

*Т.А. Иванова, И.Ж. Бунин, И.А. Хабарова*

**ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ  
ПОВЕРХНОСТИ СУЛЬФИДОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ  
МОЩНЫМИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ  
ИМПУЛЬСАМИ\***

Семинар № 25

**Н**аправленное изменение поверхностных свойств минералов может быть осуществлено посредством энергетических воздействий на руду или пульпу [1–7]. Эффективный метод дезинтеграции и вскрытия упорных золотосодержащих руд и продуктов их обогащения, основанный на использовании мощных электромагнитных импульсов (МЭМИ) в наносекундном диапазоне, также приводит к модифицированию исходной структуры поверхности, изменению химического и фазового состава приповерхностного слоя [8]. В результате воздействия МЭМИ изменение состояния поверхности минеральных частиц, приводящее к изменению технологических свойств, может быть связано как с нарушениями исходной структуры поверхности (возникновение углублений, дефектов, микротрещин и микропор), так и с изменением химического и фазового состава приповерхностного слоя. Это может быть либо результатом окислительно-восстановительных процессов вследствие образования озона, либо эффектом непосредственного влияния МЭМИ на химический состав образуемых соединений. По-видимому, имеется одновре-

менное (синергетическое) влияние этих факторов на фазовый состав поверхности минералов.

В статье представлены результаты экспериментальных исследований влияния МЭМИ и озона, образующегося в процессе импульсного воздействия, на изменение химического состава поверхности пирротина и связанные с ними изменения ионного состава водной фазы суспензии, сорбционной и флотационной активности поверхности в зависимости от интенсивности импульсного воздействия в диапазоне  $(0.5–10) \cdot 10^3$  имп., а также в зависимости от количества и щелочности воды, увлажняющей минеральный порошок перед обработкой.

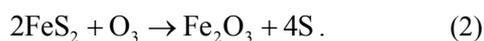
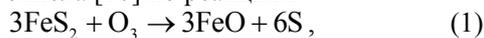
Опыты проводились на порошкообразных образцах пирротина, выделенных из медно-никелевой пирротинсодержащей руды Норильского региона (Fe 49.75%; Cu 2.98%; Ni 4.4%), и пентландит-пирротиновой пробе (Fe 42.9%; Cu 4.7%; Ni 16.3%) с крупностью  $(-0.16 + 0.08)$  мм и  $(-0.08 + 0.063)$  мм. Навески минерала обрабатывались на лабораторной установке для высокоимпульсной электромагнитной обработки минеральных продуктов (ИПКОН

\*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ “Научная школа акад. В.А. Чантурия” (№ НШ-4918.2006.5 (2006-РИ - 112.0/001/022) и РФФИ (гранты №№ 05-05-64039-а и 06-05-96082-р-восток-а)

РАН) серией импульсов с наносекундным фронтом и длительностью импульса порядка 1–5 нс, амплитудой электрической компоненты поля до 50 кВ и частотой повторения импульсов 100 Гц в отсутствие омического контакта образцов с электродами установки. Измельченный минерал перед воздействием увлажняли кислыми и щелочными водными растворами при разном отношении Т:Ж.

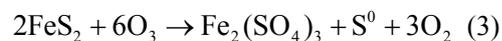
**Результаты исследований и их обсуждение.** Озон – сильный окислитель, который способен интенсифицировать процессы окисления на поверхности минералов. Ранее нами показано [9], что при обработке сульфидных минералов МЭМИ в межэлектродном пространстве происходит обесцвечивание участков фильтровальной бумаги, помещенной на конвейерную ленту установки и смоченной предварительно раствором индикатора. Это свидетельствует о появлении озона с концентрацией не менее 0.2 мг/л в зоне обработки минералов.

Окислительная способность озона объясняется легкостью отдачи им активированного атома кислорода  $O_3 = O_2 + O$ . Благодаря высокому окислительному потенциалу, озон вступает во взаимодействие со многими минеральными веществами. В литературных источниках сведения о реакциях окисления пирротина  $Fe_nS_{n+1}$  озоном не обнаружены. Окисление пирита озоном в присутствии катализатора может сопровождаться образованием элементарной серы и соответствующего окисла [10] по реакциям

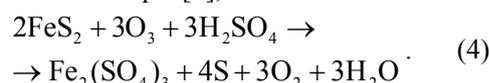


Катализатором этих реакций может служить воздействие МЭМИ. Взаимодей-

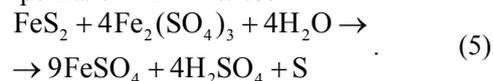
ствие озона с пиритом может быть также описано реакцией [11]



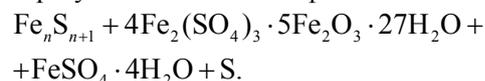
или, с учетом серной кислоты, образовавшейся при окислении озоном элементарной серы [9],



Известно, что, если вода присутствует в порошкообразном образце в связанном (пленочном) состоянии, то процесс окисления сульфидов протекает быстрее, чем в водных суспензиях, где вода присутствует свободно [12]. По мере накопления в водной пленке ионов  $Fe^{3+}$  значительное развитие могут получить реакции окисления минерала трехвалентным железом



По данным В.Г. Кулебакина, полученным с помощью рентгенографической идентификации [13], при окислении пирротина в процессе механоактивирования на его поверхности образуется смесь новых фаз



По всей видимости, окисление пирротина озоном, выделяющимся в процессе импульсной обработки, может также сопровождаться образованием элементарной серы, окислов железа и водорастворимых сульфатов двух- и трехвалентного железа, которые по мере накопления сами способны активно окислять минерал.

При исследовании поверхности пирротина после воздействия МЭМИ:  $10^3$ ,  $5 \cdot 10^3$  и  $10^4$  импульсов установлен эффект изменения состава поверхности и концентрации ионов в водной фазе суспензии за счет перехода водораствори-

мых новообразований в раствор. Определяли количество элементной серы, смывтой гексаном, а концентрацию серо- и железосодержащих ионов – в водной фазе суспензии колориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой после перемешивания минерала в воде в течение 10 мин [14].

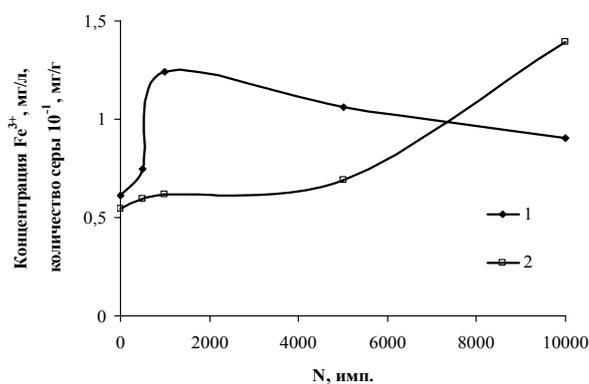
По данным [15] растворимость в воде чистого (не окисленного) пирротина составляет всего  $53.6 \cdot 10^{-6}$  моль/л, в то время как растворимость сульфатов железа на три-четыре порядка выше. Пирротин относится к легкоокисляющимся сульфидам железа. До обработки импульсами в водной фазе суспензии и на поверхности измельченного минерала были обнаружены продукты его окисления. Так, анализ жидкой фазы исходного образца показал некоторое количество водорастворимого закисного и окисного железа с преобладанием закисного трехвалентного железа. Воздействие МЭМИ привело к изменению состава и концентрации ионов в водной фазе суспензии, причем зависимости имеют немонотонный характер (рис. 1). Повышение концентрации трехвалентного железа в водной фазе после воздействия  $10^3$  импульсов свидетельствует об окислении сульфида железа с образованием растворимых в воде окислов или сульфатов трехвалентного железа. Снижение концентрации  $Fe^{+3}$  при увеличении воздействия до  $5 \cdot 10^3$  импульсов может свидетельствовать

о дальнейшем окислении пирротина с участием образовавшихся ионов трехвалентного железа, согласно реакции (5).

Ранее в жидкой фазе суспензии необработанного пирротина удалось обнаружить отдельно сульфид- и сульфит-ион, в то время как тиосульфат- и сульфат-ион титриметрически не были выявлены. После воздействия  $10^3$  импульсов в жидкой фазе был обнаружен тиосульфат- и сульфат-ионы, а присутствие сульфид- и сульфит-иона обнаружить не удалось. Тот же эффект был установлен и для других режимов, по сравнению с необработанным образцом [9]. Так же, как и для сульфат-ионов, наибольшая концентрация ионов  $Fe^{3+}$  в результате обработки МЭМИ обнаружена после воздействия  $10^3$  импульсов, что указывает на наибольшее количество образовавшихся при данном режиме водорастворимых сульфатов железа.

Анализ количества элементарной серы, удаленной с поверхности минерального порошка пирротина гексаном, проводился экстракционно-фотометрическим методом. Зависимость количества элементарной серы на поверхности минеральных частиц от числа импульсов также имеет нелинейный характер. Как видно на рис. 1, при увеличении числа импульсов с  $5 \cdot 10^3$  до  $10^4$  количество элементарной серы на поверх-

**Рис. 1.** Влияние воздействия мощных электромагнитных импульсов на концентрацию трехвалентного железа в водной фазе суспензии пирротина ( $T:Ж = 1:20$ ) – (1) и на количество элементарной серы на поверхности порошка пирротина ( $-0.16 + 0.08$ ) мм – (2)



ности частиц пирротина сначала незначительно, а затем резко возрастает, что можно объяснить окислением сульфидной серы с переходом ее из двухвалентного состояния в состояние  $S^0$  (нольвалентное), согласно реакциям (1 и 2), и дополнительным образованием  $S^0$  в соответствии с реакцией (5).

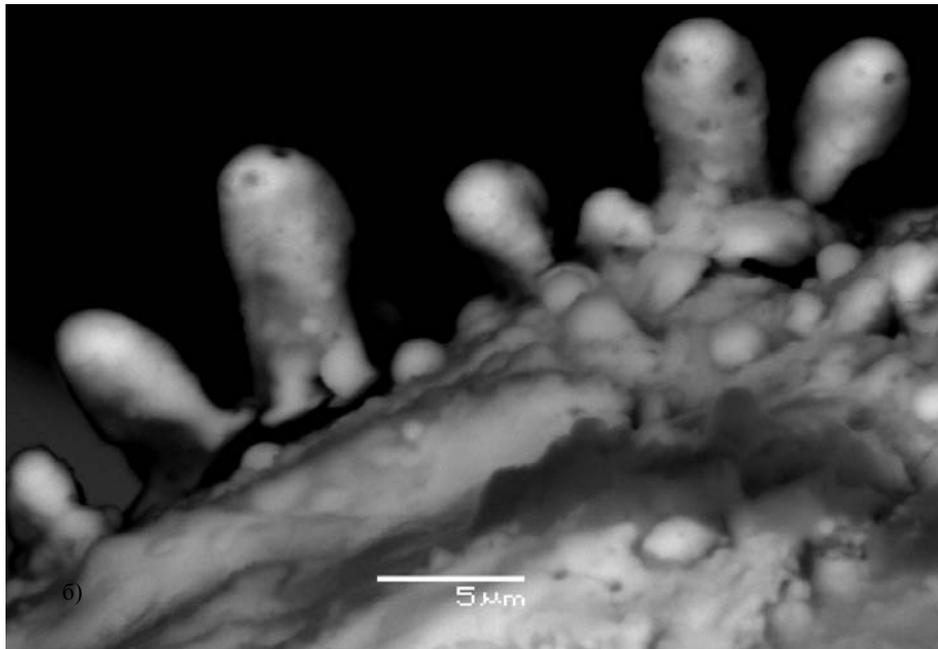
После импульсного воздействия образец изучался на растровом электронном микроскопе, оснащенном рентгеновским энергодисперсионным микроанализатором. Полученные данные согласуются с результатами химического анализа состава поверхности и при исследовании гидрофобности минеральных порошков и их суспензий после воздействия МЭМИ в этом же режиме. На рентгеновском спектре поверхности, приуроченном к области локализации таких дефектов, помимо пиков интенсивности, соответствующих Fe, Ni, Cu и S, прослеживается четкий пик, соответствующий кислороду (O), что может свидетельствовать о появлении новообразований окислов железа и сульфатов. На рис. 2 представлена микрофотография участка поверхности частицы пирротина после воздействия  $10^4$  импульсов. Обнаружено возникновение множественных микроповреждений поверхности (дефектов типа микропор округлой формы, выходов каналов незавершенного пробоа), имеющих размеры порядка 2-3 мкм. "Наросты", появившиеся на поверхности после обработки в этом режиме, по-види-мому, можно отнести к новообразованиям серы окислов железа и нерастворимых полисульфидов.

Для улучшения технологии обогащения полезных минералов весьма интересны данные по изменению флотиреуе-

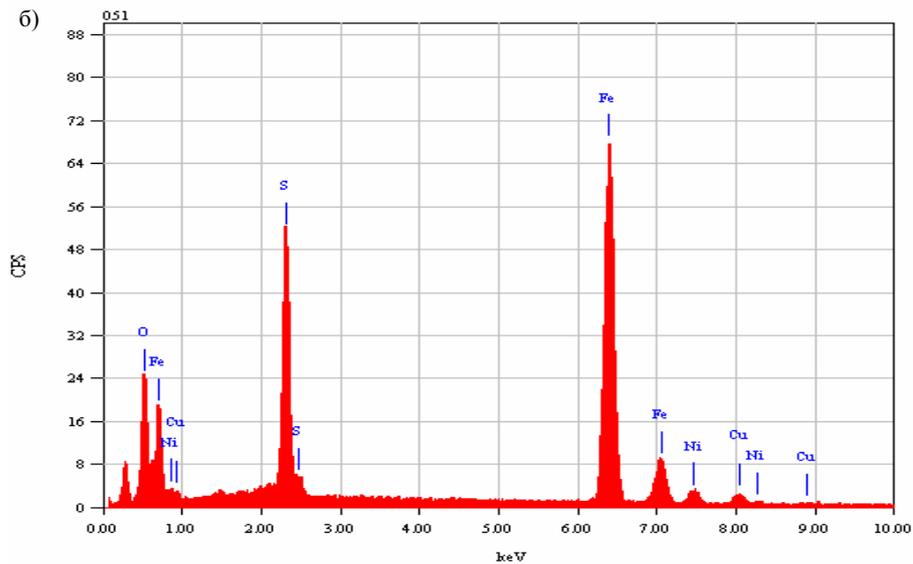
мости после воздействия МЭМИ. На Норильской обогатительной фабрике в никель-пирротиновой флотации для эффективной депрессии пирротина используется сильнощелочная среда (pH 10.5) и слабый реагент-собирающий диметилдитиокарбамат натрия (ДМДК). Поэтому сравнительную флотационную активность минеральных порошков до и после проведения импульсной обработки оценивали по выходу минерала ( $-0.16 + 0.08$ ) мм в пенный продукт флотации в присутствии бутилового ксантогената калия (БКс) (50 мг/л) и ДМДК (150 мг/л) при pH 10.5. Величину сорбции ДМДК до и после воздействия оценивали по его остаточной концентрации в фильтратах водной фазы фотометрическим методом после перемешивания суспензии пирротина ( $-0.08 + 0.063$ ) мм при pH 10.5.

Установлено, что флотоактивность пирротина зависит от интенсивности предварительного высокоимпульсного воздействия и изменяется нелинейно при увеличении числа импульсов. Снижение флотиреуемости, характерное для пирротина в области малой интенсивности импульсного воздействия, соответствует наиболее высокому содержанию окисленного железа (рис. 1 и 3, а). Наибольшее снижение флотиреуемости пирротина в присутствии ДМДК и ксантогената при pH 10.5 достигалось при  $10^3$  импульсах. Далее с ростом числа импульсов флотиреуемость минерала увеличивалась, что, очевидно, связано с образованием слоя элементарной серы (рис. 1). Максимальная сорбция ДМДК соответствует режимам воздействия, при которых отмечена наименьшая флотиреуемость пирротина и наиболее высокое содержание окисленного железа (рис. 1 и 3, а, б).

a)

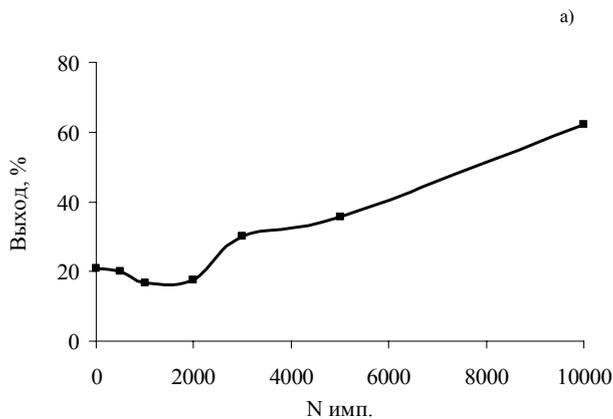


б)



**Рис. 2. Новообразования на поверхности пирротина в результате высокоимпульсной обработки ( $10^3$  имп) (а) и их рентгеновский спектр (б)**

Экспериментально проведено сравнение флотуруемости пирротина и пентландита, обработанных наносекундными импульсами. На рис.4 видно, что режим обработки, при котором установлен максимальный выход никелевого минерала в пенный продукт, практически совпадает с областью, в которой

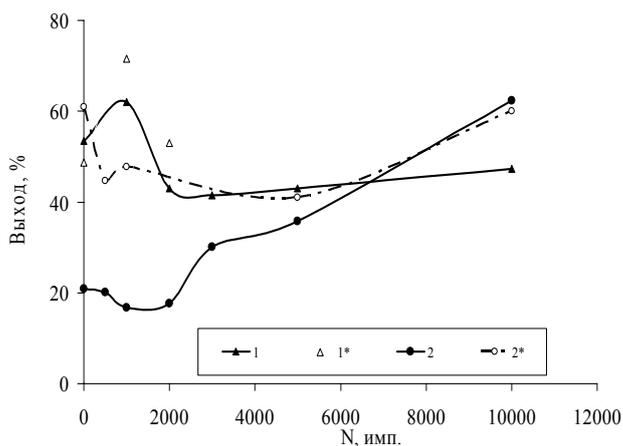


**Рис. 3. Влияние воздействия МЭМИ на:** а — флотуемость пирротина ( $-0.16 + 0.08$ ) мм при рН 10.5 в присутствии СаО, ДМДК, БКс; б — сорбцию ДМДК на пирротине. Образцы увлажнены перед обработкой МЭМИ дист. водой.

отмечена минимальная флотуемость пирротина в присутствии ДМДК. При разделении пирротина и пентландита предварительная обработка концентрата наносекундными электромагнитными импульсами при введении во флотацию диметилдитиокарбамата натрия может привести к некоторой активации флотации пентландита при снижении флотуемости пирротина. Таким образом, выявлены параметры предварительной обработки МЭМИ, при которых возможно улучшение результатов флотационного разделения по сравнению со стандартным режимом флотации. Повышение флотоактивности пирротина с ростом числа импульсов свидетельству-

ет о возможности применения МЭМИ перед процессом коллективной флотации при обогащении упорных тонковкрапленных руд и продуктов обогащения.

Исследовано влияние степени увлажнения частиц пирротина крупностью ( $-0.16 + 0.08$ ) мм на их флотуемость в указанных выше условиях после импульсного воздействия ( $10^3$  имп.). Как было установлено ранее, увлажнение водой порошкообразных сульфидов железа перед импульсным воздействием приводит к интенсификации процессов окисления на поверхности [8]. Взаимодействуя с тонкой пленкой воды на поверхности минеральных частиц, увлажненных перед воздействием, озон становится еще более реакционноспособным за счет ослабления связи  $O-O$  в молекуле. Наибольшая разница в извлечении в пенный продукт флотации по сравнению с базовым образцом была получена при отношении Т:Ж = 1:1 (рис. 5). При дальнейшем увеличении количества воды она переходит из пленочного (связанного) в свободное состояние и вытекает за пределы порошкообразного об-



**Рис. 4. Влияние МЭМИ на флотуемость пентландита (1) и пирротина (2) при рН 10.5:** 1, 2 – СаО + ДМДК + БКс; 1\*, 2\* – СаО + БКс

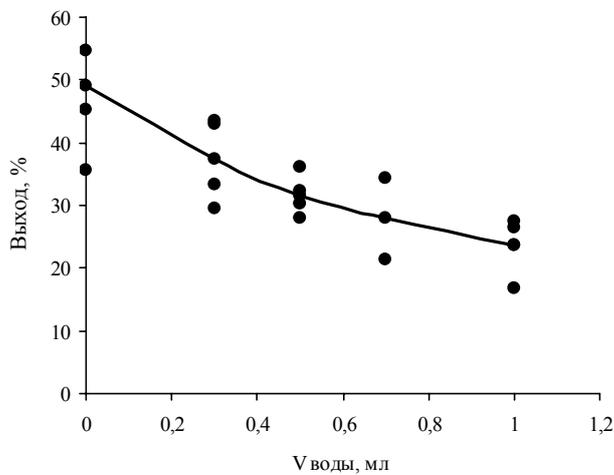


Рис. 5. Влияние режима смачивания пирротина дистиллированной водой перед воздействием МЭМИ ( $10^3$  импульсов) на флотацию минерала при pH 9.5 – 10.5

торной бумаги для рН-метрии установлено, что при увлажнении пирротина дистиллированной водой окисление поверхности под воздействием озона протекает в кислой среде. При увлажнении щелочным раствором с рН 8 – реакция близка нейтральной, а при увлажнении

разца.

Изменение условий импульсной обработки за счет величины рН увлажняющей среды может служить важным средством направленного изменения характера окислительно-восстановительных реакций. С помощью полосок универсальной индика-

водой рН 10,5 – реакция щелочная. На рис. 4 и 6 видно, что максимальное снижение флотационного выхода пирротина (на 8,5%) относительно базового образца было отмечено в щелочной среде после воздействия  $10^3$  имп. Наиболее существенное повышение флотиреуемо-

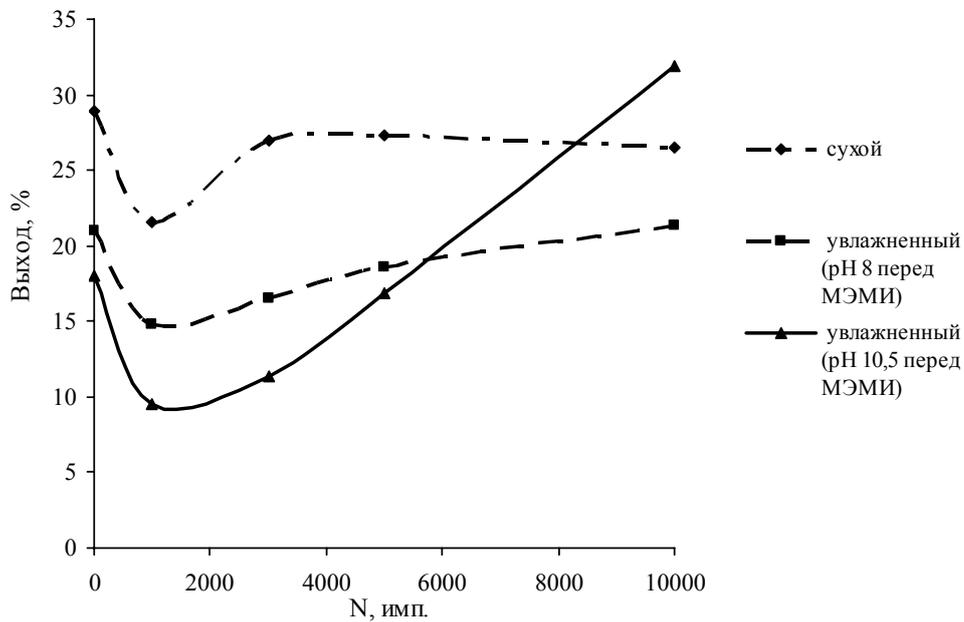


Рис. 6. Влияние МЭМИ и условий обработки на флотацию пирротина (-0,16+0,08) мм при рН 10.5 в присутствии СаО, ДМДК и БКс

сти пирротина наблюдалось после воздействия  $10^4$  имп. как в кислой (на 40 %), так и в щелочной среде (на 14 %) и связано, очевидно, с долей образовавшейся серы на поверхности. Таким образом, на примере пирротина, показано, что, изменяя режим смачивания и параметры последующей импульсной обработки, можно направленно модифицировать поверхность железосодержащих сульфидов и их флотационные свойства.

#### Выводы

Экспериментально установлено, что воздействие мощных электромагнитных импульсов вызывает изменение фазового состава поверхности частиц пирротина, которое необходимо учитывать при флотационном обогащении пирротинсодержащего минерального сырья. Важным фактором, влияющим на состав поверхности, является воздействие химически активного озона, растворенного в тонкой пленке воды на поверхности пирротина, инициирующего окислительно-восстановительные процессы,

приводящие к появлению нерастворимых и растворимых в воде новообразований.

Установлено, что немонотонное изменение количества серы, удаленной гексаном с поверхности пирротина, и сульфатов двух- и трехвалентного железа, обнаруженных в водной фазе суспензии, приводит к немонотонному изменению сорбционных и флотационных свойств пирротина в зависимости от числа импульсов.

Состав поверхности и флотационные свойства минеральных частиц пирротина в процессе обработки импульсами можно дополнительно регулировать, изменяя режим предварительного смачивания.

Выявлен режим предварительной обработки МЭМИ, который, возможно, улучшит результаты флотационного разделения пирротина и пентландита по сравнению со стандартным режимом Норильской обогатительной фабрики.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А., Якушкин В. П. Влияние ионизирующих излучений на процесс флотации. — М.: Наука, 1971. 58 с.
2. Малинский Р. А., Нагибин В. Д., Акимова Н. П. и др. Использование быстрых электронов в качестве активаторов флотации руд цветных металлов // Цветные металлы. — 1993. — № 8. С. 15 – 17.
3. Бочкарев Г. Р., Ростовцев В. И., Вейгельт Ю. П. и др. Влияние ускоренных электронов на структурные и технологические свойства руд и минералов // ФТПРПИ. — 1992. — № 6. С. 87 – 94.
4. Курец В. И., Усов А. Ф., Цукерман В. А. Электроимпульсная дезинтеграция материалов. — Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2002. 324 с.
5. Чантурия В. А., Иванова Т. А., Лунин В. Д., Нагибин В. Д. Влияние жидкой фазы и продуктов ее радиолитизации на поверхностные свойства пирита и арсениопирита // ФТПРПИ. — 1999. — № 1. — С. 85 – 91.
6. Левин М. Н., Семенова Г. В., Татарицев А. В., Шумская О. Н. Влияние предварительной импульсной магнитной обработки кристаллов фосфида индия на кинетику их окисления // Письма в ЖТФ. — 2005. — Т. 31. — Вып. 17. С. 18 – 22.
7. Чантурия В. А., Федоров А. А., Бунин И. Ж. и др. Изменение структурного состояния поверхности пирита и арсениопирита при электрохимическом вскрытии упорных золотосодержащих руд // Горный журнал. — 2000. — № 2. — С. 24 – 27.
8. Чантурия В. А., Бунин И. Ж., Иванова Т. А. Влияние мощных электромагнитных импульсов на процесс растворения и физико-химические свойства поверхности сульфидных минералов // Материаловедение. — 2005. — Т. 11. — № 104. — С. 21 – 26.

9. Чантурия В.А., Иванова Т.А., Хабарова И.А., Рязанцева М.В. Влияние озона при воздействии наносекундными электромагнитными импульсами на физико-химические и флотационные свойства поверхности пирротина. ФТПРПИ. — 2007. — № 1. — С. 118 – 126.

10. Меркулова В. П. Исследование взаимодействия сульфидных минералов тяжелых цветных металлов с озонированными серноокислыми растворами. Автореферат дис. канд. техн. наук / М.: МИСиС, 1969. С. 38 – 39.

11. Крылова Л. Н., Панин В. В., Воронин Д. Ю., Самосий Д. А. Озон в гидрометаллургии // Материалы 26 Всероссийского

семинара по озону. — М.: Изд. МГУ, 2003. С.3 – 9.

12. Калинин В. Т., Макаров Д. В., Василева Т. Н. Физико-химические процессы в сульфидсодержащих горнопромышленных отходах. — Апатиты, Изд. КНЦ РАН, 2002. С. 71.

13. Кулебакин В. Г. Превращения сульфидов при активировании. — Новосибирск: Наука, 1983. 208 с.

14. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. Изд. 4-е, перераб. и доп. — М.: Химия, 1974. 447 с.

15. Авдохин В.М. Абрамов А.А. Окисление сульфидов. М.: Недра. 1989. 232 с. **ГИАБ**

### Коротко об авторах

Иванова Т.А. – кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИПКОН РАН,  
Бунин И.Ж. – кандидат физико-математических наук, ведущий сотрудник ИПКОН РАН,  
старший научный сотрудник,  
Хабарова И.А. – соискатель ученой степени кандидата технических наук, младший научных сотрудник ИПКОН РАН.

Доклад рекомендован к опубликованию семинаром № 25 симпозиума «Неделя горняка-2007».  
Рецензент д-р техн. наук, проф. А.А. Абрамов.



## ДИССЕРТАЦИИ

### ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

Автор	Название работы	Специальность	Ученая степень
ООО «ВНИИГАЗ»			
ШУЛЯТИКОВ Игорь Владимирович	Разработка технологии и оборудования для удаления жидкости из скважин	25.00.17 05.02.13	к.т.н.