

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.73 + 544.03 + 544.5

**ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА****В. А. Чантурия, И. Ж. Бунин, М. В. Рязанцева***Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН,
E-mail: ryzanceva@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020 г. Москва, Россия*

Представлены результаты комплексных исследований механизма влияния неравновесной низкотемпературной плазмы диэлектрического барьерного разряда в воздухе при нормальных условиях и давлении на кислотно-основные, сорбционные и флотационные свойства природных сульфидов железа (пирита и арсенопирита) с целью установления связи между параметрами плазмохимической обработки, физико-химическими и технологическими свойствами сульфидных минералов. Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов Гаммета установлено, что в результате плазменной обработки происходит усиление акцепторных и снижение электронодонорных свойств поверхности пирита, а также уменьшение акцепторной способности арсенопирита. Отмечен рост сорбционной способности пирита по отношению к электронодонорному бутиловому ксантогенату и, как следствие, повышение флотационной активности минерала. В случае арсенопирита наблюдалось снижение сорбционной и флотационной активности. Показано, что предварительная обработка минеральных проб продуктами низкотемпературной плазмы вызывала снижение выхода мышьяка в пенный продукт флотации на 10–11 % при уменьшении содержания мышьяка в концентрате на 0.71–0.78 %.

Пирит, арсенопирит, низкотемпературная плазма, диэлектрический барьерный разряд, поверхность, кислотно-основные свойства, сорбция, флотация

DOI: 10.15372/FTPRI20230412

В природе два основных минерала серы и железа — арсенопирит и пирит — довольно часто встречаются вместе, и в процессах переработки золотосодержащих пиритно-арсенопиритных руд и концентратов разделение этих двух сульфидов, ассоциирующих с включениями золота микронных размеров, крайне затруднено [1, 2]. Пирит и арсенопирит характеризуются сходством кристаллической и электронной структуры [2], способности к окислению поверхности, физико-химических и флотационных свойств.

Вследствие изменения структуры мировых запасов минерального сырья, включения в процессы переработки руд сложного вещественного состава с низким содержанием и тонкой вкрапленностью полезных компонентов проблема флотационного разделения арсенопирита

и пирита приобретает особенно важное значение. Один из перспективных подходов к решению данной проблемы — разработка новых реагентов и реагентных режимов флотации мышьяково-пиритных руд [1, 3–6].

В настоящее время в качестве альтернативы и в дополнение к традиционным процессам переработки минерального сырья интенсивно разрабатываются и внедряются в практику обогащения руд технологии импульсной энергетики [7–9]. В данной работе предпринята попытка повысить селективность разделения пирита и арсенопирита за счет применения в качестве подготовительной операции к процессу флотации сульфидов воздействия неравновесной низкотемпературной плазмы (НТП) диэлектрического барьерного разряда (ДБР) в воздухе при стандартных условиях (ИЮПАК, атмосферное давление).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования воздействия НТП–ДБР на структурно-чувствительные свойства поверхности сульфидных минералов проводились на образцах арсенопирита и пирита Дарасунского золоторудного месторождения (Забайкалье, Россия). Содержание сульфидов в пробах составляло 98–99 %, крупность минеральных частиц – 50 мкм. В качестве технологических проб использовался материал пирит-арсенопиритного флотационного концентрата ЗИФ № 2 месторождения Олимпиадинское: Au 105.0, Ag 1.32 г/т; Fe 22.8 масс. %, S 21.2; As 6.18, Sb 14.78, Ca 4.01, C 2.4 масс. %.

Периодический барьерный разряд в пределах межэлектродного промежутка плоской геометрии и длиной 5 мм инициировали высоковольтными импульсами с субнаносекундным фронтом ~300 нс, длительностью ~10 мкс, амплитудой напряжения $U_A \approx 20$ кВ; частота следования импульсов 15 кГц. В процессе воздействия НТП–ДБР в воздухе при стандартных условиях на измельченные минеральные пробы температура газа в рабочей зоне разрядной ячейки не превышала температуру диэлектрического барьера и в течение временного интервала обработки $t_{обр} = 10–50$ с оставалась порядка комнатной.

Особенности изменения структурных свойств и химического состояния атомов поверхности сульфидов в результате воздействия НТП–ДБР изучали методами ИК- и РФЭ-спектроскопии [10–13]. Для определения кислотно-основных свойств поверхности минералов использовался метод селективной адсорбции из водных растворов на твердом адсорбенте индикаторов Гаммета с заданными значениями констант протолитических равновесий pK_a [14–16]; применялся следующий набор индикаторов (в скобках указаны значения pK_a): динитроанилин (–4.1), о-нитроанилин (–0.29), *n*-нитроанилин (1.1), фуксин основной (2.1), бромфеноловый синий (4.1), метиловый красный (5.0), бромкрезоловый пурпурный (6.4), бромтимоловый синий (7.3), тимоловый синий (8.8), индигокармин (12.8). В [16] приведены характеристики использованных индикаторов (концентрации растворов индикаторов и значения длин волн, отвечающие максимуму поглощения каждого индикатора), а в [14–16] дано подробное описание методики количественного УФ-спектрофотометрического (Shimadzu UV-1700) определения концентрации (содержания) поверхностных центров адсорбции данной кислотной силы, эквивалентной количеству адсорбированного индикатора (красителя) $q(pK_a)$.

Сорбционная активность минералов по отношению к бутиловому ксантогенату калия (БКС) исследовалась методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. ИК-спектры регистрировались на ИК-фурье спектрометре Shimadzu IRAffinity-1S в режиме диффузного отражения (приставка Diffus IR, Pike Technologies) в диапазоне обратных длин волн от 4000 до 400 см^{-1} со спектральным разрешением 4 см^{-1} ; при регистрации каждого спектра выполнялось до 150 сканирований. Для приготовления стандартного образца порошковые образцы чистого минерала и бромида калия перемешивались в том же соотношении, что и для исследуемого образца.

Подготовка образцов к регистрации ИК-спектров проводилась в условиях приближенных к условиям процесса флотации, для чего минеральная проба крупностью – 50 мкм, помещенная в камеру флотомшины, перемешивалась в течение 1 мин в дистиллированной воде. Затем добавлением NaOH доводилась pH рабочей среды до заданного значения pH 10.0 и подавался раствор бутилового ксантогената калия, время контакта с которым составляло 3 мин; после этого твердая фаза отделялась от жидкой фильтрацией и высушивалась.

Для выполнения флотационных экспериментов использовалась лабораторная флотационная машина с объемом камеры 20 см³, время контакта с регентами 1 мин, время съема пенного продукта 1.5 мин. Кислотность среды регулировалась посредством водного раствора едкого натра (pH 10.0). Погрешность эксперимента не превышала 3 %.

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

В [10–13] с использованием методов ИК- и РФЭ-спектроскопии вскрыты механизмы изменения химического состояния атомов поверхности, структурных, физико-химических и флотационных свойств сульфидных минералов при нетепловом воздействии мощных наносекундных электромагнитных импульсов (МЭМИ). Данный вид импульсных энергетических воздействий используется в качестве подготовительной операции перед обогащением с целью повышения эффективности разупрочнения геоматериалов, раскрытия минеральных сростков, контрастности флотационных свойств сульфидов. Образование различных устойчивых гидрофильных соединений и элементной серы на поверхности сульфидов в результате кратковременной ($t_{\text{обр}} = 10–30$ с) обработки МЭМИ, а также сохранность и стабильность наноразмерных новых фаз и измененных поверхностных свойств минералов способствуют повышению селективности флотационного разделения сульфидов с близкими физико-химическими свойствами.

В случае плазмохимической обработки пирита и арсенопирита использование указанных спектроскопических методов не позволило однозначно идентифицировать особенности состояния и установить закономерности изменения фазового состава поверхности минералов при варьировании времени воздействия НТП – ДБР в диапазоне $t_{\text{обр}} = 10–150$ с. По всей видимости, это обусловлено сильной неравновесностью низкотемпературной плазмы при атмосферном давлении, особенностями процессов плазмохимической модификации поверхности минералов физически и химически активными частицами, нестабильностью и низкой сохранностью в течение достаточно длительного времени физико-химических свойств (в том числе гидрофобности) минеральной поверхности.

Для установления механизма изменения функционального состава поверхности, сорбционных и флотационных свойств пирита и арсенопирита в результате плазменной обработки в условиях атмосферного давления использовался индикаторный метод Гаммета [17–19], основанный на селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями pK_{α} (для выбранного набора индикаторов $pK_{\alpha} = -4.1–12.8$) на соответствующих функциональных группах поверхности минеральных частиц (рис. 1).

Индикаторы с отрицательными значениями $pK_{\alpha} < 0$ сорбируются на основных центрах Льюиса на поверхности твердого тела, являющихся донорами пары электронов [14, 15] (рис. 1). Этот тип поверхностных активных центров содержит неподеленную электронную пару и способен к захвату протона при гидролитической диссоциации молекулы воды. В области значений $pK_{\alpha} = 0–7$ индикаторы селективно сорбируются на кислотных центрах Бренстеда — поверхностных OH-группах, способных отдавать протон (ион H⁺). При $pK_{\alpha} = 7–14$ сорбция индикаторов происходит преимущественно на основных центрах Бренстеда (поверхностных гид-

роксильных группах, способных к отдаче всего гидроксила), в области $pK_a \geq 14$ — на кислотных центрах Льюиса (акцепторы электронов), представляющих собой вакантный уровень атома (металла), способный акцептировать электронную пару молекулы воды-основания [15].



Рис. 1. Схема кислотно-основных центров частично гидратированной поверхности твердого тела

На рис. 2 в координатах $q(pK_a) = f(pK_a)$ приведены экспериментальные данные о влиянии продолжительности плазменной обработки на распределение (содержание) активных центров адсорбции на поверхности сульфидов. Анализ полученных результатов позволил установить следующие особенности изменения функционального состояния поверхности минералов в процессе действия продуктов плазмы диэлектрического барьерного разряда. Для измененной поверхности частиц пирита отмечено увеличение числа активных центров с $pK_a = 12.8$ и 8.8 в 1.5–1.8 раза (с 8.7 до 12.7 мкмоль/г и с 21.3 до 39.3 мкмоль/г). Вместе с этим число центров с $pK_a = -0.29$ и -4.4 снижалось в 1.3 (с 41.5 до 32.3 мкмоль/г) и 1.4 раза (с 36.9 до 29.2 мкмоль/г) соответственно. Для арсенопирита наблюдалось снижение числа активных центров с $pK_a = 12.8$ и 8.8 в 1.9–3.0 (с 12.2 до 6.2 мкмоль/г) и 1.4–1.6 (23.8 до 15.9 мкмоль/г) раза соответственно.

Согласно [15, 17, 20], поверхность твердого тела представляет собой совокупность центров Бренстеда и Льюиса кислотного и основного типа. Поэтому следует исследовать более тщательно кислотно-основную связь модифицированной поверхности частиц сульфидных минералов. Анализ экспериментальных данных показал, что плазменная обработка пирита усиливала акцепторные свойства поверхности минерала (на этот факт указывает рост центров с $pK_a = 12.8$ и 8.8) и снижала электронодонорные свойства поверхности (уменьшение числа центров с $pK_a = -0.29$ и -4.4). В то же время акцепторные свойства арсенопирита снижались, так как уменьшалось число центров с $pK_a = 12.8$ и 8.8 . Полученные результаты предопределили эффект повышения адсорбции анионных реагентов-собирателей (например, ксантогенатов) на поверхности частиц пирита и снижение сорбционной активности арсенопирита в результате предварительной плазмохимической обработки минералов в условиях диэлектрического барьерного разряда в воздухе.

На рис. 3 представлены результаты сорбционных экспериментов, подтверждающие данные об особенностях распределения кислотно-основных индикаторов на измененной поверхности сульфидов. Обработка образцов пирита в плазме ДБР при $t_{обр} = 10–60$ с вызывала повышение адсорбции БКС на поверхности частиц минерала. Исследование ИК-спектров минерала пока-

зало увеличение в 1.2–1.3 раза интегральной интенсивности полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям связи С–Н (2950 см^{-1}) углеводородного скелета реагента, и полос 1025, 1136, 1215, 1250 см^{-1} , относящихся к вибрациям связей функциональной группы собирателя (рис. 3б). Повышение продолжительности обработки до $t_{\text{обр}} = 80–120\text{ с}$ приводило к снижению сорбционной активности пирита.

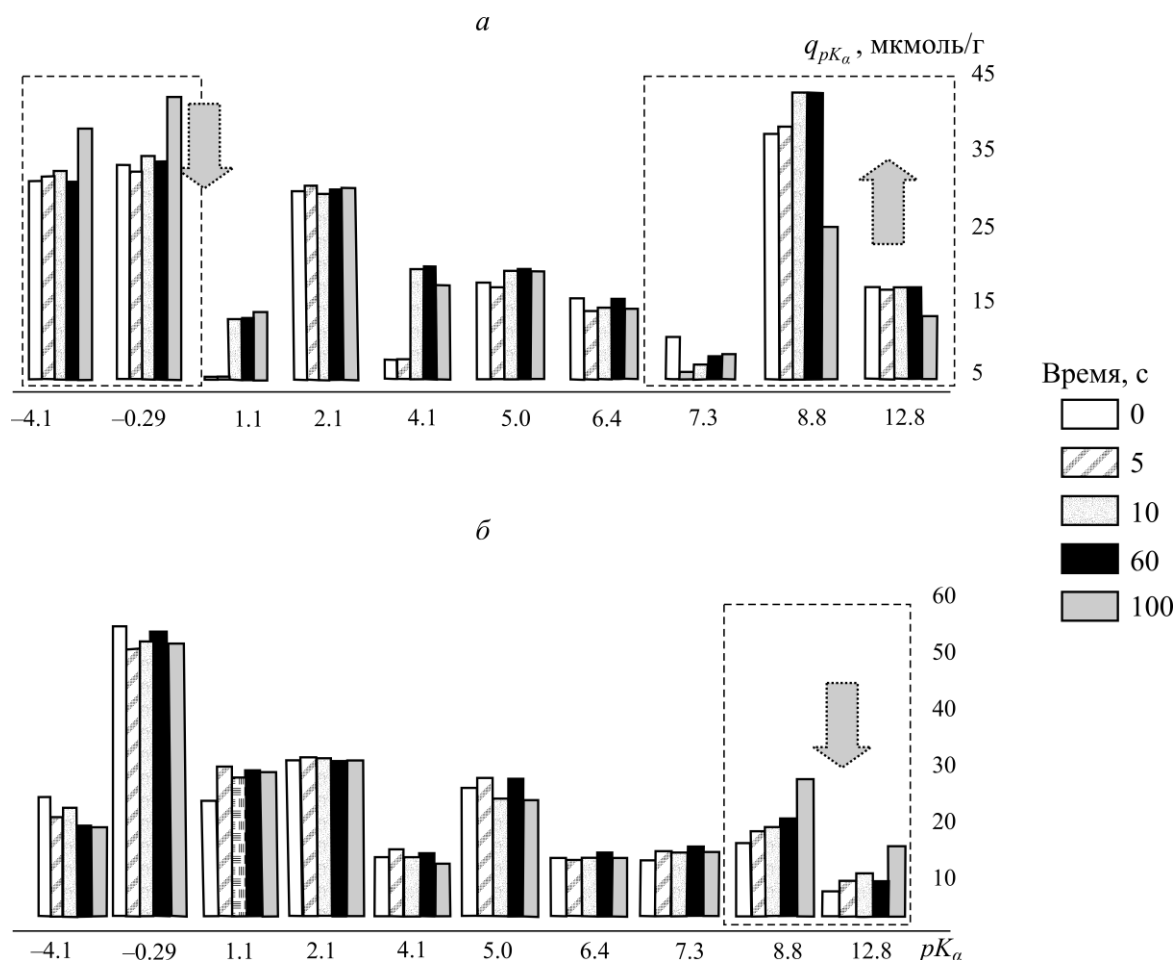


Рис. 2. Влияние времени плазменной обработки ($t_{\text{обр}} = 5–100\text{ с}$) на распределение активных центров адсорбции $q(pK_a) = f(pK_a)$ на поверхности пирита (а) и арсенопирита (б)

Для арсенопирита с увеличением $t_{\text{обр}} = 10–80\text{ с}$ происходило снижение сорбционной активности, о чем свидетельствует уменьшение в ~ 1.2 раза интенсивности полос, отвечающих поглощению функциональных групп реагента, адсорбированного на поверхности минерала (рис. 3а).

Полученные данные о влиянии воздействия ДБР на сорбцию БКС на поверхности минералов подтверждены результатами экспериментальных исследований флотационного разделения железосодержащих сульфидов (рис. 4). Применение предварительной кратковременной плазменной обработки минералов $t_{\text{обр}} = 30–40\text{ с}$ приводило к повышению селективности флотационного разделения пирита и арсенопирита. В условиях мономинеральной флотации максимальный прирост извлечения пирита составил $\sim 27\%$, а снижение извлечения арсенопирита — $10–12\%$. Разница значений извлечения минералов в пенный продукт составила $\Delta\epsilon = 18.9\%$ без обработки НТП – ДБР и $\sim 55\%$ — ДБР ($30–40\text{ с}$).

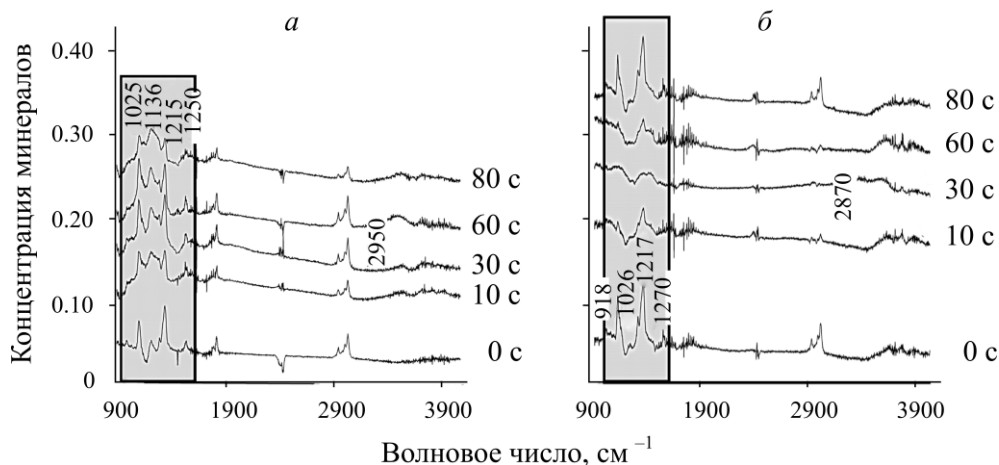


Рис. 3. ИК-спектры пирита (а) и арсенопирита (б) до и после воздействия ДБР

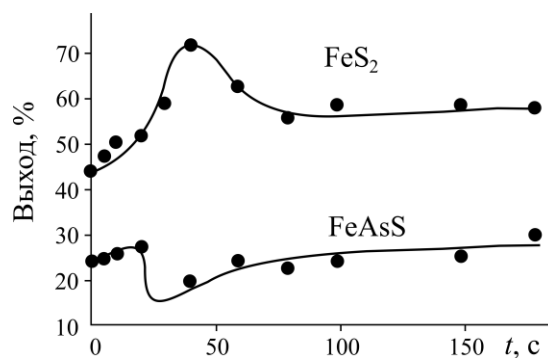


Рис. 4. Зависимость флотационной активности пирита и арсенопирита от времени воздействия НТП – ДБР

Эффективность применения диэлектрического барьерного разряда видна при обработке материала пирит-арсенопиритного флотационного концентрата. Анализ данных показал (таблица), что предварительная обработка концентрата НТП – ДБР ($t_{обр} = 30 - 40$ с) позволила снизить выход мышьяка в пенный продукт флотации на 10–11 % и уменьшить содержание As в концентрате на 0.71–0.78 %.

Влияние воздействия ДБР на показатели флотации пирит-арсенопиритного концентрата

Время плазменной обработки $t_{\text{обр}}$, с	Продукт	Масса		As	ε_{As} , %	
		г	γ , %	β , %	Концентрат	Хвосты
0	Концентрат	27.57	55.17	4.62	51.61	48.39
	Хвосты	22.40	44.83	5.33		
	Итого	49.97	100	4.93	100	
40	Концентрат	22.65	46.60	3.86	39.92	60.08
	Хвосты	25.95	53.40	5.07		
	Итого	48.60	100	4.51	100	
30	Концентрат	22.78	47.06	3.91	38.25	61.75
	Хвосты	25.63	52.94	5.61		
	Итого	48.41	100	4.81	100	

ВЫВОДЫ

Предложен механизм изменения кислотно-основных свойств поверхности пирита и арсенопирита в результате воздействия низкотемпературной плазмы диэлектрического барьерного разряда в воздухе при нормальных условиях, заключающийся в усилении акцепторных и снижении электронодонорных свойств поверхности пирита и снижении акцепторной способности арсенопирита, что определило повышение сорбционной и флотационной активности пирита и снижение арсенопирита.

Установлен рациональный режим предварительной кратковременной ($t_{\text{обр}} = 30 - 40$ с) плазменной обработки железосодержащих сульфидных минералов, при котором происходит существенное повышение эффективности разделения пирита и арсенопирита при мономинеральной флотации: прирост извлечения пирита составил 27 % при снижении выхода арсенопирита на 10–12 %. В результате НТП–ДБР обработки пирит-арсенопиритного флотационного концентрата (Олимпиадинское месторождение) отмечалось снижение извлечения мышьяка в пенный продукт флотации на 10–11 % при уменьшении содержания мышьяка на 0.71–0.78 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плаксин И. Н., Мясникова Г. А., Околович А. М. Флотационное обогащение мышьяков-пиритных руд — М.: Изд-во АН СССР, 1956. — 110 с.
2. Li Y., He Q., Chen J., and Zhao C. Electronic and chemical structures of pyrite and arsenopyrite. — Mineralogical Magazine, 2015, Vol. 79, No. 7. — P. 1779–1789.
3. Азим-заде М. Н., Черных С. И. Технология селекции арсенопирита и пирита флотацией // Цв. металлы. — 1997. — № 6 — С. 8–10.
4. Matis K. A., Kydros K. A., and Gallios G. P. Processing a bulk concentrate by flotation reagents, Miner. Eng., 1992, No. 5. — P.331–342.
5. Abeindu A. M. and Almahdy A. M. Magnesia mixture as a regulator in the separation of pyrite from chalcopyrite and arsenopyrite, Int. J. Miner. Process., 1980, No. 6. — P. 285–302.
6. Tapley B. and Yan D. The selective flotation of pyrite from arsenopyrite, Miner. Eng., 2003, No. 16. — P. 1217–1220.
7. Месяц Г. А. Импульсная энергетика и электроника. — М.: Наука, 2004. — 704 с.
8. Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Самусев А. Л., Хабарова И. А. Теория и практика применения комбинированных физико-химических и энергетических воздействий на геоматериалы и водные суспензии // Горн. журн. — 2017. — № 11. — С. 77–83.
9. Huang W. and Chen Y. The application of high voltage pulses in the mineral processing industry — A review, Powder Technol., 2021, Vol. 393. — P. 116–130.
10. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Хабарова И. А. Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на фазовый состав поверхностных нанообразований, электрохимические, сорбционные и флотационные свойства халькопирита и сфалерита // ФТПРПИ. — 2012. — № 4. — С. 155–164.
11. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Хабарова И. А. Изучение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изменения состава и химического состояния атомов поверхности халькопирита и сфалерита до и после обработки наносекундными электромагнитными импульсами // ФТПРПИ. — 2013. — № 3. — С. 157–168.
12. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Хабарова И. А., Копорулина Е. В., Анашкина Н. Е. Активация поверхности и направленное изменение физико-химических и технологических свойств галенита при воздействии наносекундных электромагнитных импульсов // ФТПРПИ. — 2014. — № 3. — С. 154–169.

- 13. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Хабарова И. А.** О структурно-фазовых преобразованиях поверхности сульфидных минералов при воздействии наносекундных электромагнитных импульсов // Изв. РАН. Серия физическая. — 2013. — Т. 77. — № 9. — С. 1213–1217.
- 14. Нечипоренко А. П., Буренина Т. А., Кольцов С. И.** Индикаторный метод исследования поверхностной кислотности твердых веществ // Журн. общей химии. — 1985. — Т. 55. — № 9. — С. 1907–1912.
- 15. Нечипоренко А. П.** Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод: учеб. пособие. — М.: Лань, 2021. — 292 с.
- 16. Рязанцева М. В., Бунин И. Ж.** Модифицирование кислотно-основных свойств поверхности кальцита, флюорита и шеелита в процессе электромагнитной импульсной обработки // ФТПРПИ. — 2015. — № 5. — С. 140–145.
- 17. Танабе К.** Твердые кислоты и основания. — М.: Мир, 1973. — 184 с.
- 18. Sychov M. M., Nakanishi Y., and Mjakin S.V.** Surface properties of ZnS and AC powder electroluminescent phosphors, J. SID, 2003, Vol.11. — P. 33–38.
- 19. Sychov M. M., Mjakin S. V., Nakanishi Y., Korsakov V. G., Vasiljeva I. V., Bakhmetjev V. V., and Solovjeva O. V., Komarov E. V.** Study of active surface centers in electroluminescent ZnS: Cu,Cl phosphors, Appl. Surf. Sci., 2005, Vol. 24. — P. 4461–4464.
- 20. Моррисон С.** Химическая физика поверхности твердого тела. — М.: Мир, 1980. — 488 с.

Поступила в редакцию 25/V 2023

После доработки 15/VI 2023

Принята к публикации 30/VI 2023