

УДК 622.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗРЯДНО-ИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ  
НА СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ  
И ИХ ФЛОТИРУЕМОСТЬ**

**Н. К. Алгебраистова<sup>1</sup>, Е. А. Бурдакова<sup>1</sup>, А. С. Романченко<sup>2</sup>,  
А. С. Маркова<sup>1</sup>, Д. М. Колотушкин<sup>1</sup>, А. В. Антонов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Сибирский федеральный университет, E-mail:algebraistova@mail.ru,  
просп. Свободный, 79, 660041, г. Красноярск, Россия*

<sup>2</sup>*Институт химии и химической технологии СО РАН,  
ул. Академгородок, 50/24, 660036, г. Красноярск, Россия*

На примере сульфидной медно-молибденовой руды Сорского штокверкового месторождения (Республика Хакасия) рассмотрена возможность избирательного раскрытия минеральных ассоциаций. Изучено влияние разрядно-импульсной обработки на гранулометрические характеристики объекта исследования, а также на структурно-химические изменения минералов и их флотирруемость. Показано, что разрядно-импульсное воздействие в большей степени влияет на медные сульфиды, нивелируя их флотационные свойства, поверхность молибденита претерпевает незначительные изменения. Применение разрядно-импульсной обработки позволяет повысить индекс селективности флотации при разделении сульфидов меди и молибдена и способствует очистке поверхности зерен кварца от гидрофобной пленки молибденита, что приводит к получению высококачественных молибденовых концентратов.

*Руды цветных металлов, разрядно-импульсная обработка, гранулометрический состав, флотация, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, халькопирит, молибденит*

Основными источниками получения молибдена являются штокверковые, чаще медно-молибденовые или вольфрамо-молибденовые руды. Руды первого типа содержат сульфиды (пирит, молибденит, халькопирит, борнит и др.) и пронизаны тонкими прожилками кварца, из них получают медные и молибденовые концентраты.

Трудности при обогащении таких руд связаны с тонкой вкрапленностью ценных компонентов и необходимостью тонкого измельчения. Неравномерная вкрапленность требует применения многостадийных схем. Так, стадия I основной флотации осуществляется после грубого измельчения до  $-0.1-0.2$  мм, а последняя (перечистная операция) — после измельчения до  $-0.044$  мм. Построение многостадийных схем вызвано тем, что крупные чешуйки молибденита при измельчении режутся осколками пустой породы, поэтому следует как можно быстрее выводить раскрытые зерна молибденита из процесса. Известно, что при измельчении образуются чешуйки молибденита с высокой гидрофобностью по плоскостям спайности и сильногидрофильными торцевыми участками.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-45-04094).

Кроме того, в связи с особенностями физических свойств минералов (молибденита) требуются мероприятия, препятствующие переизмельчению молибденового концентрата и обмыванию поверхности зерен кварца. Наличие флотоактивных минералов пустой породы (оталькованные, серицитовые породы), низкое содержание молибденита в исходной руде и высокие требования к качеству концентратов обуславливают применение технологических схем, отличающихся большим количеством пересортичных операций [1].

В этих условиях необходима разработка новых способов селективного раскрытия минеральных агрегатов, которые будут способствовать сохранности кристаллов минералов (в первую очередь молибденита) и меньшему ошламованию зерен.

Разрядно-импульсная обработка минерального сырья дает возможность регулировать окислительно-восстановительные процессы в пульпе, при этом улучшаются показатели для последующих операций разделения минералов [2]. Технология на основе использования кратковременного импульса, возникающего при высоковольтном электрическом разряде в жидкости, сопровождается появлением импульсного давления, мощного гидротока с кавитацией, волн широкого спектра частот [3].

Соединение разрядно-импульсного метода рудоподготовки с механическим измельчением позволило повысить степень раскрытия золотосодержащих руд [4]. В результате последовало избирательное раскрытие минеральных сростков: разрушению подвергались места концентрации локальных дефектов по плоскостям срастания зерен минералов и концентрации внутренних напряжений, накопленных сростком в процессе механического дробления. Отмечено изменение структурно-химических свойств и увеличение реакционной способности минералов.

При электроимпульсном разрушении материала имеется возможность получения продукта с более равномерными характеристиками крупности [5]. Отсутствие истирающего эффекта, присущего традиционным аппаратам для грубого измельчения, разрушение материала во всем объеме создают предпосылки для равномерного распределения готового продукта по классам крупности.

Однако научный и практический интерес вызывают исследования, направленные не только на повышение показателей обогащения и переработки руд, содержащих благородные металлы [6], но и на создание комбинированных схем обогащения и переработки руд цветных металлов, отличающихся многообразием минерального состава [7]. Так, для сульфидных руд Горевского (Красноярский край) и окисленных руд Кальмакырского (Республика Узбекистан) месторождений установлено [7], что из-за введения в технологические среды энергии большой величины (до нескольких десятков импульсов по 10 кДж) происходит увеличение выхода готового класса – 0.074 мм при сокращении времени механического измельчения на 25 %. Зафиксировано окисление минералов и фазовые превращения, связанные, по-видимому, с нагреванием образцов в процессе разрядно-импульсной обработки.

Следует отметить, что для медно-молибденовых руд практически не предложено схем предобработки физическими воздействиями, позволяющих рационализировать узел рудоподготовки на обогатительных фабриках и создать благоприятные условия для последующих процессов обогащения. Кроме того, нет данных о влиянии структурно-химических изменений, возникающих после импульсного воздействия, на флотиремость сульфидных минералов, несмотря на то, что флотация — основной способ переработки руд данного типа.

В настоящей работе исследования проводились на пробе медно-молибденовой руды Сорского месторождения, минералы в которой представлены молибденитом, пиритом, халькопиритом, халькозином, ковеллином, борнитом, купритом, малахитом, галенитом, сфалеритом,

гематитом, магнетитом и азурином. Промышленное значение имеют молибденит и халькопирит, в незначительном количестве присутствует в руде повеллит. Породообразующие минералы в пробе: кварц, полевые шпаты, роговая обманка, хлорит, серицит, флюорит, сфен.

Использованы также сульфидные концентраты: коллективный концентрат второй перерешетки, молибденовый и медный, отобранные по стандартной методике на Сорском ферромолибденовом заводе, содержащие в качестве основных сульфидных минералов молибденит и халькопирит.

Разрядно-импульсная обработка реализована на специальном стенде, разработанном сотрудниками Сибирского федерального университета [2]. Электрическая схема установки может быть описана следующим образом: ток из сети через трансформатор повышается до заданного рабочего напряжения, выпрямляется и заряжает конденсаторную батарею. Далее батарея с помощью специального коммутирующего устройства может быть разряжена между двумя электродами в жидкости. По достижении рабочей величины напряжения происходит импульсный разряд в жидкости, при котором до 85–90 % энергии, накопленной конденсаторной батареей, выделяется между электродами. Энергия на выходе разрядно-импульсной установки составляла 12 кДж/дм<sup>3</sup>. Рабочая зона представляет собой реактор цилиндрической формы объемом 2 дм<sup>3</sup>, изготовленный из титана; применялись электроды коаксиальной геометрии, выполненные из стали Ст-3. Раскрываемый рудный материал крупностью +0.2 мм находился в водной среде при соотношении Ж : Т = 2 : 1. Количество импульсов варьировали от 0 до 5.

Для получения данных гранулометрического состава обработанных проб использовали метод мокрого ситового анализа. Флотацию коллективного концентрата массой 100 г до и после разрядно-импульсной обработки осуществляли во флотомашине механического типа 237 ФЛ в камере объемом 0.5 л. Схема и реагентный режим показаны на рис. 1.

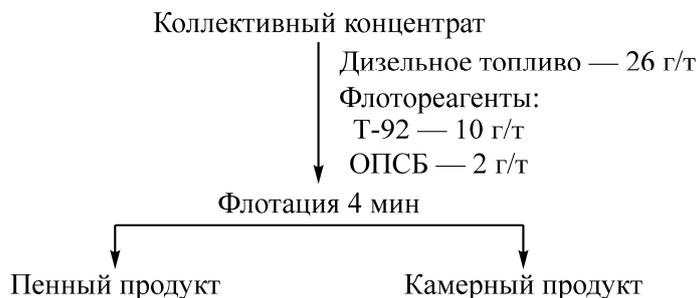


Рис. 1. Схема флотации коллективного медно-молибденового концентрата после электровзрывной обработки

Рентгеновские фотоэлектронные спектры получены на спектрометре SPECS с полусферическим анализатором Phoibos 150 MCD 9 с излучением Mg K<sub>α</sub> (1253.6 эВ) рентгеновской трубки с двойным анодом. Спектры обрабатывали по программе CasaXPS, поверхностные концентрации определяли по интенсивности линий в обзорных спектрах с учетом эмпирических коэффициентов элементной чувствительности. Электронные микрофотографии сняты сканирующим электронным микроскопом Hitachi TM-1000 при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Анализ классов крупности проб коллективного медно-молибденового концентрата после электроимпульсной обработки показал, что независимо от числа разрядов измельчение руды укладывается в следующую схему: выход класса –0.2 + 0.1 мм практически не изменяется, выход класса –0.1 + 0.071 мм уменьшается вдвое по сравнению с базовым опытом, выход готового класса –0.071 + 0 мм после электровзрыва растет. Полученные зависимости приведены на рис. 2.

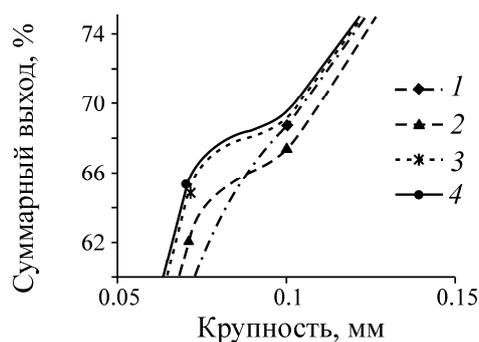


Рис. 2. Влияние разрядно-импульсной обработки на гранулометрический состав коллективного концентрата: 1 — без обработки; 2 — один разряд; 3 — три разряда; 4 — пять разрядов

Из полученных результатов следует, что энергия электровзрыва действительно способна усиливать существующие на крупнозернистом материале деформации, однако при равных условиях (в рабочей зоне установки, в жидкости) удельной энергии взрыва на поверхность крупного зерна приходится меньше, чем на поверхность мелкого. Отсюда можно сделать вывод, что для каждой из изучаемых фракций требуется тщательный анализ минералогического состава. Предполагается, что для разрушения крупных зерен энергии взрыва недостаточно. Это связано с тем, что канал разряда проходит по границам срастания различных по своим физическим свойствам минералов, а воздействие на объем большого зерна (куска) менее благоприятно [8]. Кроме того, при проведении минералогического анализа следует обратить внимание на присутствие сульфидов в каждом из классов, в первую очередь тех, которые обладают полупроводниковыми свойствами. От их содержания зависит интенсивность воздействия на материал данной крупности, так как физические свойства сульфидов создают более благоприятные условия для электровзрыва.

Результаты исследований флотационным методом оценивали по индексу селективности, в качестве которого принято суммарное извлечение молибдена в пенный продукт и меди в камерный. На рис. 3 представлены зависимости извлечений металлов (меди и молибдена) в пенные продукты флотации, а также зависимость функции отклика (индекса селективности флотации) от количества импульсов.

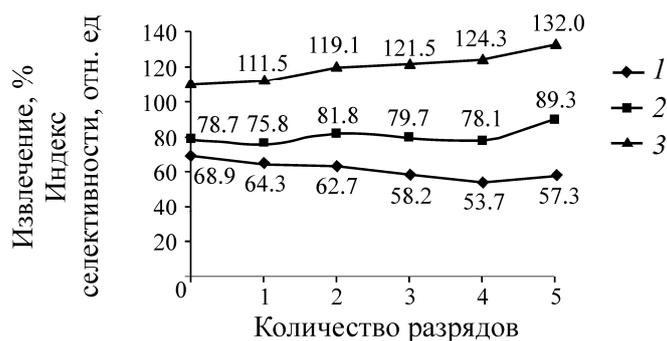


Рис. 3. Зависимость технологических показателей обогащения от количества разрядов при разрядно-импульсной обработке: 1 — извлечение меди в пенный продукт; 2 — извлечение молибдена в пенный продукт; 3 — индекс селективности флотации

Прослеживается увеличение эффективности процесса в зависимости от количества электроимпульсных воздействий, т. е. флотация отличается большей селективностью. Заметно, что разрядно-импульсная обработка в большей степени влияет на медные сульфиды, нивелируя их флотационные свойства.

Для изучения механизма воздействия разрядно-импульсной обработки на поверхностные свойства сульфидов меди и молибдена выполнены исследования методом рентгеновской фотоэлектронной микроскопии. Поскольку содержание сульфидов в коллективном концентрате невысокое, а значительную часть пробы составляют минералы пустой породы (преимущественно, кварц), для получения информативных рентгеновских фотоэлектронных спектров разрядно-импульсной обработке подвергали сульфидные медные и молибденовые монофракции (концентраты).

В спектрах Cu 2*p*-линии (рис. 4*а*), полученных на исходных медных концентратах, наблюдается широкая линия, состоящая из двух компонент: основной при 932.5 эВ (что характерно для халькопирита) и дополнительной — при 934–935 эВ, вклад которой составляет порядка 20%. Так как в спектре в области 940–945 эВ отсутствуют сателлиты, характерные для соединений двухвалентной меди, то вторая высокоэнергетическая компонента, вероятно, обусловлена неоднородной подзарядкой поверхности. После трех разрядов линия Cu 2*p* становится более узкой, но, как и в первом случае, включает две компоненты: основная имеет положение также при 932.5 эВ, вторая смещается от 935.3 эВ в сторону более низких энергий связи — 933.8 эВ.

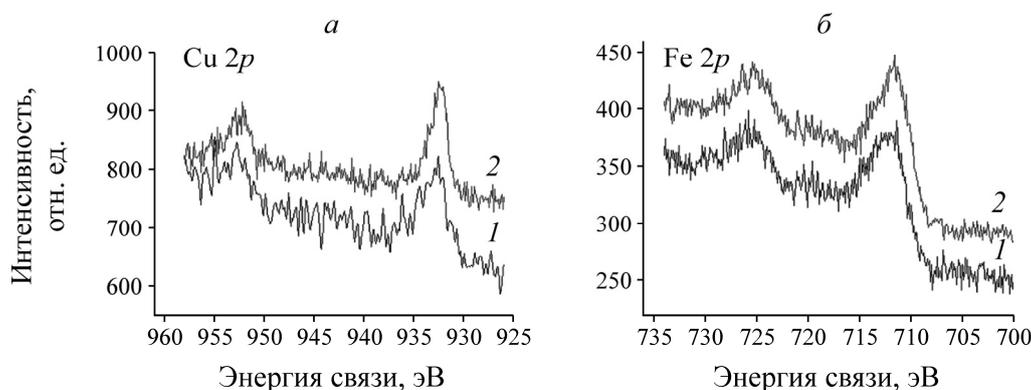


Рис. 4. Спектры 2*p*-линий меди (*а*) и железа (*б*) сульфидной медной монофракции: 1 — исходная проба; 2 — после разрядно-импульсной обработки (три разряда по 12 кДж/дм<sup>3</sup>)

На рис. 4*б* показаны спектры линии Fe 2*p* исходного медного концентрата, но поскольку линия довольно сложная, то разложение не проводилось. Видно, что основной пик интенсивности располагается при 711 эВ, следовательно, практически все железо на поверхности содержится в трехвалентном состоянии. После обработки линия становится уже, интенсивность в области высоких энергий связи заметно уменьшается (почти вдвое). Это свидетельствует о том, что поверхность упорядочивается и доля соединений как меди, так и железа, подвергающихся неоднородной подзарядке, уменьшается.

Спектры S 2*p*-линии сульфидной медной и молибденовой монофракции до и после разрядно-импульсной обработки (три импульса по 12 кДж/дм<sup>3</sup>) приведены на рис. 5. Данные разложения спектров представлены в таблице.

В аналогичных спектрах линии S 2*p* исходного медного концентрата можно выделить четыре компоненты: 162.2 эВ — дисульфидная сера, 164.2 эВ — элементная сера, 169.0 эВ — тиосульфат, 170.5 эВ — сульфат.

Рассматривая линию серы с позиции двух типов соединений — сульфидных, с энергией связи в области 161.5–164 эВ, и оксидных, отметим, что обычно энергия связи этих форм выше 166 эВ. В двух спектрах присутствуют оба типа соединений, общая интенсивность которых хорошо разделяется практически без наложений. На исходном образце медного концентрата до-

ля кислородных форм серы заметно больше, чем сульфидных, причем компоненты имеют явный энергетический сдвиг, обусловленный неоднородной электростатической подзарядкой. Разрядно-импульсная обработка приводит к тому, что в спектрах серы медного концентрата соотношение оксидных и сульфидных форм меняется на противоположное, но при этом среди сульфидных форм доля дисульфидной серы растет, а моносульфидной уменьшается.

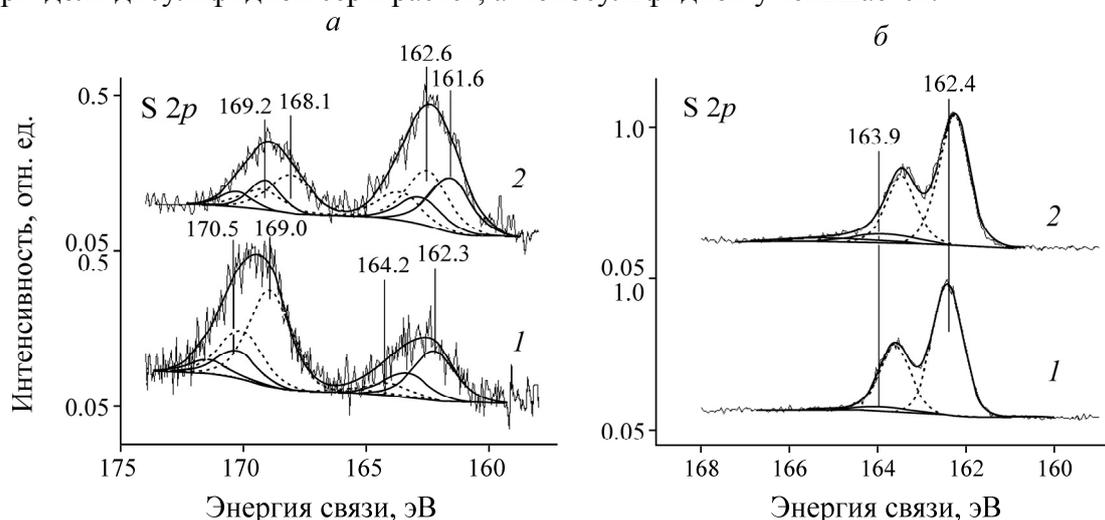


Рис. 5. Спектр S 2p-линии сульфидной монофракции меди (а) и молибдена (б): 1 — исходная проба; 2 — после разрядно-импульсной обработки

Результаты элементного анализа поверхности сульфидной медной и молибденовой монофракции до и после разрядно-импульсной обработки

Образец	Атомные соотношения			2p <sub>3/2</sub>	
	Mo/S	Fe/S	Cu/S	Энергия связи, эВ	Интенсивность, %
Медный концентрат (исходный)	0.12	0.41	0.12	162.2	27
				164.2	6
				169.0	53
				170.5	14
Медный концентрат (3 разряда)	0.16	0.77	0.33	161.6	32
				162.5	33
				168.1	23
				169.2	12
Молибденовый концентрат (исходный)	0.59	0	0	162.4	95
				163.9	5
Молибденовый концентрат (3 разряда)	0.73	0.15	0	162.3	88
				163.9	12

Судя по данным элементного анализа, поверхность исходного медного образца (содержащего преимущественно халькопирит) является металлодефицитной по сравнению с обработанной, так как относительные концентрации металлов (отношения) растут. Предположительно, окисленные металлодефицитные слои поверхности халькопирита удаляются.

Согласно данным рис. 5б, сера в исходном молибденовом концентрате представлена основной компонентной — дисульфидной серой при 162.4эВ, имеется незначительный вклад при 163.9 эВ, относящийся к элементной сере, порядка 5%. После обработки этот вклад на поверхности увеличивается до 12%.

Значительных изменений линии Mo 3d после разрядно-импульсной обработки концентрата не обнаружено. Элементный анализ поверхности исходного образца (молибденового концентрата) показал, что железо на поверхности отсутствует, но после обработки оно появляется в незначительном количестве: линия Fe 2p широкая и состоит из двух компонент. Первая отвечает сульфидному железу и определяется при 711.5 эВ (халькопирит, пирит), вторая соответствует окисленным формам (сульфат железа (III), гидроксиды) при 713.2 эВ.

Резюмируя анализ спектров всех линий и данные элементного анализа, можно заключить, что разрядно-импульсная обработка приводит к удалению с поверхности халькопирита оксидных форм, при этом его сульфидная часть также претерпевает изменения: первичный медный сульфид переходит во вторичный (парагенезис изменения халькопирита в халькозин), поверхность молибденита претерпевает незначительные изменения.

Результаты исследования исходного и обработанного тремя импульсами молибденового концентрата с помощью сканирующего электронного микроскопа приведены на рис. 6.

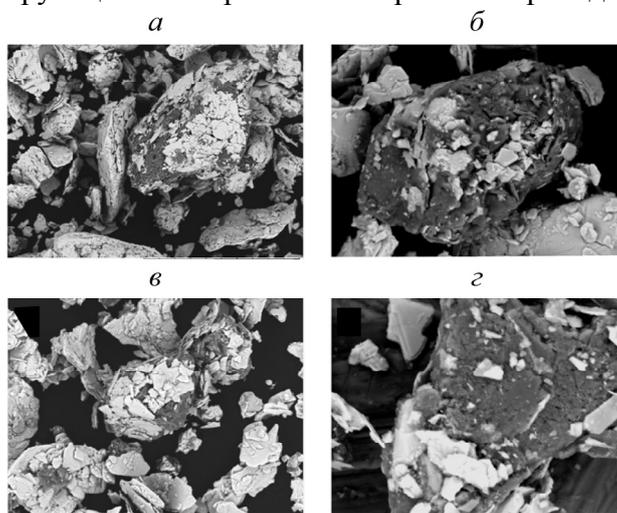


Рис. 6. Электронные микрофотографии зерен молибденовой монофракции до (а, в) и после (б, г) разрядно-импульсной обработки

По данным элементного анализа, агрегаты частиц, показанные на электронных микрофотографиях, представлены кварцем (темноцветные части агрегатов) и молибденитом (светло-серые уплощенные частицы). Обнаружено, что зерна кварца в исходной пробе обмазаны в значительной степени мягкими частицами молибденита различного размера и/или ассоциированы с ними (в виде сростков).

После обработки тремя импульсами поверхность зерен кварца становится более свободной от чешуек молибденита, хотя видны остатки шламистых сульфидных частиц. Заметно, что она трещиноватая, со следами эрозии, обусловленной либо прохождением канала пробоя при электрическом разряде, либо сопутствующими ударно-волновыми воздействиями. Вполне возможно, что такая обработка способствовала усилению дефектов на минералах, возникших ранее при механическом измельчении в мельнице.

В соответствии с требованиями, предъявляемыми к молибденовым продуктам, содержание оксида кремния лимитируется, поэтому проблема обескремнивания молибденовых концентратов актуальна. Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что разрядно-импульсная обработка обеспечит очистку поверхности зерен кварца от гидрофобной пленки молибденита и тем самым не позволит им извлекаться в пенный продукт.

Метод имеет хорошие предпосылки для использования перед заключительными операциями перераспределения молибденового концентрата, поскольку высвобождаются частицы породных минералов, которые могут быть направлены в хвосты последующей операции.

### ВЫВОДЫ

Исследования показали, что применение разрядно-импульсной обработки позволяет направленно изменять флотационные свойства, регулируя фазовый состав на поверхности разделяемых минералов. Указанный метод способствует большему селективному раскрытию минеральных сростков по границам спайности, очистке поверхности кварца от гидрофобных пленок молибденита и может привести к усовершенствованию технологических схем обогащения полиметаллических руд.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Абрамов А. А., Леонов С. Б.** Обогащение руд цветных металлов. — М.: Недра, 1991. — 407 с.
2. **Шепелев И. И., Твердохлебов В. П., Мечев В. В., Бычинский В. А.** Физико-химические исследования процесса сульфидирования окисленных медных руд с применением электровзрывной активации минеральной пульпы // Цв. металлы. — 2001. — № 8. — С. 17–22.
3. **Коростовенко В. В., Ворошилова М. В., Степанов А. Г., Гронь В. А., Галайко А. В.** Исследование возможности применения разрядно-импульсного метода в технологиях очистки промышленных стоков обогатительного производства // Фундаментальные исследования. — 2013. — № 4. — С. 39–43.
4. **Стрекалова Т. А., Коростовенко В. В.** Разрядно-импульсная интенсификация рудоподготовки к выщелачиванию высокоценных материалов из труднообогатимого сырья // ФТПРПИ. — 2010. — № 2. — С. 117–124.
5. **Курец В. И., Усов А. Ф., Цукерман В. А.** Электроимпульсная дезинтеграция: учеб. пособие. — Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2002. — 324 с.
6. **Алгебраистова Н. К., Маркова С. А., Филенкова Н. В., Свиридов Л. И., Лабутина А. А., Гроо Е. А., Смолькова А. В.** Особенности вещественного состава и технологические особенности обогащения бокситов Тиманского месторождения // ГИАБ. — 2009. — № 6. — С. 205–210.
7. **Коростовенко В. В., Коростовенко Л. П., Стрекалова Т. А., Стрекалова В. А.** Избирательное раскрытие и структурно-химические изменения минералов при импульсном воздействии // Междунар. журн. экспер. образования. — 2013. — № 4-2. — С. 73–76.
8. **Вовк И. Т., Друмирецкий В. Б., Кривицкий Е. В.** Управление электрогидроимпульсными процессами. — Киев: Наук. думка, 1984. — 188 с.

*Поступила в редакцию 8/XII 2016*