

Р. Ш. ШАФЕЕВ, А. Л. САГРАДЯН, С. А. АБРАМЯН, Р. И. ИСААКЯН

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СУЛЬФИДНЫХ МИНЕРАЛОВ АРМЯНСКОЙ ССР

(молибденит, халькопирит, пирит)

За последние годы среди работ по изучению теории процесса обогащения сульфидных руд значительное место занимают работы, посвященные исследованию электрофизических свойств сульфидных минералов, как полупроводниковых соединений [1—6, 8, 9].

Для оценки взаимодействия минералов с реагентами нами проведены определения таких электрических параметров, как удельная электропроводность и термоэлектрический потенциал, значения которых в сильной степени зависят от содержания незначительных количеств примесей в минералах.

Примеси имеют решающее значение для электрических свойств полупроводников: они изменяют сопротивление, создают электропроводность, определяют знак носителей тока, от числа и характера которых в сильной степени зависит подвижность, теплопроводность и диффузия в полупроводниках [7].

Понятию «примеси» придают расширенное толкование; под этим термином подразумевают не только включения постороннего вещества, но и отступления от стехиометрического соотношения компонентов основного вещества кристалла и наличия различных дефектов структуры.

Знак носителей тока, создаваемый примесями, зависит как от химической природы примесных атомов, валентности, так и от их условий закрепления в решетке.

В полупроводниковых сульфидных минералах носителями электрического заряда являются или свободные электроны, или электронные вакансии «дырки».

Установлено значительное влияние на взаимодействие реагентов с сульфидной поверхностью минералов, соотношения концентрации свободных электронов и электронных вакансий [9]. Изменяя данное соотношение в сторону увеличения концентрации электронов или электронных вакансий в объеме минерала можно добиться уменьшения или увеличения адсорбционной активности минерала.

При адсорбции на поверхности сульфидного минерала анионов жидкой фазы пульпы, в случае повышения концентрации свободных электронов, происходит торможение процесса адсорбции анионов вследствие затруднения перехода электронов аниона в решетку минерала.

Свежеобнаженная поверхность сульфидного минерала, не подвергнутая воздействию кислорода, не адсорбирует анионы ксантогената из водного раствора. Это явление объясняется наличием избытка электронов на свежеобнаженной поверхности минерала, препятствующих ад-

сорбции анионов ксантогената, что подтверждается измерениями электродного потенциала минерала, который почти всегда имеет отрицательное значение относительно водородного электрода.

Только после воздействия кислорода на поверхность, электродный потенциал начинает изменяться в положительную сторону, т. е. создаются благоприятные условия для адсорбции анионов ксантогената. Анионы ксантогената, как отрицательно заряженные частички, закрепляются не в изоэлектрическом состоянии поверхности минерала, а при слабом положительном заряде [8].

Таким образом, эти экспериментальные данные указывают на существование связи между концентрацией электронов в сульфидных минералах и закреплением анионов ксантогената на их поверхности.

Присутствие свободных носителей в поверхностных слоях минералов облегчает или затрудняет электронные переходы через границу раздела твердой и жидкой фаз.

Для определения основных электрофизических параметров минералов принят метод [8, 9] совместного определения удельной электропроводности и термоэлектрического потенциала частиц минералов. Метод удобен тем, что позволяет определять отдельно концентрацию электронов и дырок в порошках исследуемых минералов.

Сущность раздельного определения концентрации носителей электрического заряда состоит в том, что электропроводность дает величину суммы концентраций электронов и дырок, а термоэлектрический потенциал — разность.

Для определения концентрации носителей электрического потенциала минералов можно пользоваться формулой [9]

$$n(e, p) = \frac{80 \cdot 10^{18} \cdot \sigma + 1.45 \cdot 10^{23} \cdot \sigma \cdot \alpha}{116 \mu(e, p)}$$

где σ — электропроводность минерала, α — коэффициент термоэлектродвижущей силы.

В НИГМИ собраны установки для определения электропроводности и термоэлектрического потенциала минералов. Принципиальная схема этих установок аналогична схемам, собранным в Институте горючих ископаемых, с некоторыми отличиями в решении отдельных узлов.

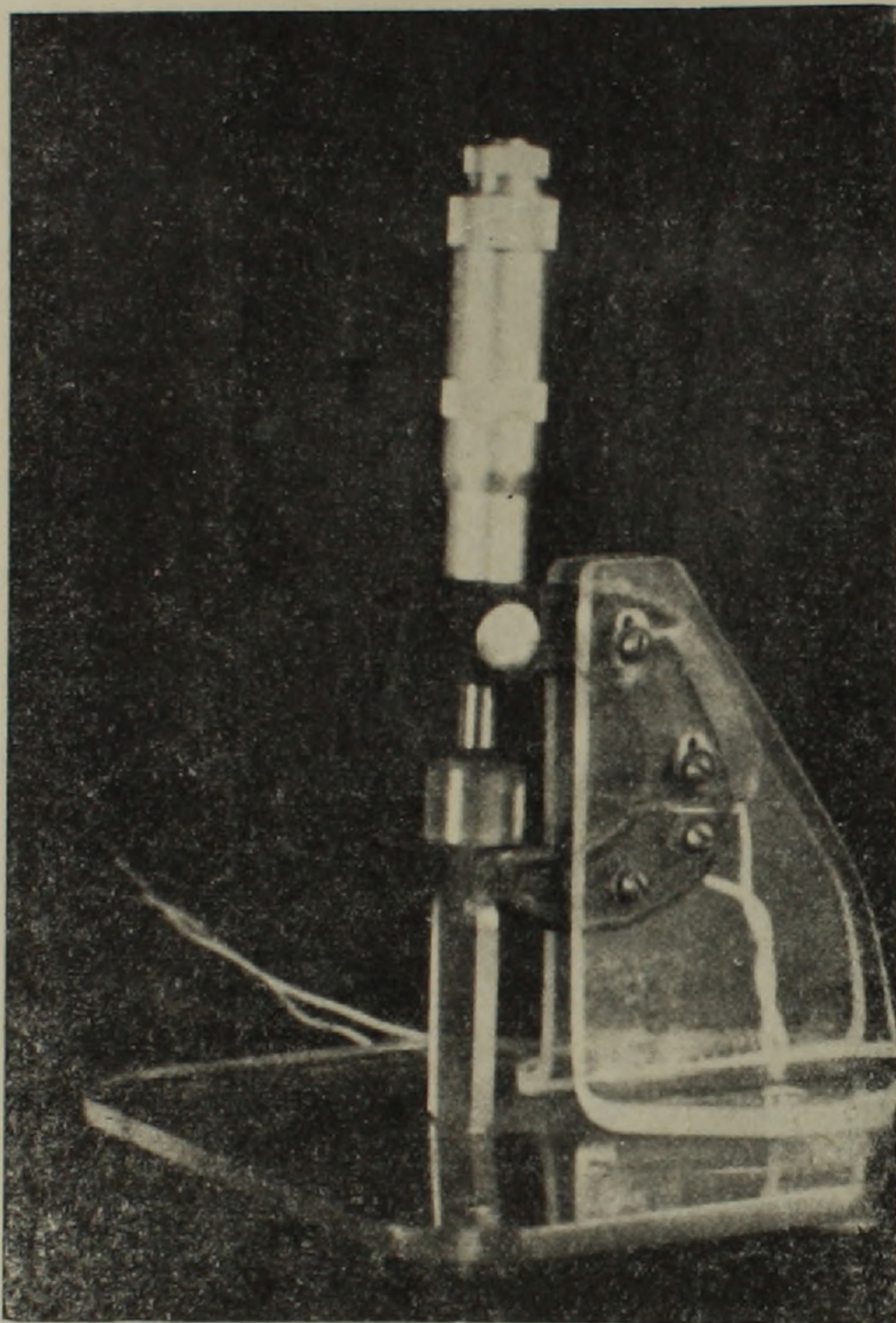
При определении электропроводности минералов контролируется установленная степень давления омметром (используется переходное сопротивление частиц минералов).

При определении термоэлектрического потенциала, повышение температуры чашечки-радиатора учитывается специальной термопарой, включенной встречно с термопарой, определяющей температуру термощупа.

Давление термощупа на минерал воспроизводится установлением соответствующего положения стрелки часового микрометра и др.

Установка для измерения электропроводности

Установка для измерения электропроводности (фиг. 1) состоит из измерительной ячейки, которая представляет собой маленькую втулку (диаметром 6 мм). Ячейка помещается между неподвижным столиком



Фиг. 1. Установка для измерения электропроводности порошков минералов.

и подвижным штоком измерительного микрометра, которые являются электродами. С целью изоляции электродов, микрометр разделен на две части. Степень давления штока на частицы минерала контролируется омметром, включенным параллельно электродам. Измерительная ячейка и подставка, на которой укреплен микрометр, сделаны из органического стекла.

Для установления влияния на электропроводность минерала емкостного сопротивления, обусловленное контактами между зернами и воздушными промежутками, в измерительную ячейку пропускается ток высокой частоты через генератор типа Г-41а (ГСС-6).

Измерение силы тока производится на самопишущем электронном приборе типа Н373-2.

Величина возникшего потенциала измеряется на катодном вольтметре типа В2-3.

Методика определения. Исследуемый минерал крупностью $-0,1 + 0,074$ мм, помещается в ячейку установки. Выбранная степень сжатия минерала штоком контролируется омметром.

Определяются: высота слоя минерала—микрометром; ток—на приборе Н373-2; падение напряжения—по катодному вольтметру. Предварительно определив по формуле $\rho = R \frac{S}{l}$, определяем электропро-

водность $\sigma = \frac{1}{\rho}$ (ом⁻¹ · см⁻¹), где $l = l_2 - l_1$ (см); l_1 —положение микрометра без минерала; l_2 —положение микрометра с минералом; l —высота слоя минерала или расстояние между электродами; S —площадь соприкосновения образца; R —сопротивление. Измеряя силу тока (I) и напряжение (V), вычисляем сопротивление (R).

Установка для измерения термоэлектрического потенциала

Установка для измерения термоэлектрического потенциала (фиг. 2) состоит из латунной—хромированной чашечки электрода, ввинченной в алюминиевую подставку—радиатор. В эту чашечку помещают исследуемый порошок минерала. Термощуп, состоящий из латунной трубки покрытой хромом, закреплен к нижнему штуцеру микрометрического индикатора часового типа.

Индикатор закреплен на подвижной стойке, позволяющей при помощи лимба производить подъем, спуск термощупа и регулировку давления щупа на минерал.

На нижнюю часть трубчатого термощупа надето проволочное сопротивление, которое покрыто асбестовой изоляцией и служит нагревателем. В нижней части термощупа находится хромель-комелевая термопара. Измерение температуры производится электронным потенциометром типа ЭПВ-2. Для регулирования заданного нагрева использован ЛАТр, питаемый от стабилизатора.

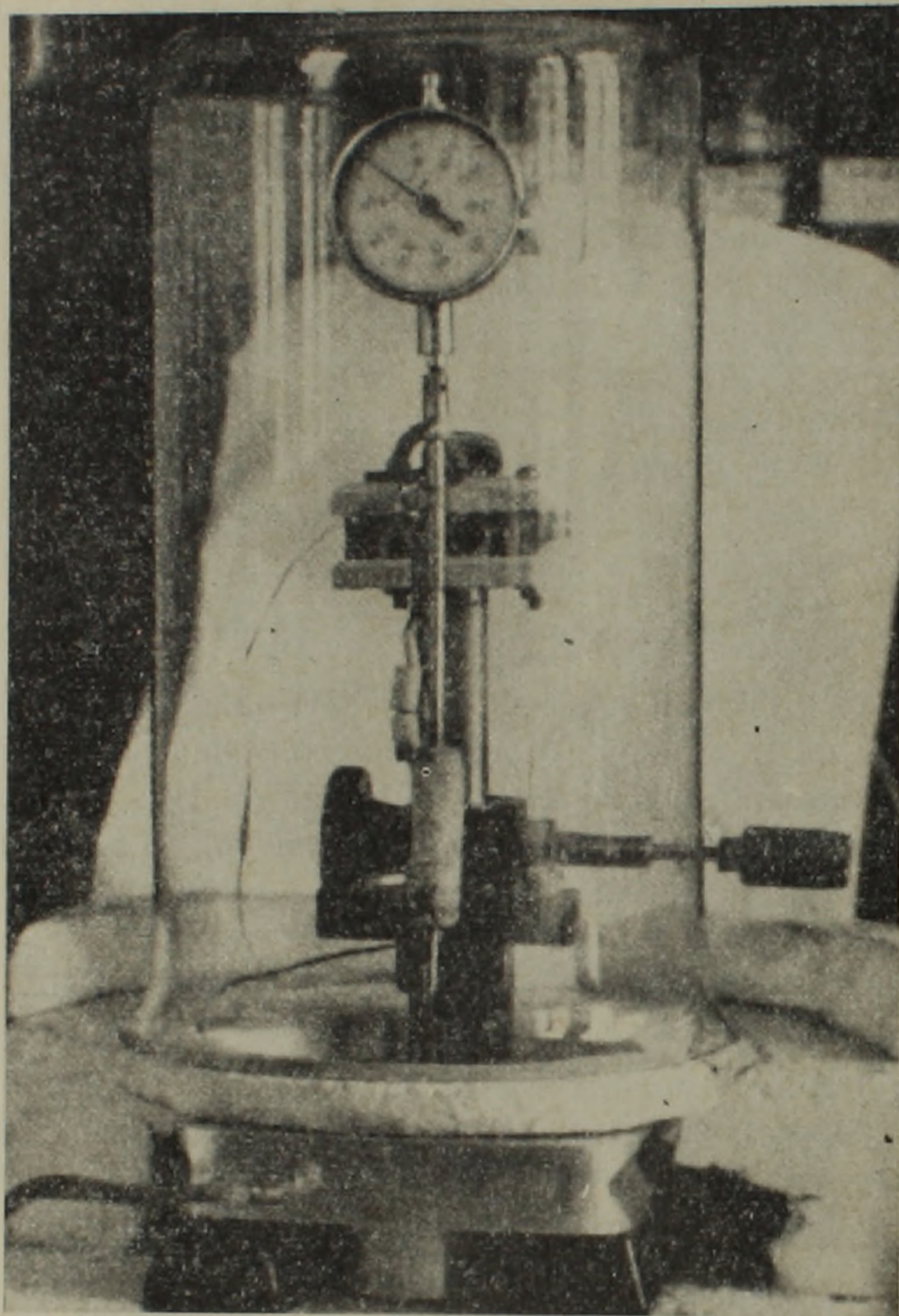
Повышение температуры подставки радиатора в течение опыта учитывается компенсационной хромель-комелевой термопарой, включенной встречно с основной термопарой. Эта термопара установлена в алюминиевой подставке у края чашечки.

Давление щупа на минерал (150 г), которое было предварительно отградуировано, воспроизводится установлением соответствующего положения стрелки часового микрометра.

Для устранения влияния температуры воздуха, вся установка находится под стеклянным колоколом на подставке из пенопласта.

Измерение возникшего потенциала производится на самопишущем приборе типа Н373-2. Нормальным элементом Вестона проверяется калибровка прибора Н373-2.

Методика определения. Исследуемый минерал помещается в чашечку. ЛАТ-ром устанавливается требуемый нагрев. По достижении заданной температуры термошуп опускается, устанавливается выбранное давление, что контролируется положением стрелки индикатора.



Фиг. 2. Установка для измерения термоэлектрического потенциала порошков минералов.

После достижения устойчивого положения показания стрелки микромиллиамперметра Н-373-2 (1—2 мин.) производится определение разности потенциалов между холодным и горячим концом минерала. Расчет коэффициента термоэлектродвижущей силы производится по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T} \text{ (мкВ/}^{\circ}\text{C)},$$

где ΔT — перепад температуры; ΔV — возникшая э.д.с.

В ходе экспериментов (табл. 1) измерены электропроводность, термоэлектрический потенциал, тип проводимости сульфидных минералов (халькопирита, пирита и молибденита) месторождений Армянской ССР и некоторых образцов минералов других месторождений Советского Союза.

Таблица 1

Зависимость флотационного выхода минералов от соотношения электронов и электронных вакансий

Минерал, месторождение, номер пробы	σ , $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	α , мкВ/°С	Тип проводимости	Концентрация носителей электронов, пе/см^3	Концентрация носителей электронных вакансий, пр/см^3	Отношение Пе/пр	Извлечение, %
Халькопирит							
Кафан 89	$6,25 \cdot 10^{-2}$	152,1	п	$25,24 \cdot 10^{13}$	$13,82 \cdot 10^{13}$	1,826	72,5
Дастакерт 79	$2,31 \cdot 10^{-3}$	43,8	п	$9,39 \cdot 10^{12}$	$5,05 \cdot 10^{12}$	1,839	70,1
Алаверди 74	$2,3 \cdot 10^{-2}$	173,9	п	$9,67 \cdot 10^{13}$	$4,7 \cdot 10^{13}$	2,057	68,5
Шамлуг 53	$1,24 \cdot 10^{-2}$	164,7	п	$5,23 \cdot 10^{13}$	$2,52 \cdot 10^{13}$	2,075	64,8
Каджаран 105	$5,44 \cdot 10^{-2}$	206,5	и	$23,2 \cdot 10^{13}$	$10,8 \cdot 10^{13}$	2,14	60,5
Кафан 100	$2,96 \cdot 10^{-2}$	195,6	п	$12,6 \cdot 10^{13}$	$5,9 \cdot 10^{13}$	2,14	56,0
Шамлуг 117	$1,74 \cdot 10^{-2}$	203	п	$7,41 \cdot 10^{13}$	$3,46 \cdot 10^{13}$	2,14	54,7
Агарак 88	$4 \cdot 10^{-3}$	199,6	п	$17,03 \cdot 10^{12}$	$7,96 \cdot 10^{12}$	2,14	50,0
Кафан 51	$2,82 \cdot 10^{-2}$	206	п	$12,0 \cdot 10^{13}$	$5,6 \cdot 10^{13}$	2,15	48,8
Кафан 96	$1,4 \cdot 10^{-2}$	217,3	п	$5,99 \cdot 10^{13}$	$2,76 \cdot 10^{13}$	2,17	45,0
П и р и т							
Газма 4	$2,3 \cdot 10^{-3}$	69,6	п	$9,42 \cdot 10^{12}$	$4,95 \cdot 10^{12}$	1,903	52,7
Дастакерт 106	$1,4 \cdot 10^{-2}$	72,6	п	$5,74 \cdot 10^{13}$	$3,01 \cdot 10^{13}$	1,906	52,0
Кафан 54	$7,2 \cdot 10^{-3}$	100,0	п	$29,7 \cdot 10^{12}$	$15,3 \cdot 10^{12}$	1,941	51,3
Алаверди 75	$3,08 \cdot 10^{-3}$	93,9	п	$12,71 \cdot 10^{12}$	$6,54 \cdot 10^{12}$	1,944	48,2
Шамлуг 52	$2,67 \cdot 10^{-3}$	127,1	п	$11,12 \cdot 10^{12}$	$5,56 \cdot 10^{12}$	2,0	47,5
Кафан 99	$4,33 \cdot 10^{-3}$	130,6	п	$18,07 \cdot 10^{12}$	$8,99 \cdot 10^{12}$	2,01	46,7
Каджаран 67	$2,4 \cdot 10^{-3}$	125	п	$10,1 \cdot 10^{12}$	$4,9 \cdot 10^{12}$	2,06	44,2
Кафан 91	$1,91 \cdot 10^{-3}$	195,5	п	$8,13 \cdot 10^{12}$	$3,81 \cdot 10^{12}$	2,13	43,8
Агарак 81	$1,5 \cdot 10^{-3}$	136,9	Р	$3,61 \cdot 10^{12}$	$5,77 \cdot 10^{12}$	0,625	53,1
Сибай 32	$1,8 \cdot 10^{-3}$	145,9	Р	$4,38 \cdot 10^{12}$	$6,87 \cdot 10^{12}$	0,637	45,5
Молибденит							
Каджаран 68а	$7,0 \cdot 10^{-4}$	140,5	п	$28,19 \cdot 10^{12}$	$15,56 \cdot 10^{12}$	1,81	55,5
Каджаран 116	$3,7 \cdot 10^{-4}$	200	п	$14,93 \cdot 10^{12}$	$8,19 \cdot 10^{12}$	1,83	54,3
Парагачай	$5,5 \cdot 10^{-4}$	86,4	п	$22,6 \cdot 10^{12}$	$11,73 \cdot 10^{12}$	1,93	47,5
Дастакерт 78	$3,91 \cdot 10^{-5}$	100,2	п	$16,37 \cdot 10^{11}$	$8,38 \cdot 10^{11}$	1,95	46,5
Агарак 72	$1,55 \cdot 10^{-5}$	143,4	п	$6,49 \cdot 10^{11}$	$3,19 \cdot 10^{11}$	2,0	44,2
Каджаран 82	$4,1 \cdot 10^{-5}$	273,6	п	$52,18 \cdot 10^{11}$	$25,62 \cdot 10^{11}$	2,03	36,4
Вишневые горы 104	$7,06 \cdot 10^{-5}$	406,8	Р	$44,12 \cdot 10^{11}$	$15,0 \cdot 10^{11}$	0,294	72,5
Дастакерт 107	$5,5 \cdot 10^{-4}$	108,6	Р	$13,07 \cdot 10^{12}$	$21,30 \cdot 10^{12}$	0,613	53,2
Лянгар	$1,6 \cdot 10^{-5}$	521,7	Р	$3,63 \cdot 10^{11}$	$4,63 \cdot 10^{11}$	0,784	47,2
Чорух-Дайрон	$5,5 \cdot 10^{-6}$	478,2	Р	$15,61 \cdot 10^{10}$	$18,76 \cdot 10^{10}$	0,832	45,8

С целью установления влияния соотношения носителей электрического заряда на процесс флотации проведены флотационные опыты*. Флотацию минералов проводили на трубке Галлимонта, крупность минерала—0,1 мм+0,074 мм, расход бутилового ксантогената 10 мг/л, pH=5,9—6,3, время флотации 5 мин (табл. 1).

* Флотационные опыты проведены техником-обогабителем М. М. Мангасарян. Минералы к исследованию подготовлены ст. лаборантом Ш. А. Абрамян.

Установлено, что чем больше значение отношения концентрации носителей электронов и электронных вакансий (n_e/n_p) тем меньше извлечение минерала. Это явление можно объяснить тем, что наличие свободных электронов в объеме минерала повышает электрохимический потенциал в отрицательную сторону, тем самым, затрудняется переход электронов из жидкой фазы в твердую (в нашем случае затрудняется адсорбция анионов ксантогената на поверхности минерала). Наличие же свободных электронных вакансий в поверхностных слоях минерала облегчает электронные переходы из жидкой фазы и способствует более прочной адсорбции флотационного реагента.

В ы в о д ы

1. Преобладающее большинство исследуемых сульфидных минералов обладают электронной проводимостью, т. е. основными носителями электрического заряда сульфидных минералов являются электроны.

2. На исследуемых минералах (халькопирит, пирит и молибденит) месторождений Армянской ССР распространяется зависимость между соотношением концентрации носителей зарядов и адсорбционной активностью минералов.

3. Различное извлечение минералов одного и того же месторождения, взятых с различных участков, видимо, можно объяснить неодинаковым соотношением концентрации носителей зарядов, что во многих случаях зависит от наличия донорных или акцепторных примесей в решетке минерала.

НИГМИ

Поступила 6.VI.1969 .

Թ. Շ. ՇԱՖԵԵՎ, Ա. Լ. ՍԱԶՐԱԴՅԱՆ, Ս. Ա. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ, Թ. Ի. ԻՍԱԿՅԱՆ

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ՍՈՒԼՖԻԴԱՅԻՆ ՄԻՆԵՐԱԼՆԵՐԻ (ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՏ,
ԽԱԼԿՈՊԻՐԻՏ, ՊԻՐԻՏ) ԷԼԵԿՏՐԱՑԻՋԻԿԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքը նվիրված է սուլֆիդային միներալներում էլեկտրական լիցք կրողների կոնցենտրացիայի ազդեցությունը այդ միներալների ադսորբցիոն հատկության վրա:

Աշխատանքում կիրառված է տեսակարար էլեկտրահաղորդականության և թերմոէլեկտրական պոտենցիալի համատեղ որոշման եղանակը: Վերջինս հնարավորություն է տալիս միներալներում որոշելու ինչպես էլեկտրոնների կոնցենտրացիան, այնպես էլ էլեկտրոնային վականսիաները: Տեսակարար էլեկտրահաղորդականության և թերմոէլեկտրական պոտենցիալի որոշումը իրագործված է հատուկ հավաքված սարքերի օգնությամբ:

Կատարված աշխատանքի հիման վրա հաստատված է, որ Հայկ. ՍՍՀ հանքավայրերի մեր կողմից հետազոտված սուլֆիդային միներալների ճնշող մե-

ծամասնությունը օժտված է էլեկտրոնային հաղորդականությամբ, ըստ որում որքան մեծ է էլեկտրոնների կրողների և էլեկտրոնային վականսիաների հարաբերությունը (n_e/n_p) այնքան ցածր է միներալի կորզման աստիճանը:

Այսպիսով, նկատվում է հակադարձ համեմատական կախվածության միներալներում լիցքեր կրողների կոնցենտրացիայի և նրանց ադսորբցիոն ակտիվության միջև:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А. ДАН СССР, 1966, т. 170, 4.
2. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А. Влияние гетерогенности поверхности минералов на взаимодействие с флотационными реагентами. Изд. АН СССР, 1965.
3. Митрофанов С. Н., Рыскин М. Я. Электрохимические свойства минералов и адсорбция реагентов-собирателей. Доклад: VIII Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых, Ленинград, 1968.
4. Шафеев Р. Ш. Флотационные свойства полупроводниковых минералов. Изд. «Наука», 1966.
5. Чантурия В. Я. Флотационные свойства полупроводниковых минералов. Изд. «Наука», 1968.
6. Саградян А. Л., Абрамян С. А., Арутюнян Т. М., Азнавурян Л. М., Исаакян Р. И. Изв. АН Арм. ССР, XIX, 6, 1966.
7. Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. Изд. АН СССР, 1957.
8. Саградян А. Л., Абрамян С. А. Научные труды НИГМИ, Выпуск VIII, 1969.
9. Плаксин И. Н., Шафеев Р. Ш., Чантурия В. Я. Взаимосвязь энергетического строения кристаллов минералов с их флотационными свойствами. Доклад: VIII Международный конгресс по обогащению полезных ископаемых, 1968.