

УДК 622.79:669.2/.8

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КОМБИНИРОВАННЫХ СХЕМАХ ОСНОВНОГО ОБОГАЩЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

Коростовенко В.В., Стрекалова Т.А., Коростовенко Л.П., Капличенко Н.М.

*ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Институт цветных металлов
и материаловедения, Красноярск, e-mail: root@gold.sfu-kras.ru*

На основании анализа литературного материала и данных собственных исследований изучено влияние удельной энергии обработки проб на изменение электропроводности воды, концентрацию растворенных кислорода, азота и водородный показатель. Экспериментально подтверждено, что разрядноимпульсная обработка приводит к увеличению удельной электропроводности воды, а также к увеличению концентрации растворенного кислорода и азота. Отмечено, что импульсный электрический разряд в жидкости является «химически чистым», поскольку единственным загрязнителем технологической среды оказывается материал электродов. Предложено использовать эрозионный унос материала электродов для целенаправленного изменения ионного состава жидкой фазы технологической среды. Химический анализ обработанной дистиллированной воды и оценка содержания металла в воде показали, что эрозионный унос материала стальных электродов вызывает появление в воде оксидов и гидроксидов железа. В связи с тем, что разрядноимпульсное воздействие интенсифицирует окислительные процессы, было выдвинуто предположение, что при определенных энергиях обработки раствора ксантогената происходит его частичное окисление с образованием диксантогенида. Удельную энергию обработки раствора собирателя изменяли от 7,4 до 55 кДж/дм³. Установлено, что разрядноимпульсная обработка раствора ксантогената (электроды – стальные) приводит к увеличению содержания железа в растворе, что способствует образованию диксантогенида. Изучение влияния разрядноимпульсной обработки раствора ксантогената на гидратируемость минеральной поверхности выполнено на примере шлифов свинцовых и цинковых минералов. Исследования показали, что независимо от характера поверхности шлифов краевой угол растет с увеличением удельной энергии разрядноимпульсной обработки, а это подтверждает переход части ксантогената в окислительную форму. Установлено, что при электрофизических воздействиях улучшается селективная адсорбция молекул собирателя на минеральной поверхности. Эффективность разрядноимпульсной активации реагентов доказана флотационными опытами.

Ключевые слова: разрядноимпульсная обработка, сульфидная руда, окислительные процессы, электропроводность, энергия разряда, флотация

THE MAIN SULPHIDE ORE BENEFICIATION WITH HYBRIDS ELECTROPHYSICAL METHODS

Korostovenko V.V., Strekalova T.A., Korostovenko L.P., Kaplichenko N.M.

*Siberian Federal University, School of Non-Ferrous Metals and Material Science,
Krasnoyarsk, e-mail: root@gold.sfu-kras.ru*

Based on literature analyses and researches, we have explored samples handling specific energy influence with electrical water conductivity changing, dissolved oxygen and nitrogen rations and hydrogen value. Experimentally approved, discharge impulse processing leads to specific electrical water conductivity; dissolve oxygen and nitrogen ratio increase. It's mentioned, in a liquid phase, electrical discharge impulse is a «chemically clear», as electrode material is a singular pollutant of process environment. We have suggested using electrode material erosive carry-over to purposefully liquid phase ion-composition change in a process environment. Processed distilled water chemical analyses and metal ratio in water evaluation show that steel electrode erosive carry-over is a cause of oxides occurrence and iron hydroxide in water. Due to the fact discharge impulse intensify oxidizing process; we made an assumption about xanthate solution partly oxidizing with dioxanthogenyd formation under processing with definitely energies. Specific processing energy of the collector solution was changed from 7.4 to 55 kJ/dm³. It's defined, xanthate solution discharge impulse processing (steel electrode) leads to increase ferrum ratio in the solution, that result is dioxanthogenyd formation. We have observed xanthate solution discharge impulse processing influence with hydratability mineral surface as an example plumbum and zinc mineral thin section. Under the researches, independently of thin section surface contact angel rises with specific energy increase that approves transit a part of xanthate to oxidating form. It is established selective molecule collector adsorption becomes better on the mineral surface with electrophysical influence. Reactive chemical activation discharge impulse efficiency is approved with flotation's tests.

Keywords: discharge-impulse processing, sulphide ore, oxidation processes, electrical conductivity, discharge energy, flotation

В первичной переработке сырья минералы в подавляющем большинстве обогащаются флотационными методами, т.е. разделяются в воде, от физико-химических свойств, ионного и газового состава которой во многом зависит ход этого процесса. Ионный состав жидкой фазы

в классических технологиях регулируется с помощью химических реагентов, выполняющих в каждом случае конкретную задачу: изменение основности среды, снижение содержания солей жесткости, смещение окислительно-восстановительного потенциала и др.

Но все известные способы повышения эффективности процесса флотации не всегда позволяют добиться желаемого раскрытия минералов и обеспечить необходимую степень извлечения ценных компонентов. Одним из перспективных направлений в этой области является применение электрофизических методов и, в частности, разрядноимпульсной обработки минеральной пульпы [1].

Процессы, происходящие в электродной системе, прежде всего термохимические, обусловленные практически мгновенным разогревом вещества в межэлектродном промежутке, и эрозия электродов, имеющие место при импульсном электроразряде в жидкости, могут играть значительную роль в смещении химического равновесия в среде и управлении составом и свойствами жидкой фазы.

Материалы и методы исследования

Важнейшей характеристикой, определяющей формирование канала разряда сквозной проводимости в воде является ее электропроводность. На изменение этого параметра могут повлиять структурные изменения, появление ионов-носителей зарядов, наличие мелкодисперсной фазы, представленной микрочастицами материала электродов в результате эрозии и минеральными частицами твердой фазы пульпы.

Доказано [2], что при разрядноимпульсной обработке высокой удельной энергией величины напряжения и емкости накопительной энергии слабо влияют на изменение

удельного сопротивления воды, а влияние удельной энергии является значительным.

В наших условиях пробой дистиллированной воды заполнялся реактор объемом 2 дм³ с противостоящими электродами. Реактор и электроды изготовлялись из стали Х18Н9Т. Обработанную пробу оценивали на электропроводность воды, концентрацию растворенных кислорода, азота (рис. 1), водородный показатель (рис. 2). Такие же опыты проводились для технической воды, водных растворов реагентов (KCl, Na₂S).

Результаты исследования и их обсуждение

Как показали исследования, с ростом удельной энергии обработки существенно увеличивается удельная электропроводность воды, однако при удельных энергиях 12 кДж/дм³ и более процесс стабилизируется вследствие насыщения системы (рис. 1). Наблюдения в течение 20 суток показали, что достигнутая величина удельной электропроводности сохраняется не менее 6 часов, а затем снижается примерно на 40%.

Проба межэлектродного промежутка в жидкости становится причиной пиролиза и образования парогазовой полости, при этом происходит частичная диссоциация воды с выделением газов, растворяющихся в воде с образованием новых структур. Поскольку ранее доказано [3], что без разрушения водородных связей в структуре воды могут помещаться только атомы водорода и гелия, следует ожидать деформацию каркаса структуры воды при растворении в ней кислорода.

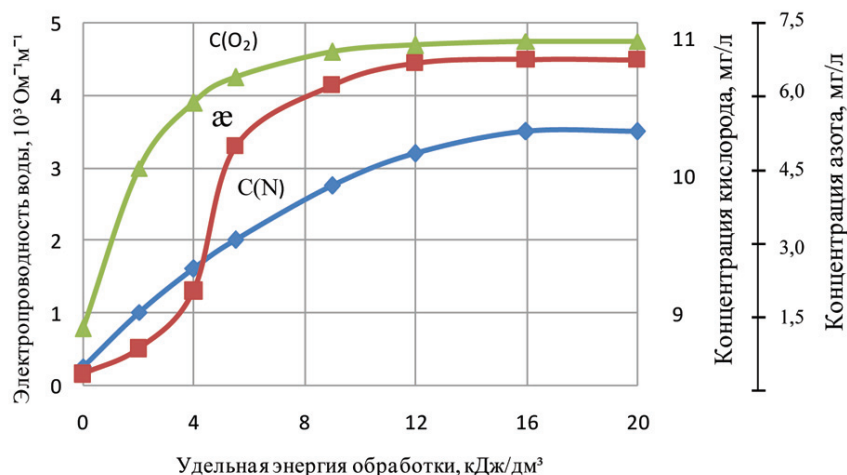


Рис. 1. Влияние удельной энергии обработки на изменение электропроводности воды и концентрацию растворенных кислорода и азота

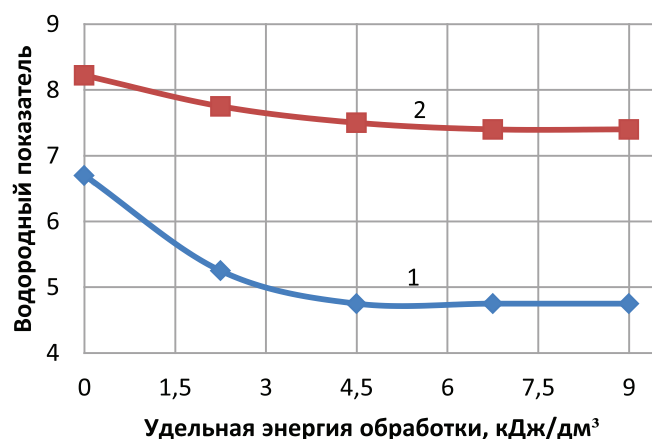


Рис. 2. Влияние удельной энергии обработки на изменение pH воды:
1 – дистиллированной; 2 – технической

В наших исследованиях выявлено увеличение концентрации растворенного кислорода примерно на 23 % (отн), причем рост ее наблюдается даже при малых удельных энергиях обработки (рис. 1). С ростом концентрации растворенного кислорода окислительно-восстановительный потенциал смещается в положительную сторону (от +220 до +285 мВ). Разрядноимпульсная обработка дистиллированной и технической воды снижает величину водородного показателя (с 6,7 до 4,75 и с 8,22 до 7,4 ед. соответственно), что показано на рис. 2.

Структурные изменения в воде при разрядноимпульсной ее обработке подтверждены методом ядерного магнитного резонанса. В спектрах ЯМР имеет место химсдвиг водорода на 2 Гц в сторону низких полей с появлением двух полос с высокой интенсивностью (рис. 3), что свидетельствует о появлении в воде продуктов рекомбинации активных радикалов. Измерение концентрации растворенного азота проводили по содержанию его в трех формах: NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- .

Исследования показали, что концентрация растворенного азота при обработке воды энергиями от 5 до 20 кДж/дм³ возрастает от 0,16 до 5,5 мг/л (рис. 1).

Исследователи импульсного электрического разряда в жидкости отмечают, что энергетическое воздействие такого типа является «химически чистым», поскольку единственным загрязнителем технологической среды является материал электродов (в основном катода), разрушающийся ударными волнами с осаждением металлических частиц, с одной стороны, а также насыщающий технологическую среду ионами металлов, из которых изготовлены электроды,

под воздействием плазмы разряда, с другой стороны. В общепринятых разрядноимпульсных технологиях такое явление считается нежелательным, поскольку вызывает необходимость применения электродов из более эрозиястойких материалов.

Нами было предложено использовать эрозионный унос материала электродов для целенаправленного изменения ионного состава жидкой фазы технологической среды. В исходных исследованиях были приняты различные комбинации материалов, причем общая конструкция электродной системы и ее геометрические характеристики не менялись – тип «острие-острие», диаметр проводящей части электродов 12 мм, разрядный промежуток 6 мм. Энергия разряда изменялась от 5 до 10 кДж/дм³. Химический анализ проводился после каждого взрыва. Наконечники электродов исследовали на потерю массы. Для метода взрывающегося проводника использовался мостик из проволоки соответствующего материала с известной исходной массой.

Исследования показали, что количество переводимого в раствор металла прямо зависит от энергии разряда, причем потери массы катода в 18–20 раз превышают потерю массы анода. Количественные показатели прямо пропорционально связаны со свойствами материалов – нержавеющие стали являются более стойкими.

Химический анализ обработанной дистиллированной воды и оценка содержания металла в воде показали, что эрозионный унос материала стальных электродов вызывает появление в воде оксидов и гидроксидов железа. Фазовый состав нерастворимых веществ, присутствующих в воде после

РИО, подтверждает наличие гидратных $F_2O_3 \cdot nH_2O$ и $Fe(OH)_3$ и оксидных форм железа Fe_2O_3 и $Fe_2O_3 \cdot FeO$.

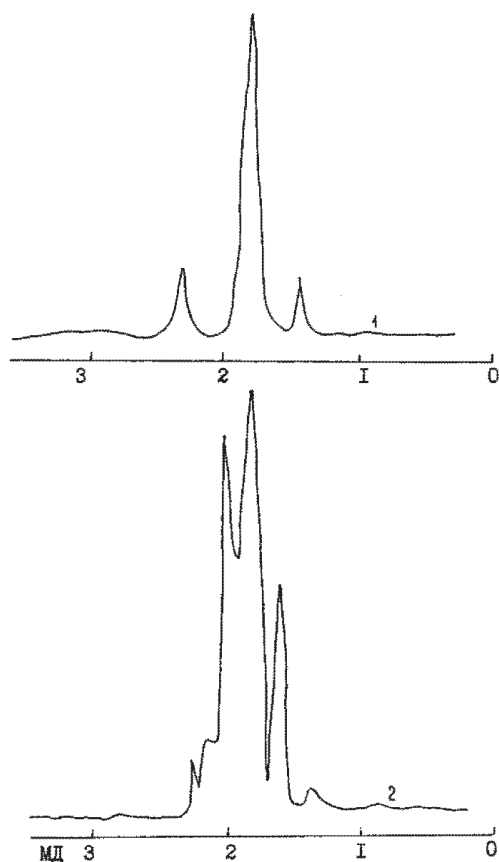


Рис. 3. ЯМР-спектры дистиллированной воды исходной (1) и после разрядноимпульсной обработки (2)

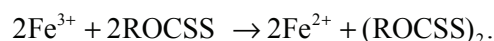
В качестве одной из ступеней кондиционирования пульп следует рассматривать управление технологическими свойствами реагентов непосредственно перед подачей их в технологический процесс.

В связи с тем, что разрядноимпульсное воздействие интенсифицирует окислительные процессы, нами было выдвинуто предположение, что при определенных энергиях обработки раствора ксантогената происходит его частичное окисление с образованием диксантогената.

Известно, что для успешной флотации необходимо присутствие на минеральной поверхности химически и физически закрепившегося собирателя. При одновременной сорбции ксантогената и диксантогената высокое извлечение минералов обеспечивается плотностью 0,3–0,4 условного монослоя, а для химически закрепив-

шегося ксантогената необходимая плотность сорбции доходит до двух условных монослоев. В связи с этим предварительное частичное окисление ксантогената в диксантогенит должно благоприятно влиять на его флотационное действие, что, в частности, подтверждено при электрохимической обработке [4].

Разрядноимпульсную обработку раствора собирателя проводили в реакторе объемом 200 мл из нержавеющей стали. Удельную энергию обработки изменяли в широком диапазоне от 7,4 до 55 кДж/дм³. Исследованиями установлено, что разрядноимпульсная обработка раствора ксантогената (электроды стальные) приводит к увеличению содержания железа в растворе, что способствует образованию диксантогенита, согласно уравнению



В работе [5] приведены доказательства того, что мерой окислительной или восстановительной способности является величина и знак окислительно-восстановительного потенциала раствора, определяющего валентное состояние ионов жидкой фазы. Увеличение концентрации ксантогената в системе приводит к дальнейшему сдвигу окислительно-восстановительного потенциала раствора в отрицательную сторону.

В наших исследованиях определялись значения окислительно-восстановительного потенциала растворов бутилового ксантогената калия различных концентраций до и после РИО. Результаты (рис. 4) свидетельствуют, что РИО смещает значения окислительно-восстановительного потенциала в положительную сторону независимо от концентрации ксантогената, что доказывает увеличение концентрации в растворе окисленной формы ксантогената – диксантогенита.

Как известно [6], равновесный краевой угол является физико-химической константой для соприкасающихся фаз и не зависит от их размера и взаимного расположения, действия сил гравитации и прочих факторов, не оказывающих влияние на значение свободных поверхностных энергий на границах раздела фаз. Чем меньше смачиваемость минеральной поверхности, тем больше степень гидрофобности и значение краевого угла, т.е. чем больше краевой угол θ_p , тем выше показатель флотуемости F , согласно уравнению, учитывающему усло-

вие равновесия сил [6] на границе раздела газообразной и жидкой фаз $\sigma_{гж}$:

$$F = \sigma_{гж} (1 - \cos\theta_p).$$

Изучение влияния разрядноимпульсной обработки раствора ксантогената на гидратируемость минеральной поверхности выполнено на примере шлифов свинцовых и цинковых минералов с помощью прибора Ребиндера. Количественные результаты экспериментов демонстрирует рис. 5. Исследования показали, что независимо от характера поверхности шлифов краевой угол растет с увеличением удельной энергии РИО, причем разница исходного и полученного после РИО углов составила 14° .

По данным Уорка и Сазерленда краевой угол для ксантогената и диксантогената на шлифах свинцовых минералов составляет соответственно $60 \pm 2^\circ$ и 80° . Следовательно, наши данные подтверждают переход ча-

сти ксантогената в окисленную форму при обработке раствора собирателя импульсными электроразрядами.

Эффективность флотации повышается при предварительной подготовке реагентов-модификаторов. Известна такая подготовка электрохимическим методом [7]. В наших исследованиях при разрядноимпульсной обработке с энергией разряда 10 кДж/дм^3 установлено повышение активности содового раствора, в котором существенно возрастает концентрация ионов $[\text{CO}_3]$ и снижается концентрация ионов $[\text{HCO}_3^-]$ при смещении водородного показателя на 1,2–2 единиц в щелочную сторону. С ростом концентрации ионов $[\text{CO}_3]$ улучшается селективная адсорбция молекул собирателя на минеральной поверхности, что способствует селективности минералов. Эффективность разрядноимпульсной активации реагентов доказана флотационными опытами.

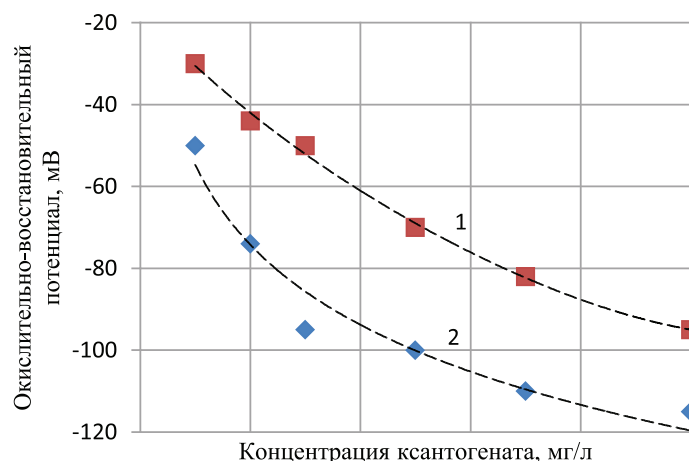


Рис. 4. Зависимость изменения окислительно-восстановительного потенциала от концентрации бутилового ксантогената калия: 1 – обработанный раствор; 2 – необработанный раствор

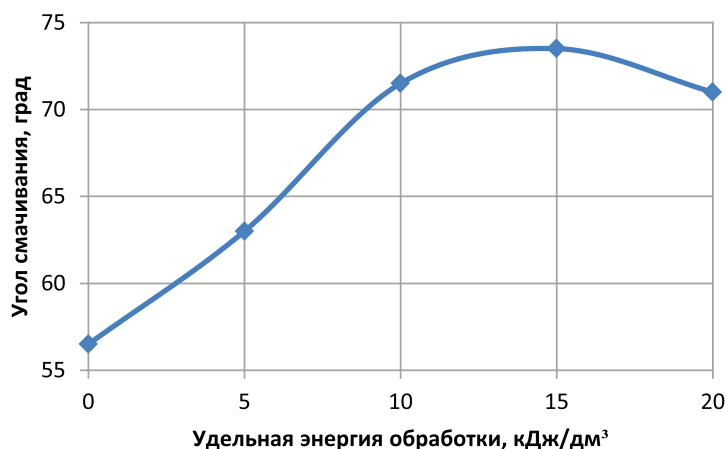


Рис. 5. Влияние разрядноимпульсной обработки раствора ксантогената на изменение равновесного угла на шлифе галенита

Заключение

Для повышения эффективности процесса флотации необходимо подготовить раствор реагента таким образом, чтобы его состав и состояние соответствовали оптимальному ходу технологического процесса. Проведенные исследования показывают, что разрядноимпульсная обработка целенаправленно подготавливает реагенты в зависимости от их функционального назначения. На основе выполненных исследований установлено, что при разрядноимпульсной обработке раствора ксантогената происходит его частичное окисление с образованием диксантогената. Кроме того, экспериментально подтверждено, что разрядноимпульсная обработка приводит к увеличению концентрации в растворе окисленной формы ксантогената-диксантогената. Установлено, что при электрофизических воздействиях улучшается селективная адсорбция молекул собирателя на минеральной поверхности.

Таким образом, обобщая приведенные исследования, можно заключить, что применение разрядноимпульсной обработки в качестве дополнительного элемента технологии позволит существенно интенсифицировать процессы подготовки проб к флотации.

Список литературы

1. Коростовенко В.В. Электрофизические методы в комбинированных технологиях переработки минерального сырья: монография / В.В. Коростовенко. – Красноярск: СФУ, 2008. – 214 с.
2. Малюшевский П.П. Основы разрядноимпульсной технологии / П.П. Малюшевский. – Киев: Наук. думка, 1983. – 272 с.
3. Леонов С.Б. Термодинамика окислительно-восстановительных процессов во флотационных системах / С.Б. Леонов, О.Н. Белокова. – Иркутск: Изд-во Иркутск. ун-та, 1982. – 278 с.

4. Чантурия В.А. Инновационные процессы в технологиях переработки минерального сырья сложного вещественного состава / В.А. Чантурия // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2009. – Т. 15, № 12. – С. 9–25.

5. Игнаткина В.А. Выбор селективных собирателей при флотации минералов, обладающих близкими флотационными свойствами / В.А. Игнаткина // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2011. – № 1. – С. 4–10.

6. Абрамов А.А. Собрание сочинений: Т.7: Флотация. Реагенты-Собиратели: учебное пособие / А.А. Абрамов. – М.: Изд-во «Горная книга», 2012. – 656 с.

7. Бочаров В.А. Влияние минерального состава сульфидов и их модификаций на выбор схемы и собирателей селективной флотации руд цветных металлов / В.А. Бочаров, В.А. Игнаткина, Д.А. Алексейчук // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2012. – № 4. – С. 3–11.

References

1. Korostovenko V.V. E'lektrofizicheskie metody' v kombinirovanny'x texnologiyax pererabotki mineral'nogo syr'ya: monografiya / V.V. Korostovenko. – Krasnoyarsk: SFU, 2008. – 214 p.

2. Malyshevskij P.P. Osnovy' razryadnoimpul'snoj texnologii / P.P. Malyshevskij. – Kiev: Nauk. dumka, 1983. – 272 p.

3. Leonov S.B. Termodinamika oksislitel'no-vosstanovitel'ny'x processov vo flotacionny'x sistemax / S.B. Leonov, O.N. Belokova. – Irkutsk: Izd-vo Irkutsk. un-ta, 1982. – 278 p.

4. Chanturiya V.A. Innovacionny'e processy' v texnologiyax pererabotki mineral'nogo syr'ya slozhnogo veshhestvennogo sostava / V.A. Chanturia // Gornyj informacionno-analiticheskij byulleten' (nauchno-texnicheskij zhurnal). – 2009. – T. 15, № 12. – P. 9–25.

5. Ignatkina V.A. Vy'bor selektivny'x sobiratelej pri flotacii mineralov, obladayushhix blizkimi flotacionny'mi svojstvami / V.A. Ignatkina // Izvestiya vuzov. Czvetnaya metallurgiya. – 2011. – № 1. – P. 4–10.

6. Abramov A.A. Sobranie sochinenij: T.7: Flotaciya. Reagenty'-Sobirатели: uchebnoe posobie / A.A. Abramov. – M.: Izd-vo «Gornaya kniga», 2012. – 656 p.

7. Bocharov V.A. Vliyanie mineral'nogo sostava sul'fidov i ix modifikacij na vy'bor sxemy' i sobiratelej selektivnoj flotacii rud czvetny'x metallov / V.A. Bocharov, V.A. Ignatkina, D.A. Aleksejchuk // Izvestiya vuzov. Czvetnaya metallurgiya. – 2012. – № 4. – P. 3–11.