17	3.19	0.70	0.044	0.01	0.006
ZnS	0.286	4.08	>50.00	29.30	6.61	0.19	0.129	0.02	0.153

Обработку минеральных проб высоковольтными наносекундными импульсами проводили на лабораторной установке УОМЭП – 1 (ИПКОН РАН, [Чантурия и др., 2006; Бунин, 2009]). Длительность импульсов не превышала 10 нс, напряженность электрической компоненты поля $\sim 10^7$ В/м, энергия в импульсе – 0.1 Дж, частота повторения импульсов – 100 Гц; диапазон изменения суммарной дозы электромагнитного импульсного воздействия 0.1 – 1.5 кДж (10^3 – $1.5 \cdot 10^4$ импульсов).

Методами аналитической электронной микроскопии (РЭМ – РСМА: LEO 1420 VP – INCA Oxford 350) изучали морфологию, размеры и элементный состав новообразований на поверхности сульфидов. С использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме (платформа ИНТЕГРА Прима, НТ-МДТ) изучали особенности рельефа поверхности минералов на мезо(нано)- (менее 100 нм) уровне.

Адсорбцию бутилового ксантогената калия (БКс) на поверхности минеральных частиц определяли по остаточной концентрации реагента методом УФ-спектрофотометрии [Чантурия, Вигдергауз, 1993] на спектрофотометре Shimadzu UV-1700. ИК-спектры диффузного отражения минеральных порошков были сняты в диапазоне изменения волновых чисел 400 см^{-1} – 4000 см^{-1}

с разрешением 4 см^{-1} на ИК-Фурье спектрометре IRAffinity-1 фирмы Shimadzu с приставкой диффузного отражения (DRS-8000).

Электрохимические свойства минералов (электродный потенциал, E , мВ) измеряли методом потенциометрического титрования с одновременным контролем потенциала минерала и pH среды [Чантурия, Шафеев, 1977; Шафеев и др., 1973]. Значения pH среды регулировали подачей раствора извести; диапазон pH среды 5 – 12. Рабочий электрод размером $\sim 10 \times 10 \times 5$ мм изготавливали из образцов чистых минералов, не содержащих видимых под бинокулярным микроскопом включений и дефектов. Электродом сравнения являлся насыщенный хлорсеребряный электрод. Зависимость E от pH среды предварительно исследовали для образца в исходном состоянии (без воздействия МЭМИ), затем образец подвергался электроимпульсной обработке и измерения повторялись.

Флотационную активность мономинеральных порошков халькопирита и сфалерита оценивали по выходу минерала в пенный продукт в присутствии следующих реагентов: БКс (30 г/т), вспенивателя метилизобутилкарбинола (МИБК) при $\text{pH} \approx 9.5$ (СаО). Флотационные опыты проводили в лабораторной флотационной машине с камерой объемом 20 мл на навеске минералов 1 г крупностью $-100 + 63$ мкм. Время агитации с реагентами 1 мин, время флотации 2.5 мин. Среднеквадратичная ошибка измерений не превышала 5 %.

Изменение структурно-химических и морфологических свойств поверхности халькопирита и сфалерита при воздействии МЭМИ

Методами РЭМ – РСМА на поверхности халькопирита обнаружены три морфологических типа новообразований, отвечающих процессам структурно-химических преобразований поверхности минералов в результате электромагнитного импульсного воздействия (рис.1а-е): 1 – трещиновато-пористые, плотные «покровы» размером до 100 мкм с локальными утолщениями натечной неправильной формы, в ряде случаев декорирующие или закрывающие устья каналов пробоя (рис.1а,б); 2 – сфероидальные образования размером от 3 мкм и менее (рис.1в), расположенные в областях выходов каналов пробоя; 3 – тончайшие пленки третьей фазы ($z \leq 100$ нм), предположительно, безводных сульфатов меди, диагностируемые методами сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ – АСМ, рис.1в), равномерно покрывающие поверхность сульфидов преимущественно в областях локализации кратеров и эрозионных лунок каналов пробоя (рис.1а) и микротрещин.

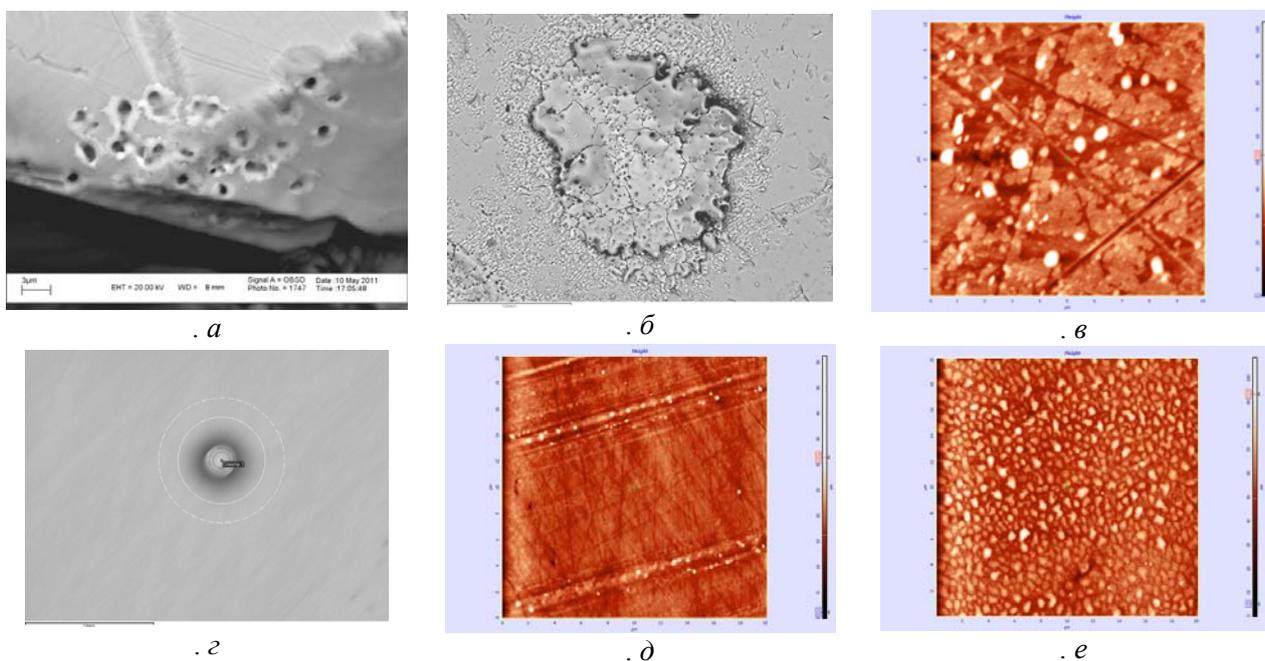


Рис. 1. Новообразования на поверхности халькопирита (а-в) и сфалерита (г-е) в результате воздействия МЭМИ; РЭМ – РСМА (а,б,г), масштабные линейки – 3 мкм (а), 100 мкм (б), 10 мкм (г); АСМ (д,е), поля сканирования: 10х10 мкм, высота Z ~ 100 нм (д); 20х20 мкм, высота Z ~ 50 нм (е); 20х20 мкм, высота Z ~ 100 нм (е)

В отличие от халькопирита существенное изменение морфологии поверхности сфалерита (рис.1г-е) было отмечено лишь для образцов, подвергнутых продолжительной электроимпульсной обработке ($\geq 5 \cdot 10^3$ импульсов). На поверхности минерала наблюдались выходы микроканалов пробоя и сфероидальные образования размером от 3 мкм и менее (рис.1г), локализующиеся вдоль дефектов поверхности (рис.1д); энергодисперсионные спектры от этих автономных фаз содержали хорошо различимый пик кислорода. С увеличением продолжительности электроимпульсного воздействия до $\sim 2 \cdot 10^4$ импульсов на поверхности сфалерита наблюдалось образование плотного (типа эпитаксиального) слоя новой структурированной оксидной фазы (рис.1е), предположительно (по данным ИК-Фурье спектроскопии), представленной смесью сульфатов и оксидов цинка.

По данным РЭМ – РСМА, АСМ и ИК-спектроскопии высоковольтные наносекундные импульсы в диапазоне изменения дозы электромагнитного воздействия 0.1–1 кДж (10^3 – 10^4 импульсов) вызывают образование и накопление в составе поверхностного слоя халькопирита сульфата меди CuSO_4 , а сфалерита – сульфата ZnSO_4 и карбоната цинка ZnCO_3 . Увеличение интенсивности воздействия МЭМИ до 1.5 кДж приводит к окислению сульфатов и образованию оксидов меди Cu_xO_y и цинка ZnO на поверхности сульфидов. Образующиеся микро- и нанofазы локализованы преимущественно в областях неоднородности поверхности сульфидов – кратеров электрических пробоев, микродефектов, ребер и вершин кристаллов.

Влияние МЭМИ на электрохимические, сорбционные и флотационные свойства халькопирита и сфалерита

Электрохимические свойства. Установлено влияние наносекундной электромагнитной импульсной обработки на электродный потенциал халькопирита и сфалерита (рис. 2). В результате воздействия МЭМИ возрастала положительная величина электродного потенциал халькопирита в среднем на 25 мВ в диапазоне рН 6–10 (рис. 2а). В щелочной области рН 10–11 для образца, обработанного МЭМИ 0.1 кДж, наблюдалось снижение E в среднем на 20 мВ; максимальная абсолютная разница значений электродного потенциала до и после обработки МЭМИ ($\Delta E = E_{pulses} - E_0$) была равна -69 мВ, рН 11. При увеличении дозы электроимпульсного воздействия до 1.0 кДж максимум ΔE составил 43 мВ при рН 11.

Электродный потенциал сфалерита при электроимпульсном воздействии сдвигался в область положительных значений, увеличиваясь в среднем на 35 мВ (рис. 2б). Абсолютная разница значений ΔE изменялась в пределах 12–70 мВ, а максимальная величина $\Delta E = 70$ мВ достигалась при рН 6 в результате предварительной обработки МЭМИ 1 кДж.

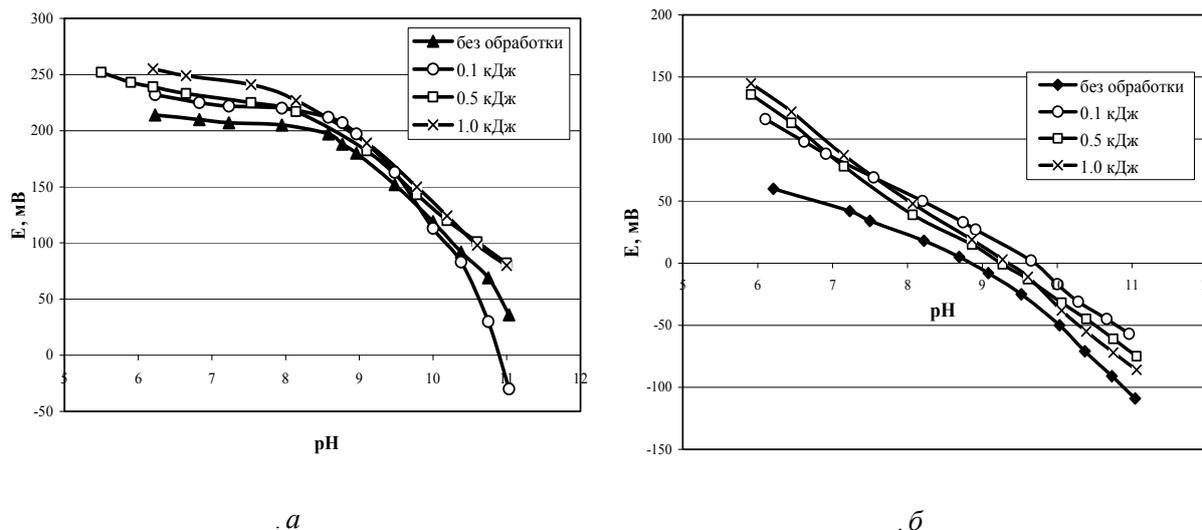


Рис. 2. Зависимость электродного потенциала халькопирита (а) и сфалерита (б) от рН до и после обработки МЭМИ

Сорбционные свойства. По данным УФ-спектроскопии сорбция БКс на поверхности халькопирита и сфалерита, обработанных МЭМИ, увеличивается (рис. 3а). Максимальная сорбция БКс (увеличение на 22 %) на поверхности халькопирита обнаружена при режиме воздействия МЭМИ 10^4 имп (1 кДж). Максимум сорбции БКс (увеличение на 23 %) на поверхности сфалерита обнаружен при режиме воздействия 10^3 имп (0.1 кДж). Полученные результаты согласуются с данными по влиянию электромагнитной импульсной обработки на электрохимические свойства сульфидов: сдвиг электродных потенциалов халькопирита и сфалерита в область положительных значений (рис. 2) приводит к увеличению сорбции анионного собирателя на минералах.

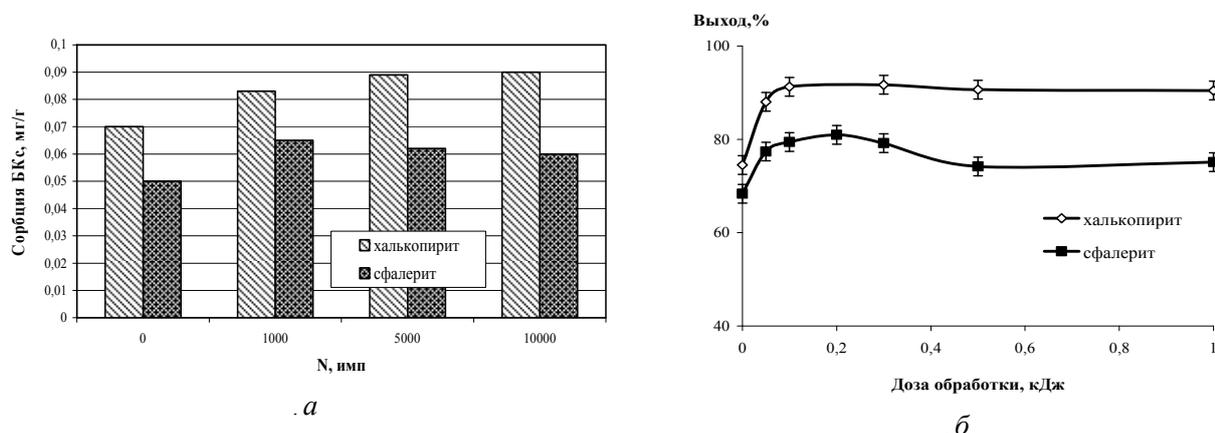


Рис. 3. Влияние электромагнитной импульсной обработки на сорбционную активность поверхности халькопирита и сфалерита (рН 9.5; УФ-спектроскопия) (а) и флотационные свойства халькопирита и сфалерита при рН 9.5 в присутствии БКс (б)

Флотационные свойства. В области малой интенсивности импульсного воздействия (0.05–0.1 кДж) установлено увеличение флотуемости халькопирита с 75 % до 91.5 % (рис. 3б), вследствие увеличения количества собирателя на поверхности сульфида и повышения его электродного потенциала. С увеличением числа импульсов выход халькопирита в пенный продукт флотации составлял не менее 90 %.

В результате обработки МЭМИ (0.2 кДж) наблюдалось увеличение флотуемости сфалерита с 69 % (без предварительной импульсной обработки) до 81.5 % (рис. 3б). Максимальный выход минерала в пенный продукт флотации (увеличение на 10-12 %) достигался при режимах импульсной обработки 0.05–0.3 кДж (рис. 3б). Данный факт обусловлен повышением количества БКс на поверхности сфалерита и сдвигом электродного потенциала минерала в область положительных значений. С увеличением дозы энергетического воздействия наблюдалось снижение выхода минерала в пенный продукт до 74 % (0.5 кДж) и 76 % (0.1 кДж).

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных о механизмах структурно-химических преобразований поверхности халькопирита и сфалерита при воздействии полей высокой напряженности можно сделать вывод о возможности применения высоковольтных наносекундных импульсов для разработки инновационных технологий направленного модифицирования физико-химических и технологических свойств сульфидных минералов.

Выводы:

1. В результате проведенных спектроскопических исследований эффекта влияния высоковольтных наносекундных импульсов на фазовый состав поверхности халькопирита и сфалерита установлен диапазон изменения дозы электромагнитного импульсного воздействия 0.1–1 кДж (10^3 – 10^4 импульсов), при котором происходит образование и накопление в составе поверхностного слоя халькопирита сульфата меди CuSO_4 , а сфалерита – сульфата ZnSO_4 и карбоната цинка ZnCO_3 . Увеличение интенсивности воздействия МЭМИ до 1.5 кДж приводит к окислению сульфатов и образованию оксидов меди Cu_xO_y и цинка ZnO на поверхности сульфидов.

БУНИН И ДР.: ОБ ИЗМЕНЕНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ

2. Получены экспериментальные данные, свидетельствующие об изменении электрохимических свойств халькопирита и сфалерита вследствие предварительной электромагнитной импульсной обработки минералов – увеличении положительного значения электродного потенциала сульфидов, что способствует увеличению адсорбции анионного собирателя (ксантогената) и флотиремости минералов.

3. Для мономинеральной флотации халькопирита и сфалерита установлен и экспериментально обоснован оптимальный режим предварительной электромагнитной импульсной обработки сульфидов (диапазон изменения дозы МЭМИ от 0.05 до 0.3 кДж), при котором существенно (в среднем на 10-15 %) повышается флотиремость минералов.

Работа выполнена при поддержке грантов Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (грант МК-1968.2012.5) и ведущих научных школ РФ «Научная школа акад. В.А. Чантурия» НШ-220.2012.5, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-05-00434-а).

Литература

Бунин, И. Ж., Т. А. Иванова, В. Д. Лунин (2002). Влияние высокоэнергетических воздействий на процесс растворения золотосодержащих минералов, *Горный информационно-аналитический бюллетень (ГИАБ)*, №8, сс.172–176.

Бунин, И. Ж. (2009). Теоретические основы воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на процессы дезинтеграции и вскрытия тонкодисперсных минеральных комплексов и извлечения благородных металлов из руд, *Автореф. дисс. ... д-ра техн. наук*, М., РГГРУ, 39 с.

Иванова, Т. А., И. Ж. Бунин, И. А. Хабарова (2008). Об особенностях процесса окисления сульфидных минералов при воздействии наносекундных электромагнитных импульсов, *Известия РАН, серия физическая*, том 72, №10, сс.1403–1406.

Рязанцева, М. В. (2009). Механизм воздействия наносекундных электромагнитных импульсов на структурно-химические и флотационные свойства пирита и арсенопирита, *Автореф. дис. ... канд. техн. наук*, М., УРАН ИПКОН РАН, 19 с.

Чантурия, В. А., К. Н. Трубецкой, С. Д. Викторова, И. Ж. Бунин (2006). *Наночастицы в процессах разрушения и вскрытия геоматериалов*, М., ИПКОН РАН, 216 с.

Чантурия, В. А., Т. А. Иванова, И. А. Хабарова, М. В. Рязанцева (2007). Влияние озона при воздействии наносекундными электромагнитными импульсами на физико-химические и флотационные свойства поверхности пирротина, *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых (ФТПРПИ)*, №1, сс.91–99.

Чантурия, В. А., И. В. Филиппова, Л. О. Филиппов, М. В. Рязанцева, И. Ж. Бунин (2008). Влияние мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ) на состояние поверхности и флотационные свойства карбонатсодержащих пирита и арсенопирита, *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых (ФТПРПИ)*, №5, сс.105–118.

Чантурия, В. А., И. Ж. Бунин, М. В. Рязанцева, И. В. Филиппова, Е. В. Копорулина (2011). Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на фазовый состав поверхности, сорбционные и флотационные свойства пирита и арсенопирита, *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых (ФТПРПИ)*, №4, сс.108–116.

Чантурия, В. А., В. Е. Вигдергауз (1993). *Электрохимия сульфидов: Теория и практика флотации*, М., Наука, 206 с.

Чантурия, В. А., Р. Ш. Шафеев (1977). *Химия поверхностных явлений при флотации*, М., Недра, 191 с.

Шафеев, Р. Ш., В. А. Чантурия, В. П. Якушкин (1973). *Влияние ионизирующих излучений на процесс флотации*, М., Наука, 58 с.

Хабарова, И. А. (2011). Повышение контрастности физико-химических и флотационных свойств пирротина и пентландита на основе использования электромагнитного импульсного воздействия, *Автореф. дис. ... канд. техн. наук*, М., УРАН ИПКОН РАН, 22 с.

Chanturiya, V. A., I. Zh. Bunin, M. V. Ryazantseva, L. O. Filippov (2011). Theory and Application of High-Power Nanosecond Pulses to Processing of Mineral Complexes, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol.32, №2, pp. 105–136.