

УДК 622.765+533.9+544.5

Бунин Игорь Жанович

доктор технических наук,
ведущий научный сотрудник,
Институт проблем комплексного освоения недр
им. академика Н.В. Мельникова РАН,
111020 г. Москва, Крюковский тупик, 4
e-mail: bunin_i@mail.ru

Рязанцева Мария Владимировна

кандидат технических наук,
старший научный сотрудник,
Институт проблем комплексного освоения недр
им. академика Н.В. Мельникова РАН
e-mail: ryzanceva@mail.ru

**ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО
РАЗРЯДА ДЛЯ НАПРАВЛЕННОГО
РЕГУЛИРОВАНИЯ
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ И
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПРИРОДНЫХ СУЛЬФИДОВ ЖЕЛЕЗА***Аннотация:*

Работа отражает данные, полученные при изучении взаимосвязи параметров плазменной обработки, реализуемой в условиях диэлектрического барьерного разряда с кислотно-основными, физико-химическими (сорбционная способность по отношению к бутиловому ксантогенату калия) и технологическими свойствами (флотационная активность) природных сульфидов железа (пирита и арсенопирита). Установлено, что в результате НТП-обработки происходит усиление акцепторных, снижение электронодонорных свойств поверхности пирита, а также снижение акцепторной способности арсенопирита, что обуславливает рост сорбционной способности по отношению к электронодонорному гидрофобизирующему реагенту и, как следствие, флотационной активности пирита и снижение у арсенопирита.

Ключевые слова: пирит, арсенопирит, низкотемпературная плазма, флотация, диэлектрический барьерный разряд, кислотно-основные свойства поверхности.

DOI:

Bunin Igor Zh.

Doctor of Technical Sciences,
Leading Researcher,
N.V. Melnikov Institute of Problems
of Integrated Subsoil Development of RAS,
111020 Moscow, 4 Kryukovsky Str.,
e-mail: bunin_i@mail.ru

Ryazantseva Maria V.

Candidate of Technical Sciences,
Senior Researcher,
N.V. Melnikov Institute of Problems
of Integrated Subsoil Development, RAS
e-mail: ryzanceva@mail.ru

**ON THE APPLICATION
OF LOW TEMPERATURE DIELECTRIC
BARRIER DISCHARGE PLASMA
FOR DIRECTED VARIATION
OF ACID-BASE AND TECHNOLOGICAL
PROPERTIES OF NATURAL
IRON SULFIDES***Abstract:*

The paper discusses the data obtained during the study of the relationship between the dielectric barrier discharge plasma treatment parameters with the acid-base, physical and chemical (sorption ability with respect to potassium butyl xanthate) and technological properties (floatability) of natural iron sulfides (pyrite and arsenopyrite). The growth of the acceptor properties and the drop of the electron-donor properties of the pyrite surface was defined. At the same time, the decrease in the acceptor ability of arsenopyrite was identified. It causes an increase in the sorption ability towards electron-donor hydrophobizing reagent (butyl xanthate) in the pyrite case and therefore it results to the pyrite flotation activity improving. The arsenopyrite sorption activity dropped as result of surface negative charge rising, and it causes the loss of the floatability.

Key words: pyrite, arsenopyrite, low-temperature plasma, flotation, dielectric barrier discharge, acid-base surface properties.

Введение

Изменение структуры минерально-сырьевой базы, обусловленное истощением и выработкой богатых месторождений, характеризуется вовлечением в переработку минерального сырья, отличающегося сложным вещественным составом, низким содержанием и близостью технологических свойств выделяемых компонентов [1, 2]. В сложившейся ситуации перед исследователями стоит задача изыскания резервов для повышения эффективности действующих обогатительных процессов. При этом важнейшую роль играет совершенствование одного из основных процессов обогащения минерального сырья – флотации.

Применение концентрированных потоков энергии различной физической природы (электронные пучки, ионные пучки, лазерное излучение, плазменные струи и дуги, электродуговые, микродуговые и электроимпульсные воздействия) с целью интенсификации процессов переработки минерального сырья представляется одним из весьма перспективных направлений [3, 4].

Цель данной работы заключалась в изучении влияния плазменной обработки (НТП), реализуемой в условиях диэлектрического барьерного разряда (ДБР) на структурно-функциональное состояние поверхности пирита и арсенопирита, а также в выявлении взаимосвязи параметров ДБР-обработки с физико-химическими и технологическими свойствами сульфидов.

Материалы и методы исследования

Исследования проведены на мономинеральных (98 – 99 %) фракциях пирита и арсенопирита (Дарасун, Красноярский край), а также пирит-арсенопиритном концентрате месторождения «Олимпиадинское» (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав флотационного концентрата ЗИФ № 2 месторождения «Олимпиадинское»

Химические элементы							
Au	Ag	As	Sb	S	Fe	Ca	C
г/т		%					
105,0	1,32	6,18	14,78	21,2	22,8	4,01	2,4

Условия обработки ДБР: напряжение на электродах в ячейке генератора барьерного разряда (DBD) – 20 кВ, длительность импульса – 8 мкс, длительность переднего фронта импульса ~300 нс, частота повторения импульсов – 16 кГц; длина межэлектродного промежутка ~5 мм. В условиях воздействия низкотемпературной неравновесной плазмы (НТП) диэлектрического барьерного разряда (DBD) в воздухе температура газа в рабочей зоне разрядной ячейки не превышала температуру диэлектрического барьера и оставалась порядка комнатной температуры в течение $t_{\text{treat.}}=10 - 150$ с.

При выявлении основных закономерностей изменения структурно-химических свойств поверхности пирита и арсенопирита в условиях воздействия ДБР использовались ИК- и РФЭ-спектроскопии [5 – 8], а также метод адсорбции кислотно-основных индикаторов Гаммета [9 – 11]. Сорбционная активность минералов по отношению к бутадилену ксантогенату калия исследовалась при помощи ИК-спектроскопии, кроме этого, проведены флотационные эксперименты.

Результаты исследования и их обсуждение

Использование спектроскопических методик, традиционно используемых исследователями (ИК- и РФЭ-спектроскопии) с целью выявления структурно-химического состояния поверхности сульфидов, в данном случае не позволило идентифицировать особенности состояния и закономерности изменения фазового состава поверхности при варьировании параметров (время обработки) НТП.

В этой связи для выявления таковых был использован метод адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями кислотности (рКа), которые селективно адсорбируются на поверхностных функциональных группах с соответствующими значениями рКа [12 – 14] (рис.1). В соответствии с [12] индикаторы с наиболее низкими (как правило, отрицательными) значениями рКа селективно адсорбируются на активных центрах основного льюисовского типа (содержащих неподеленную пару электронов и способных к диссоциативной адсорбции молекул воды с отщеплением

протона). Далее по мере роста значений рКа индикаторов их селективная адсорбция происходит на бренстедовских кислотных (рКа = 0 – 7, поверхностные группы ОН, с тенденцией к отщеплению протона), бренстедовских основных (рКа = 7 – 14, поверхностные группы ОН с тенденцией к отщеплению гидроксил-иона) и на льюисовских кислотных центрах (рКа > 14, атомы со свободной орбиталью, способные к диссоциативной адсорбции воды с отщеплением и захватом гидроксила).

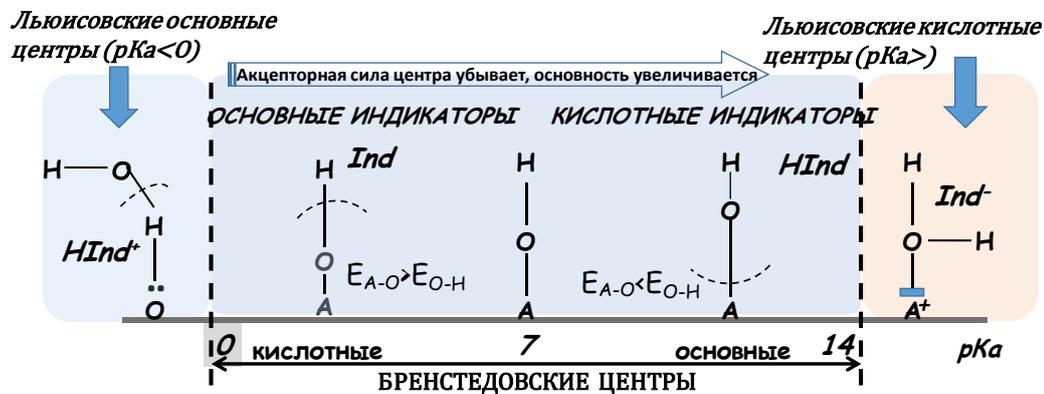


Рис. 1. Схема кислотно-основных центров частично гидратированного твердого тела

Содержание соответствующих центров адсорбции определяли по изменению оптической плотности растворов индикаторов, при длинах волн, соответствующих максимуму поглощения, с использованием спектрофотометра UV – 1700 (Shimadzu). Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2.

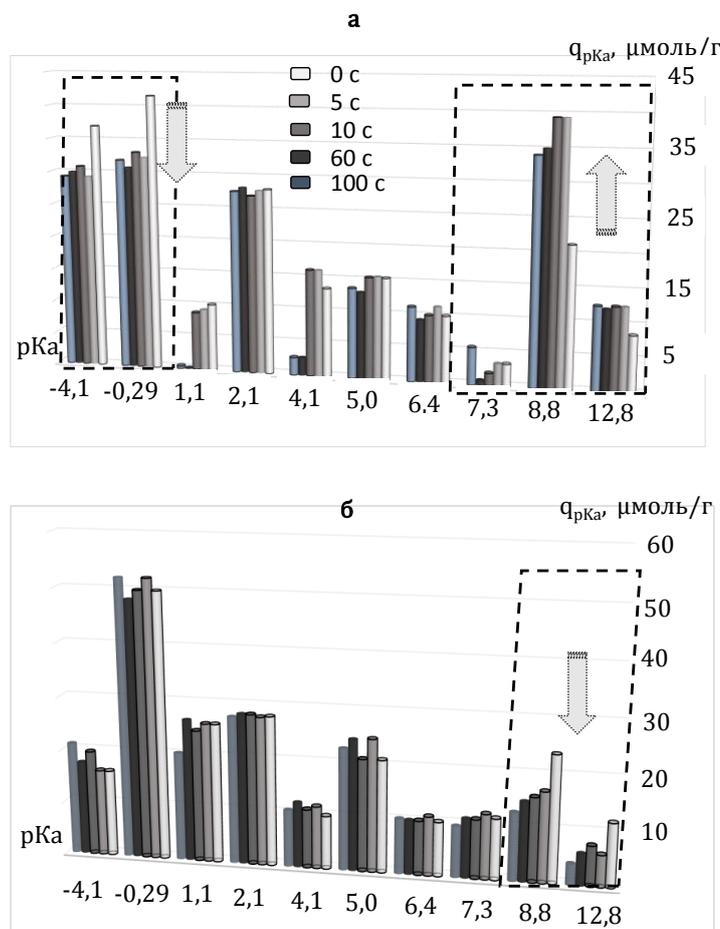


Рис. 2. Распределение активных центров на поверхности пирита (а) и арсенопирита (б) в зависимости от продолжительности обработки ДБР

Анализ полученных данных позволил установить следующие изменения функционального состояния поверхности минералов в процессе взаимодействия с плазмой диэлектрического барьерного разряда: для пирита количество активных центров с $pK_a = 12,8$ и $8,8$ увеличивается в 1,5 и 1,5–1,8 раза, соответственно (с 8,7 до 12,7 $\mu\text{моль} / \text{г}$ и с 21,3 до 39,3 $\mu\text{моль} / \text{г}$). Вместе с этим число $pK_a = -0,29$ и $-4,4$ снижается в 1,3 (с 41,5 до 32,3 $\mu\text{моль} / \text{г}$) и 1,4 раза (с 36,9 до 29,2 $\mu\text{моль} / \text{г}$). Для арсенопирита наблюдается снижение числа активных центров с $pK_a = 12,8$ и $8,8$ в 1,9–3 (с 12,2 до 6, 2 $\mu\text{моль} / \text{г}$) и 1,4–1,6 раза (с 23,8 до 15,9 $\mu\text{моль} / \text{г}$). Основываясь на представлении о поверхности твердого тела как совокупности кислотных и основных центров брэнстедовского и льюисовского типов и имея в виду полученные результаты, можно полагать, что ДБР обработка пирита усиливает акцепторные свойства (на этот факт указывает рост центров с $pK_a 12,8$ и $8,8$), а кроме того, снижает электронодонорные свойства поверхности минерала (снижение количества центров с $pK_a = -0,29$ и $-4,4$). В то же время акцепторные свойства арсенопирита снижаются, так как снижается число центров с $pK_a = 12,8$ и $8,8$.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что предварительная НТП-обработка минералов, по всей видимости, будет способствовать росту сорбционной активности пирита по отношению к электронодонорным собирателям, например, ксантогенату и снижению его адсорбции на поверхности арсенопирита.

Проведенные сорбционные эксперименты подтвердили это предположение. Данные, полученные при адсорбции кислотно-основных индикаторов, результаты сорбционных экспериментов представлены на рис. 3.

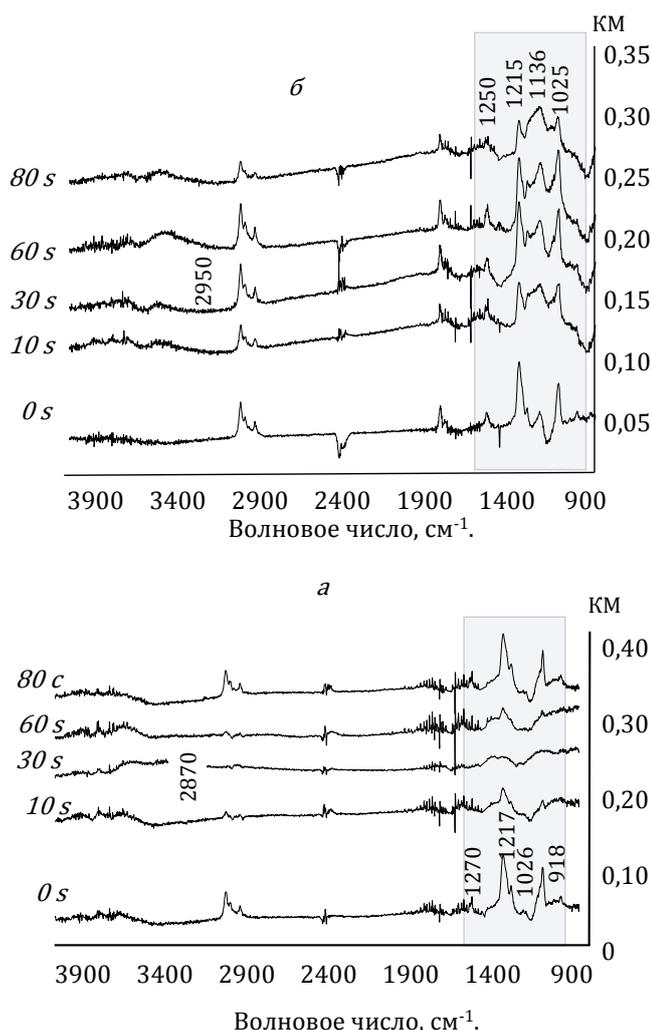


Рис. 3. ИК-спектры арсенопирита (а) и пирита (б) до и после обработки ДБР

Из рис. 3 видно, что обработка ДБР образцов пирита при $t_{treat} = 10 - 60$ с способствует росту адсорбции БКс на поверхности минерала, что следует из увеличения в 1,2 – 1,3 раза интегральных интенсивностей полос поглощения, описывающих валентные колебания связи С – Н (2950 см^{-1}) углеводородного скелета собирателя и полос 1025^{-1} , 1136^{-1} , 1215^{-1} и 1250 см^{-1} , относящихся к вибрациям связей функциональной группы реагента. Дальнейший рост времени обработки ДБР (80 – 120 с) обуславливает снижение сорбционной активности минерала.

Противоположная тенденция описывает изменения сорбционной активности арсенопирита: площади под спектральной кривой в интервалах, соответствующих поглощению адсорбированного поверхностью минерала реагента, снижается в 1,1 – 1,2 раза.

Данные о влиянии ДБР на сорбцию БКС на поверхности минералов подтверждены результатами флотационных экспериментов (рис. 4).

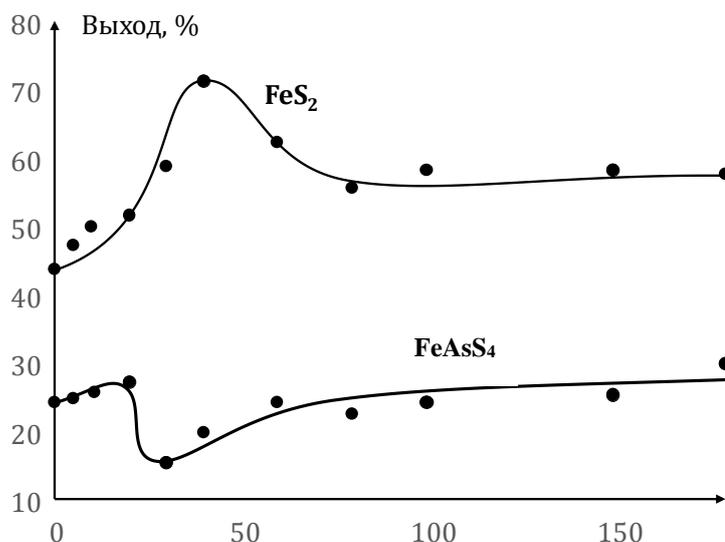


Рис. 4. Зависимость флотационной активности пирита и арсенопирита от времени обработки ДБР

В условиях мономинеральной флотации прирост извлечения пирита составляет до 27 %, а снижение извлечения арсенопирита – 10 – 12 %.

Обработка ДБР образцов флотационного концентрата ЗИФ №2, перерабатывающей руду месторождения «Олимпиадинское», позволяет (табл. 2) снизить выход мышьяка в пенный продукт флотации на 10 – 11 %, при этом содержание мышьяка в концентрате снижается на 0,71 – 0,78 %.

Таблица 2

Влияние ДБР на показатели флотации (флотационный промпродукт ЗИФ № 2 месторождения «Олимпиадинское»)

t_{treat}	продукт	Вес		As	$\epsilon_{As\text{ конц.}}, \%$	$\epsilon_{As\text{ хв.}}, \%$
		г.	$\gamma, \%$	$\beta, \%$		
0	Конц.	27,57	55,17	4,62	50,70	49,30
	Хв.	22,40	44,83	5,33		
	Итого	49,97	100	4,72		
40 с	Конц.	22,65	46,60	3,86	39,94	60,05
	Хв.	25,95	53,39	5,07		
	Итого	48,60	100	4,51		
40 с	Конц.	22,78	48,05	3,91	39,41	60,58
	Хв.	27,22	51,95	5,61		
	Итого	48,29	100	4,78		

Заключение

Таким образом, на основании проведенных исследований выявлен механизм изменения структурно-химического состояния поверхности пирита и арсенопирита в процессе взаимодействия с неравновесной плазмой диэлектрического барьерного разряда, заключающийся в усилении акцепторных и снижении электронодонорных свойств поверхности пирита и снижении акцепторной способности арсенопирита, что обуславливает рост сорбционной и флотационной активности пирита и снижение у арсенопирита. В условиях мономинеральной флотации прирост извлечения пирита составляет 27 %, снижение выхода арсенопирита – 10 – 12 %. Предварительная НТП-обработка образцов флотационного концентрата ЗИФ №2 (месторождение Олимпиадинское) позволило снизить выход мышьяка в пенный продукт флотации на 10 – 11 %, при этом содержание мышьяка снизилось на 0,71 – 0,78 %.

Список литературы

1. Земсков В.В., Прасолов В.И., 2021. Истощение минеральных ресурсов как угроза экономической безопасности России. *Экономика: вчера, сегодня, завтра*, Том 11, № 10А, С. 195 – 205.
2. Оганесян Л.В. Мирлин Е.Г., 2019. Проблема исчерпания минерально-сырьевых ресурсов земной коры. *Горная промышленность*, №6, С. 100 – 105.
3. Чантурия В.А., Николаев А.И., Александрова Т.Н., 2023. Инновационные экологически безопасные процессы извлечения редких и редкоземельных элементов из комплексных руд сложного вещественного состава. *Геология рудных месторождений*, Т. 65, №5, С. 402 – 415.
4. Чантурия В.А., Миненко В.Г., Самусев А.Л., Копорулина Е.В., Кожевников Г.А., 2022. Физико-химическое и энергетическое воздействие на процесс выщелачивания эвдиалитового концентрата. *Доклады Российской академии наук. Науки о земле*, Т. 505, № 2, С. 149 – 158.
5. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А., 2012. Влияние наносекундных электромагнитных импульсов на фазовый состав поверхностных нанопреобразований, электрохимические, сорбционные и флотационные свойства халькопирита и сфалерита. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*, № 4, С. 155 – 164.
6. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А., 2013. Изучение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изменения состава и химического состояния атомов поверхности халькопирита и сфалерита до и после обработки наносекундными электромагнитными импульсами. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*, № 3, С. 157 – 168.
7. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А., Копорулина Е.В., Анашкина Н.Е., 2014. Активация поверхности и направленное изменение физико-химических и технологических свойств галенита при воздействии наносекундных электромагнитных импульсов. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*, № 3, С. 154 – 169.
8. Чантурия В.А., Бунин И.Ж., Рязанцева М.В., Хабарова И.А., 2013. О структурно-фазовых преобразованиях поверхности сульфидных минералов при воздействии наносекундных электромагнитных импульсов. *Известия РАН. Серия «Физическая»*, Т. 77, № 9, С. 1213 – 1217.
9. Нечипоренко А.П., Буренина Т.А., Кольцов С.И., 1985. Индикаторный метод исследования поверхностной кислотности твердых веществ. *Журнал общей химии*, Т. 55, № 9, С. 1907 – 1912.
10. Нечипоренко А.П., 1995. *Дорно-акцепторные свойства поверхности твердых окислов и халькогенидов*: специальность: химия, физика и технология поверхности

... дис. доктора химических наук. Санкт –Петербург: Санкт-Петербургский Государственный технологический университет, 508 с.

11. Рязанцева М.В., Бунин И.Ж., 2015. Модифицирование кислотно – основных свойств поверхности кальцита, флюорита и шеелита в процессе электромагнитной импульсной обработки. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*, № 5, С. 140 – 145.

12. Танабе К., 1973. *Твердые кислоты и основания*. Москва: Мир, 185.

13. Sychov M.M., Nakanishi Y., Mjakin S.V., 2003. Surface properties of ZnS and AC powder electroluminescent phosphors. *J. SID*, № 11, P. 33 – 38.

14. Sychov M.M., Mjakin S.V., Nakanishi Y., Korsakov V.G., Vasiljeva I.V., Bakhmetjev V.V., Solovjeva O.V., Komarov E.V., 2005. Study of active surface centers in electroluminescent ZnS: Cu,Cl phosphors. *Applied Surface Science*, № 244, P.461 – 464.

References

1. Zemskov V.V., Prasolov V.I., 2021. Istoshchenie mineral'nykh resursov kak ugroza ekonomicheskoi bezopasnosti Rossii [Depletion of mineral resources as a threat to Russia's economic security]. *Ekonomika: vchera, segodnya, zavtra*, Vol. 11, № 10A, P. 195 – 205.

2. Oganessian L.V. Mirlin E.G., 2019. Problema ischerpaniya mineral'no-syr'evykh resursov zemnoi kory [The problem of exhaustion of mineral resources of the Earth's crust]. *Gornaya promyshlennost'*, №6, P. 100 –105.

3. Chanturiya V.A., Nikolaev A.I., Aleksandrova T.N., 2023. Innovatsionnye ekologicheski bezopasnye protsessy izvlecheniya redkikh i redkozemel'nykh elementov iz kompleksnykh rud slozhnogo veshchestvennogo sostava [Innovative environmentally safe processes for the extraction of rare and rare-earth elements from complex ores of integrated material composition]. *Geologiya rudnykh mestorozhdenii*, Vol. 65, №5, P. 402 – 415.

4. Chanturiya V.A., Minenko V.G., Samusev A.L., Koporulina E.V., Kozhevnikov G.A., 2022. Fiziko-khimicheskoe i energeticheskoe vozdeistvie na protsess vyshchelachivaniya evdialitovogo kontsentrata [Physical-chemical and energy effects on the leaching process of eudialyte concentrate]. *Doklady Rossiiskoi akademii nauk. Nauki o zemle*, Vol. 505, № 2, P. 149 – 158.

5. Chanturiya V.A., Bunin I.Zh., Ryazantseva M.V., Khabarova I.A., 2012. Vliyanie nanosekundnykh elektromagnitnykh impul'sov na fazovyi sostav poverkhnostnykh nanoobrazovaniy, elektrokhimicheskie, sorbtionnye i flotatsionnye svoystva khal'kopirita i sfalerita [The effect of nanosecond electromagnetic pulses on the phase composition of surface nanoformations, electrochemical, sorption and flotation properties of chalcopyrite and sphalerite]. *Fiziko-tehnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopae-mykh*, № 4, P. 155 – 164.

6. Chanturiya V.A., Bunin I.Zh., Ryazantseva M.V., Khabarova I.A., 2013. Izuchenie metodom rentgenovskoi fotoelektronnoi spektroskopii izmeneniya sostava i khimicheskogo sostoyaniya atomov poverkhnosti khal'kopirita i sfalerita do i posle obrabotki nanosekundnymi elektromagnitnymi impul'sami [X-ray photoelectron spectroscopy study of changes in the composition and chemical state of chalcopyrite and sphalerite surface atoms before and after treatment with nanosecond electromagnetic pulses]. *Fiziko-tehnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopae-mykh*, № 3, P. 157 – 168.

7. Chanturiya V.A., Bunin I.Zh., Ryazantseva M.V., Khabarova I.A., Koporulina E.V., Anashkina N.E., 2014. Aktivatsiya poverkhnosti i napravlennoe izmenenie fiziko-khimicheskikh i tekhnologicheskikh svoystv galenita pri vozdeistvii nanosekundnykh elektromagnitnykh impul'sov [Activation of the surface and a directional change in the physical and chemical as well technological properties of galena under the influence of nanosecond electromagnetic pulses]. *Fiziko-tehnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopae-mykh*, № 3, P. 154 – 169.

8. Chanturiya V.A., Bunin I.Zh., Ryazantseva M.V., Khabarova I.A., 2013. O strukturno-fazovykh preobrazovaniyakh poverkhnosti sul'fidnykh mineralov pri vozdeistvii nanosekundnykh elektromagnitnykh impul'sov [On structural and phase transformations of the surface of sulfide minerals under the influence of nanosecond electromagnetic pulses]. *Izvestiya RAN. Seriya "Fizicheskaya"*, Vol. 77, № 9, P. 1213 – 1217.

9. Nechiporenko A.P., Burenina T.A., Kol'tsov S.I., 1985. Indikatornyi metod issledovaniya poverkhnostnoi kislotnosti tverdykh veshchestv . [Indicative method for studying the surface acidity of solids]. *Zhurnal obshchei khimii*, Vol. 55, № 9, P. 1907 – 1912.

10. Nechiporenko A.P., 1995. Dorno-aktseptornye svoistva poverkhnosti tverdykh okislov i khal'kogenidov [Doric-acceptor properties of the surface of solid oxides and chalcogenides] spetsial'nost': khimiya, fizika i tekhnologiya poverkhnosti ... dis. doktora khimicheskikh nauk. Sankt-Peterburg: Sankt-Peterburgskii Gosudarstvennyi tekhnologicheskii universitet, 508 p.

11. Ryazantseva M.V., Bunin I.Zh., 2015. Modifitsirovanie kislotno – osnovnykh svoistv poverkhnosti kal'tsita, fliuorita i sheelita v protsesse elektromagnitnoi impul'snoi obrabotki [Modification of acid-base properties of calcite, fluorite and scheelite surfaces during electromagnetic pulse treatment]. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*, № 5, P. 140 – 145.

12. Tanabe K., 1973. Tverdye kisloty i osnovaniya [Solid acids and bases]. Moscow: Mir, 185.

13. Sychov M.M., Nakanishi Y., Mjakin S.V., 2003. Surface properties of ZnS and AC powder electroluminescent phosphors. *J. SID*, № 11, P. 33 – 38.

14. Sychov M.M., Mjakin S.V., Nakanishi Y., Korsakov V.G., Vasiljeva I.V., Bakhmetjev V.V., Solovjeva O.V., Komarov E.V., 2005. Study of active surface centers in electroluminescent ZnS: Cu,Cl phosphors. *Applied Surface Science*, № 244, P.461 – 464.