

УДК 622.765:549.31

Прохоров Константин Валерьевич

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник,
Институт горного дела ДВО РАН,
680000, г. Хабаровск, ул. Тургенева, 51
e-mail: kostyan1986_ne@mail.ru

Полтарецкая Александра Евгеньевна

инженер,
Институт горного дела ДВО РАН

**ЭФФЕКТ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО
КОНТРОЛЯ ПРОЦЕССА ИСТИРАНИЯ
СУЛЬФИДСОДЕРЖАЩИХ РУД ПРИ
ПОДГОТОВКЕ ИХ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ****Аннотация:*

В настоящее время очевидно, что электрохимические процессы играют важную роль в управлении взаимодействием между собирателями и поверхностями сульфидных минералов. Однако применение контроля электрохимических параметров технологических процессов в горнодобывающей промышленности не очень распространено из-за практических проблем, связанных с условиями работы соответствующей аппаратуры и, главное, с отсутствием надежных методов интерпретации полученных данных измерения электрохимических параметров с позиций их влияния на технологические параметры. Сульфиды металлов обычно являются полупроводниками и в водной среде вызывают электрохимические реакции. Это явление играет важную роль в сульфидной флотации. Пирит как наиболее распространенный сульфидный минерал часто ассоциируется с ценными сульфидными минералами, углем и золотом. Очень важно изучить его электрохимическое поведение как в процессе флотации, так и на стадии подготовки пульпы. В этом обзоре основное внимание уделяется исследованию электрохимических процессов, протекающих на поверхности сульфидных минералов, во время истирания материала для флотации. Исследован механизм подготовки материала истиранием в планетарных мельницах различными истирающими материалами (агат, нержавеющая сталь). Различные факторы, такие как pH, процент твердого в пульпе, распределение частиц по размерам, время флотации, тип и концентрация реагентов и содержание кислорода, а также условия измельчения могут влиять на интенсивность этих электрохимических взаимодействий.

Было обнаружено, что умеренно восстановительные условия среды благоприятны для флотации пирита и халькопирита даже без какого-либо собирателя, в то время как окисляющие потенциалы приводят к депрессии. Предлагается провести дальнейшие исследования с использованием передовых методов химического анализа, чтобы понять электрохимические процессы во флотационной системе.

Ключевые слова: сульфиды, пирит, истирание, подготовка, флотация, ОВП, электрохимический потенциал

DOI: 10.25635/2313-1586.2019.02.115

Prokhorov Konstantin V.

Candidate of Engineering Sciences,
Senior Researcher,
Institute of Mining, FEB RAS,
Khabarovsk, 51 Turgeneva Str.,
e-mail: kostyan1986_ne@mail.ru

Poltaretskaya Aleksandra E.

Engineer,
Institute of Mining, FEB RAS

**EFFECT OF ELECTROCHEMICAL
CONTROL OF ABRASION PROCESS
OF SULPHIDE-CONTAINING ORES
AT PREPARING THEM FOR FLOTATION***Abstract:*

It is now evident that electrochemical processes play an important role in the management of interactions between collectors and surfaces of sulphide minerals. However, the application of control of electrochemical parameters of technological processes in the mining industry is not very common due to practical problems related to the working conditions of relevant equipment and, most importantly, to the lack of reliable methods of interpreting the obtained data of measurement of electrochemical parameters from the standpoint of their impact on technological parameters. Metal sulphides are usually semiconductors and cause electrochemical reactions in aquatic environments. This phenomenon plays an important role in sulphide flotation. Pyrite as the most common sulphide mineral is often associated with valuable sulphide minerals, such as coal and gold. It is very important to study its electrochemical behavior both during flotation and at the stage of preparation of the pulp. This review focuses on the study of electrochemical processes occurring on the surface of sulphide minerals during the abrasion of flotation material. The authors have investigated the mechanism of material preparation by abrasion in planetary mills by various abrasion materials (agate, stainless steel). Various factors such as pH, percentage of solid in pulp, particle size distribution, flotation time, type and concentration of reagents and oxygen content, as well as grinding conditions can influence on the intensity of these electrochemical interactions.

It was found that moderately reducing conditions of the medium are favorable for flotation of pyrite and halcopyrite even without any collector, while oxidizing potentials lead to depression. It is proposed to carry out further research using advanced chemical analysis techniques to understand the electrochemical processes in the flotation system.

Key words: sulphides, pyrite, abrasion, preparation, flotation, ORP, electrochemical potential

* Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Президиума ДВО РАН № 18-2-015

Введение

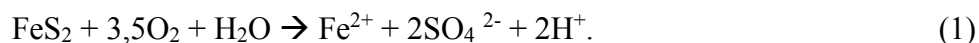
Спрос на базовые металлы постоянно растет из-за развития промышленности во всем мире; поэтому необходимо улучшить обработку сульфидных руд, являющихся источниками благородных металлов. Пирит (FeS_2), который является наиболее распространенным сульфидным минералом на Земле, является основной породой сульфидных руд. Присутствие пирита в концентрате ценных минералов приводит к снижению уровня и увеличению содержания серы и железа, что приводит к увеличению затрат на выплавку. Кроме того, если пирит будет содержать потенциально опасные элементы-примеси, такие как мышьяк, то в процессе плавки будет образовываться опасная пыль и пары. Пирит также встречается в угольных месторождениях. Основная задача переработки сульфидных руд и угля заключается в удалении содержания пирита. Однако иногда пирит может содержать значительные количества ценных металлов, таких как золото [1], и поэтому он может быть сконцентрирован для получения этих ценных металлов. Поскольку большинство сульфидов металлов являются полупроводниками [2, 3], в системе сульфидной минеральной флотации происходят различные электрохимические реакции. Обширные исследования показали, что существует сильная корреляция между флотационной активностью пирита и параметрами электрохимических реакций [4]. Известно, что электрохимические механизмы ответственны за различные явления, происходящие во флотационной системе, содержащей пирит, такие как изменения химии поверхности пирита из-за окисления, взаимодействие пирита с другими компонентами, адсорбция коллектора и осаждение металлов на поверхности. Важнейшим фактором, влияющим на электрохимические процессы, является электрохимический потенциал раздела минерал/раствор [5]. Это смешанный потенциал, в котором скорости анодных и катодных реакций, происходящих на поверхности минералов, в точности равны друг другу. Электрохимический потенциал контролирует образование не только поверхностных видов, ответственных за флотацию минерала (таких как полисульфиды, элементарная сера и ксантогенат), но и поверхностные виды, ответственные за его депрессию (например, оксид железа/гидроксид и сульфат).

Поскольку электрохимический потенциал известен как ключевой фактор процесса флотации пирита, настоящее исследование было проведено для обзора влияния электрохимических условий на химию пульпы, содержащей пирит, а также электрохимических процессов, происходящих в системе истирания при подготовке пульпы. Кроме того, были исследованы взаимодействия между пиритом и измельчающими средами с акцентом на электрохимические реакции в материале.

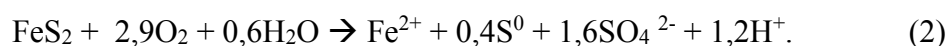
Теоретическая часть

Пирит окисляется в водных растворах в результате электрохимических процессов, протекающих на его поверхности. На скорость окисления влияют различные факторы, такие как pH раствора, электрохимический потенциал раствора, тип и концентрация окислителя, размер частиц, температура и скорость перемешивания [6].

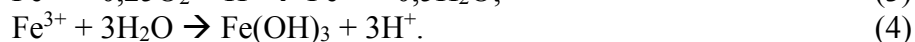
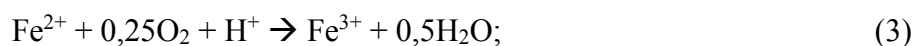
Если пирит полностью окислен, образуются ионы железа и сульфаты. Полное окисление пирита происходит в соответствии с реакцией



Экспериментальные наблюдения показывают, что окисление пирита не происходит полностью, а в дополнение к железу и сульфат-ионам в результате неполного окисления образуется также элементарная сера:



Железосодержащее железо, полученное с помощью реакций (1) и (2), подвергается реакциям (3) и (4) и образует гидроксид железа [70, 71]:



Образованный гидроксид железа может осаждаться в виде покрытия на поверхности пирита и ингибирует дальнейшее его окисление. Это явление происходит более высокими темпами при повышении рН раствора [7, 8].

Экспериментальная часть

Материал

В работе были использованы пробы меднопорфировых руд Малмыжского рудного поля со средним содержанием полезных компонентов: медь 0,3–0,6%, золото 0,1–0,5 г/т.

Данные руды относятся к средне- и высокосернистому типу и убогомышьяковистому и теллур-селеновому подтипам. Содержание As и Se в них низкое (1–2 % в сильно сульфидизированных пробах). Доминирующие среди рудных минералов сульфиды представлены пиритом и халькопиритом, наблюдающимся в виде «тонких» вкрапленников, крупнозернистых выделений, гнездовых обособлений, прожилков. Местами их дополняет борнит и реже арсенопирит.

Пирит встречается в количестве до 3 %, местами до 10 % объема экипород.

Халькопирит, основной минерал меди изученных руд, встречается в виде нескольких генераций. Нередко развит в сростаниях с пиритом и магнетитом [9, 10].

Образцы руды были подвергнуты дроблению до размера зерна -2 +0 мм. Хранили образцы в морозильной камере. Для испытаний навеску измельченной руды истирали на планетарной мельнице из нержавеющей стали и мельнице с агатовой истирающей средой.

Исследование электрохимического потенциала в процессе истирания

Испытания проводилось на образцах измельченной руды -2 мм на мельнице из нержавеющей стали и на агатовой мельнице. Эксперименты по истиранию проводили с навесками образцов 125 г, Т:Ж = 1,2:1. В процессе истирания была использована дистиллированная вода, а также католит, полученный в процессе электролиза водного раствора гидроксида натрия 0,1 моль/л в течение 10 мин. Параметры сред представлены в табл. 1.

Таблица 1

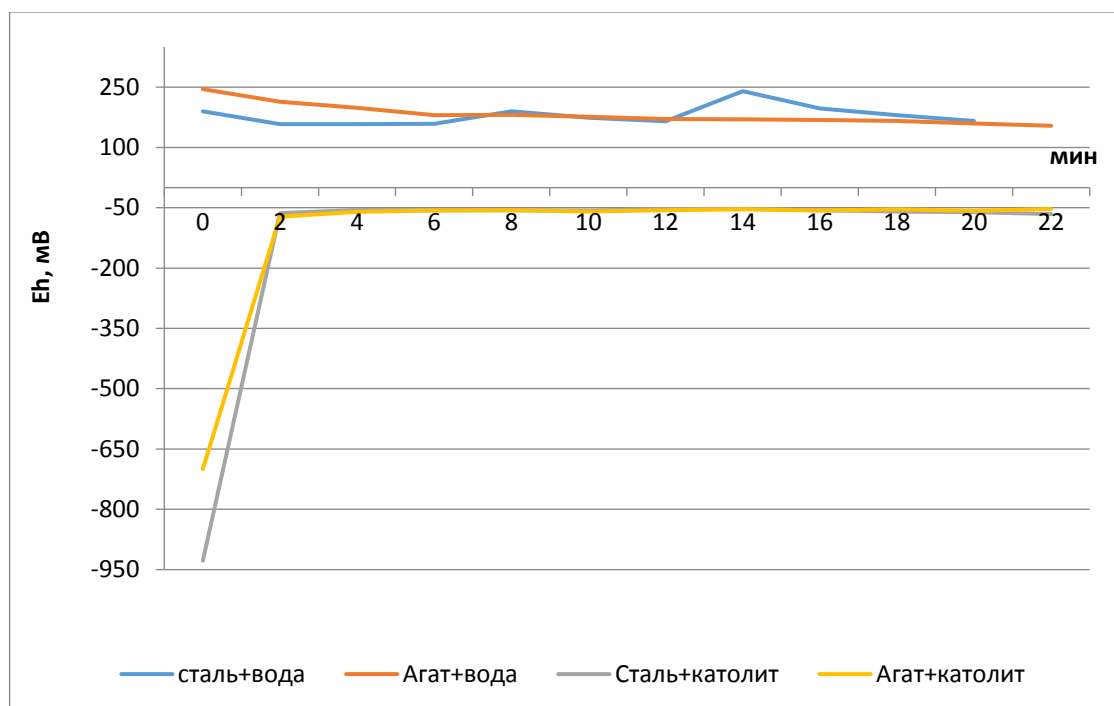
Электрохимические показатели среды

Среда	рН	Eh, мВ
Вода	8	+270
Католит	12,5	-930

Истирание выполнялось с контролем электрохимических показателей (рН, Eh) каждые 2 мин от очередного запуска мельницы. Мониторинг потенциалов проводился с использованием стандартного хлорсеребряного электрода и комбинированного редокс-электрода общего назначения (Pt). Электроды помещали в суспензию, на глубину электролитического ключа, но не касаясь мельницы и шаров.

Первая серия опытов проводилась на пульпе в мельнице без шаров для контроля изменения электрохимических показателей пульпы без истирания. Результаты динамики показателей приведены на рис. 1 (а, б).

а



б

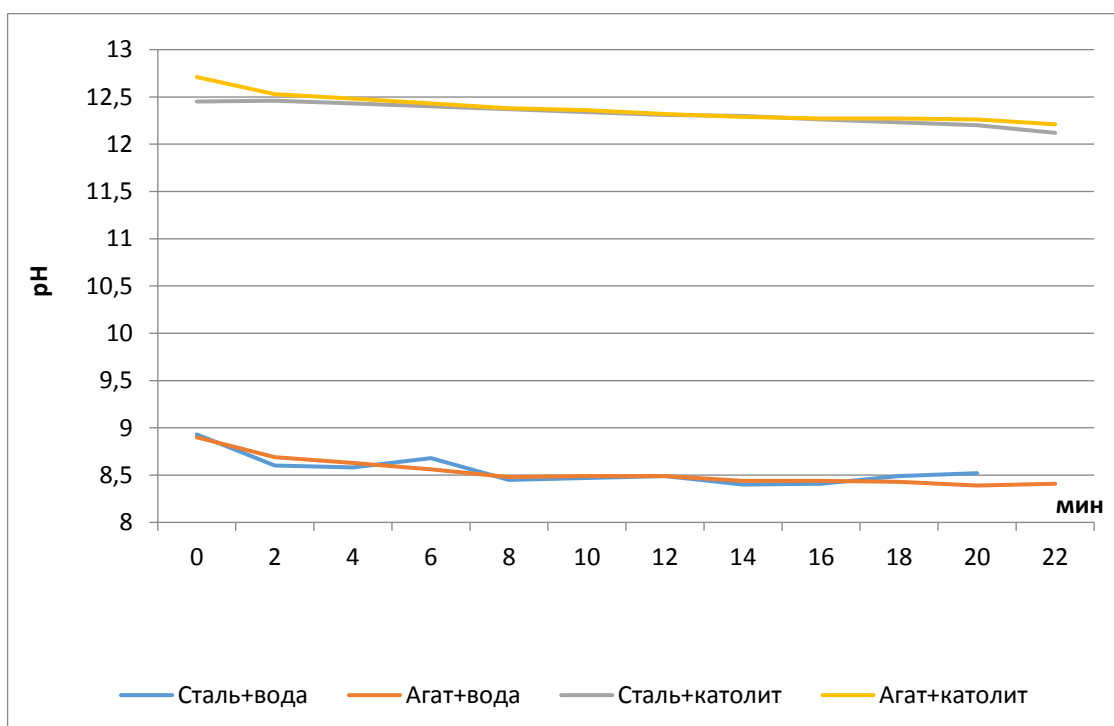
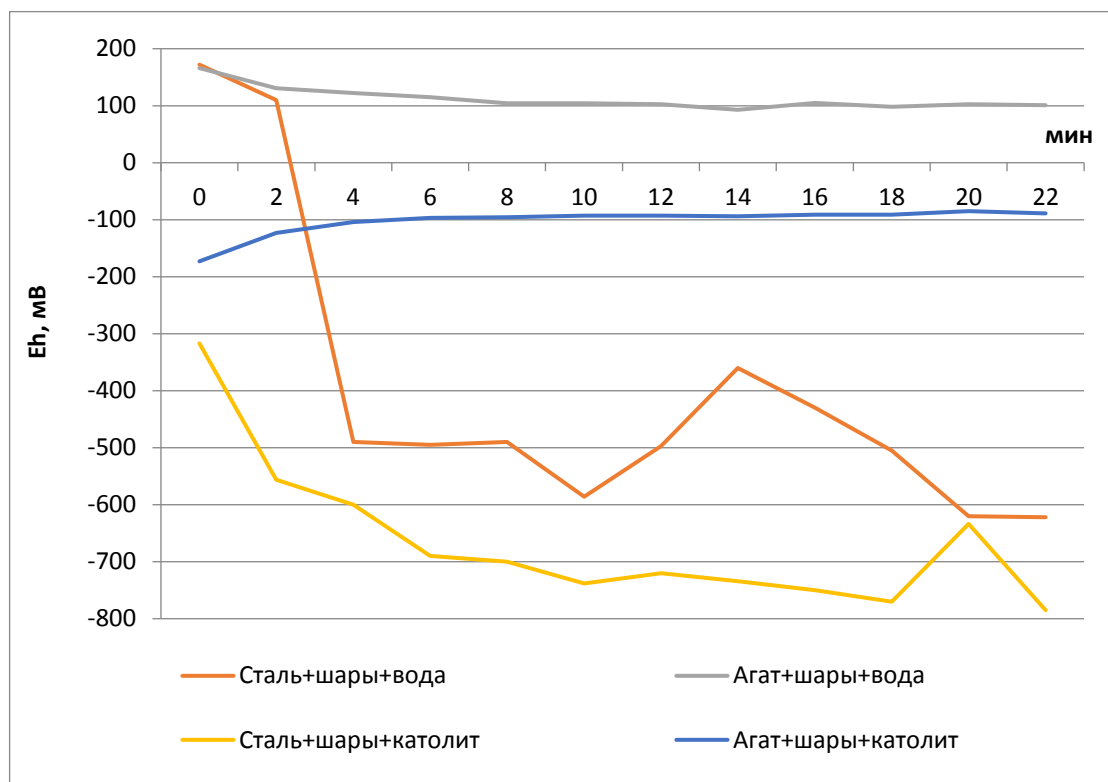


Рис. 1 – Динамика изменения показателей пульпы в различных средах мельницы без истирающих шаров: а – Eh; б – pH

Вторую серию опытов провели с добавлением истирающей среды (шаров) из нержавеющей стали и агата. Динамика показателей приведена на рис. 2 (а, б).

а



б

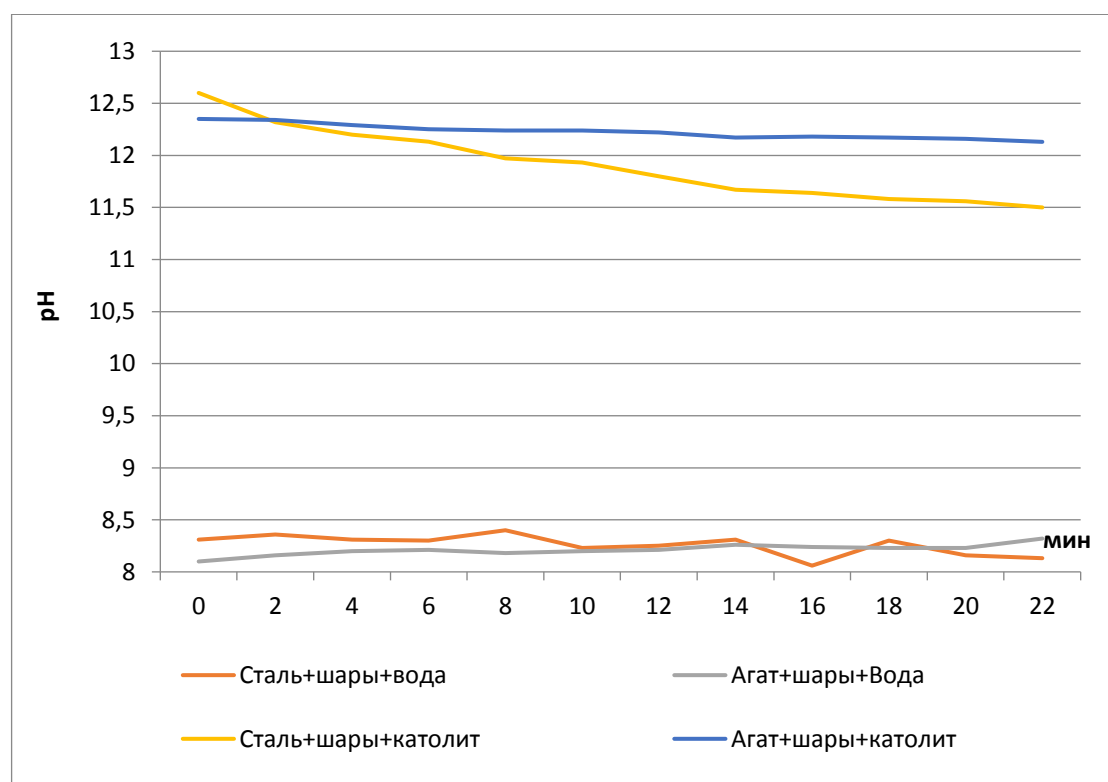


Рис. 2 – Динамика изменения показателей пульпы в различных средах мельницы с истирающей средой: а – Eh; б – pH

Результаты и обсуждение

Было отмечено, что в отсутствии истирающей среды (шаров) в среде дистиллированной воды с начальным Eh +200 мВ в среднем окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) пульпы в стальной мельнице незначительно понизился до +190 мВ и находился около этого значения. В агатовой мельнице происходило плавное снижение ОВП до +154 мВ.

В среде католита с начальным Eh -930 мВ ОВП пульпы как в стальной, так и в агатовой мельнице одинаково увеличился до -50 мВ, и весь процесс протекал в этом диапазоне.

В присутствии истирающей среды динамика ОВП значительно поменялась. При истирании в агатовой мельнице с дистиллированной водой Eh пульпы находилось в пределах +160-100 мВ, в среде католита – -170- (-89) мВ.

В мельнице из нержавеющей стали при использовании как воды, так и католита наблюдается значительное понижение Eh пульпы.

Среда истирания оказала значительное влияние на измеренные электродные потенциалы в пульпе. В мельнице из нержавеющей стали в процессе истирания происходит значительное уменьшение Eh, свидетельствующее о восстановительных условиях в пульпе.

Измельчающая среда из нержавеющей стали посредством гальванических взаимодействий и окислительно-восстановительных реакций ответственна за осаждение гидроксидов на сульфидных поверхностях вместе с очисткой и уменьшением электрохимического потенциала пульпы (Eh).

Согласно динамике Eh (см. рис. 2а) окислительные процессы в пульпе происходят, но в среде католита это происходит после 18 мин истирания, в среде дистиллированной воды на 10-й минуте истирания. Таким образом, среда католита может быть использована для истирания тонко вкрапленных сульфидных минералов без вероятности их окисления и депрессии в последующих флотационных процессах.

Использование католита в качестве среды для приготовления пульпы также способствовало самопроизвольному всплыванию сульфидов на поверхности пульпы, что свидетельствует о возможности первоначального этапа флотации без использования собирателя. Предлагается провести дальнейшие исследования с использованием физико-химического анализа, чтобы понять электрохимические процессы во флотационной системе и их влияние на выход полезных компонентов.

Литература

1. Секисов А.Г. Фотохимические и электрохимические процессы в геотехнологии: монография / А.Г. Секисов, А.Ю. Лавров, А.В. Рассказова; Забайкальский гос. ун-т. – Чита: ЗабГУ, 2019. – 306 с.
2. Экспериментальное обоснование механизма влияния энергетических воздействий на сульфидные минералы и состав жидкой фазы пульпы в процессе измельчения и флотации полиметаллических руд / Е.Л. Чантурия, Е.С. Журавлева, А.А. Пашенко, А.А. Тетерин // Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья (Плаксинские чтения - 2016): материалы международной конференции. – 2016. – С. 91 - 93.
3. Junhyun Choi, EunseongLee, Siyoung Q.Choi, SeungwooLee, YosepHan, HyunjungKim. Arsenic removal from contaminated soils for recycling via oil agglomerate flotation// Chemical Engineering Journal. – 2016. – Vol 285.– P. 207-217
4. S. Jacques, C.J. Greet, D. Bastin. Oxidative weathering of a copper sulphide ore and its influence on pulp chemistry and flotation//Minerals Engineering. – 2016. – № 99. – P. 52–59.

5. H. Guo, W.-T. Yen. Selective flotation of enargite from chalcopyrite by electrochemical control// Minerals Engineering. – 2005. – № 18. – P. 605. – 612.
6. Hossein Moslemi, Mahdi Gharabaghi. A review on electrochemical behavior of pyrite in the froth flotation process// Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2017. – Vol 47. – P. 1 - 18.
7. Механизм модифицирования структурно-фазовых, электрических, сорбционных и флотационных свойств танталита, колумбита, циркона и полевых шпатов в условиях кислотной и электрохимической обработки минеральных суспензий / Е.Л. Чантурия, М.В. Рязанцева, А.Л. Самусев, Е.В. Копорулина // Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья (Плаксинские чтения - 2016): материалы международной конференции. – 2016. – С. 80 - 85.
8. H. Moslemi, P. Shamsi, M. Alimohammady. Electrochemical properties of pyrite, pyrrotite, and steel: effects on grinding and flotation processes//Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. J. S. Afr. Inst. Min. Metall. Johannesburg. – 2012. – Vol. 112. – № 10. – P. 883 - 890.
9. Иванов В.В. Минералого-геохимические особенности рудной минерализации в метасамотитах золотомедного рудного поля Малмыж (Нижнее Приамурье) / В.В. Иванов, В.В. Кононов, Е.К. Игнатъев // Тектоника, глубинное строение и минералогия Востока Азии: VIII Косыгинские чтения: материалы Всероссийской конференции, 17 - 20 сентября 2013. - С. 258 – 261.
10. Прохоров К.В. Хлорид-гипохлоритное выщелачивание золота из окисленных руд Малмыжского месторождения / К.В. Прохоров, А.Е. Бурдонов // Горный журнал. – 2018. – № 10. – С. 62 - 66.