

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 549.08 : 543.258

Р. М. СИРУНЯН, Р. И. ИСААКЯН, А. Л. САГРАДЯН, В. А. ЧАНТУРИЯ,  
С. А. АБРАМЯН, Н. Г. ЧАЛАБЯН, Н. П. ПЕТРОСЯН, Л. А. РУБЕНЯНИЗУЧЕНИЕ СКОРОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕАКЦИИ  
МИНЕРАЛОВ КУЛОНОСТАТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Кулоностатический метод, разработанный Б. Б. Дамаскиным [1] и усовершенствованный С. И. Стуруа, Р. Ш. Шафеевым, В. А. Чантурия [2], позволяет измерять величину константы скорости поверхностной реакции менее 0,3 см/с. Эта величина скорости вполне достаточна для определения параметров кинетики взаимодействия реагентов с минералами.

Принцип метода заключается в том, что плотность заряда электрода из минерала, находившегося до этого в равновесном значении потенциала, резко изменяется, например, до 100 мв.

В результате этого заряд потенциала электрода сдвигается относительно равновесного значения, а затем, по мере протекания поверхностной реакции, вновь возвращается к первоначальному значению.

Изменение заряда сульфидного электрода осуществляется путем разрядки на него конденсатора  $C_1 = 10^5$  пф.

Переключение конденсатора  $C_1$  с батареи на ячейку производится при помощи реле, которое одновременно запускает развертку осциллографа (рис. 1). Время разрядки конденсатора  $C_1$  на сульфидный электрод—0,3 с. После дополнительного заряда электрода фиксируется изменение величины потенциала  $\varphi$  сульфидного электрода во времени. Далее строятся кривые зависимости  $\lg(\varphi) - t$  и рассчитываются значения потенциала в момент запуска реле  $\varphi_0$  и  $\lg\varphi$  (для определения величины плотности тока).

Вычисления производят по формуле [2].

$$K_s = \frac{2,3 \lg \varphi c_1 U_B R T}{n^2 F^2 c \varphi_0} \quad (1)$$

где  $K_s$  — константа скорости поверхностной реакции, м/с;

$c_1$  — заряд конденсатора,  $10^{-7}$  ф;

$U_B$  — напряжение батарей, 10 в;

$R$  — газовая постоянная,  $8,32 \cdot 10^3$ , дж/кг. град;

$T$  — температура, 300°К;

$n$  — валентность;

$F$  — число Фарадея,  $9,65 \cdot 10^7$ , к/кг. экв;

$c$  — концентрация реагента, моль/м<sup>3</sup>.

После постановки постоянных значений формула (1) приобретает вид:

$$K_s = \frac{0,0616 \cdot 10^{-14} \cdot \operatorname{tg} \varphi}{n^2 c \varphi_0} \quad (2)$$

Кривая зависимости  $\lg(\varphi) - t$  для халькопирита показана на рис. 2.

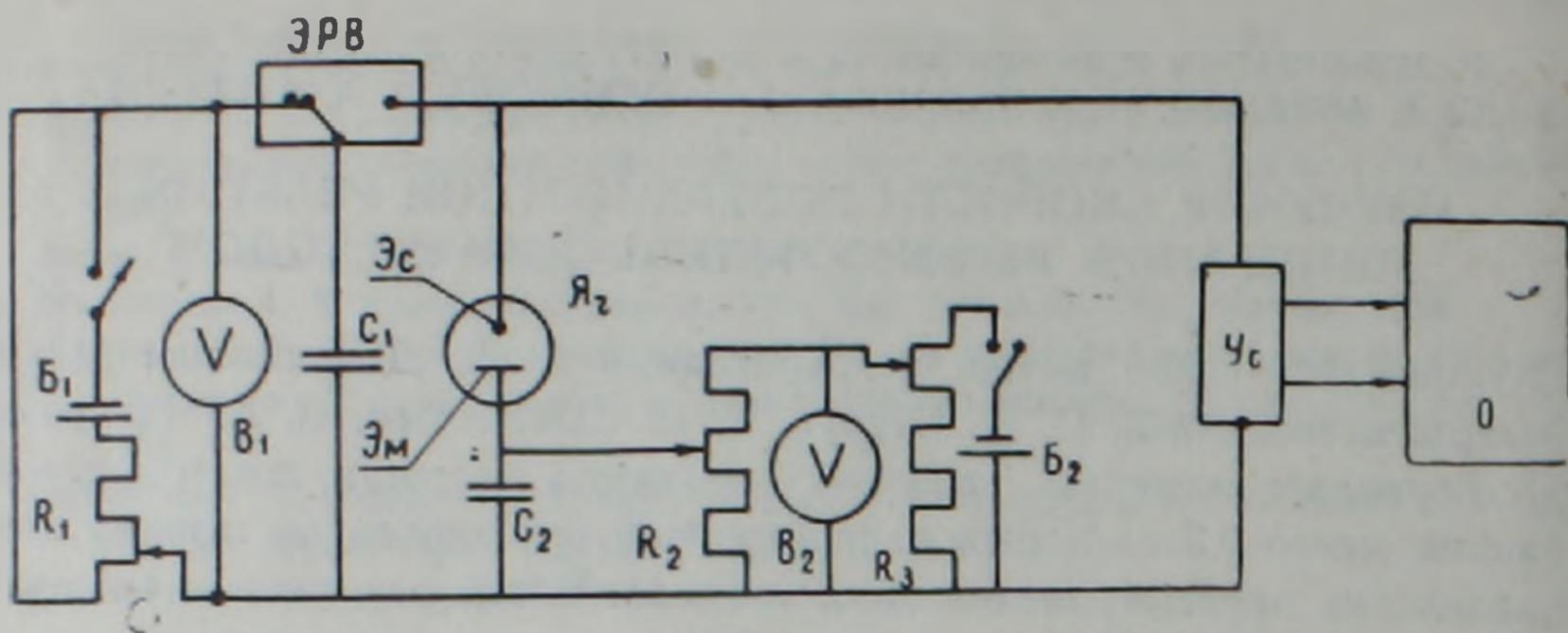


Рис. 1. Принципиальная схема измерительной установки для определения константы скорости поверхностной реакции взаимодействия реагентов с минералами кулоностатическим методом:  $B_1$ —аккумуляторная батарея на 10 в;  $B_2$ —аккумулятор на 1,5 в; ЭРВ—электронное реле времени;  $R_1$ —реостат на 150 ом;  $R_2$ —потенциометр на 50 ом;  $R_3$ —реостат на 150 ом;  $V_1$ —вольтметр на 12 в;  $V_2$ —вольтметр на 3 в;  $C_1$ —конденсатор на 0,1 мкф, 600 в;  $C_2$ —конденсатор на 300 мкф, 1000 в; Яч—измерительная ячейка на магнитной мешалке; Эс—хлорсеребряный электрод сравнения; Эм—исследуемый минерал—электрод; Ус—усилитель осциллографа; О—осциллограф, записывающий светочувствительной пленкой.

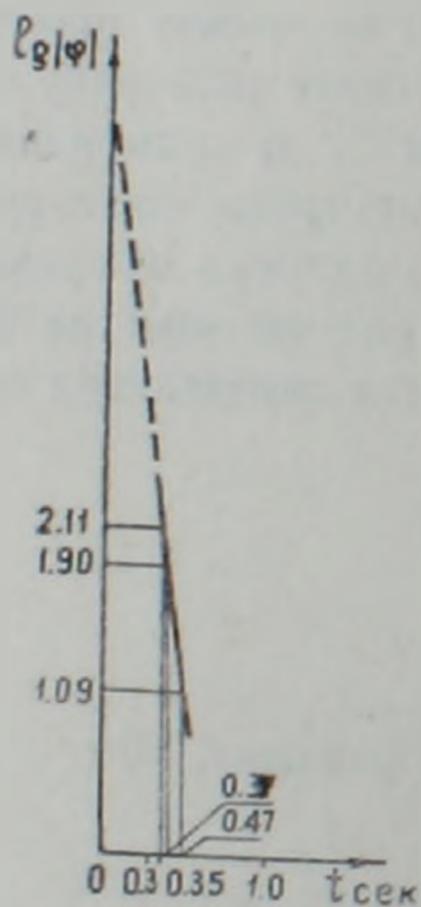


Рис. 2. Кривая зависимости  $\lg(\varphi) - t$  для халькопирита Шаумянского месторождения в результате воздействия соды.

Экспериментальные исследования изучения  $K_s$  проводились с использованием реагентов  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2S$ ,  $Na_2S_2O_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ , бутилового ксантогената, бутилового аэрофлота.

Испытания проводились на галените, халькопирите, пирите, сфалерите Шаумянского месторождения.

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Установлено, что наибольшей активностью по отношению к сульфидным минералам обладает ион ксантогената, причем его активность возрастает после обработки минералов содой.

Таблица 1

Константа скорости поверхностной реакции для минералов при воздействии реагентов

№ п/п	Реагент	Концентрация реагента, кмоль/м <sup>3</sup>	Галенит			Сфалерит			Халькопирит			Пирит		
			φ <sub>0</sub>	lgφ	K <sub>s</sub>									
1	Сода	1,32 · 10 <sup>-3</sup>	301,35	0,118	4,57 · 10 <sup>-17</sup>	301,35	0,141	5,46 · 10 <sup>-17</sup>	330,75	0,12	4,24 · 10 <sup>-17</sup>	355,25	0,129	4,24 · 10 <sup>-17</sup>
2	Ксантогенат	1,75 · 10 <sup>-4</sup>	301,35	0,115	1,34 · 10 <sup>-15</sup>	335,65	0,114	1,20 · 10 <sup>-15</sup>	303,8	0,104	1,21 · 10 <sup>-15</sup>	301,35	0,123	1,44 · 10 <sup>-15</sup>
3	Сода и ксантогенат	1,32 · 10 <sup>-3</sup> 1,75 · 10 <sup>-4</sup>	291,55	0,120	1,45 · 10 <sup>-15</sup>	271,95	0,110	1,43 · 10 <sup>-15</sup>	298,90	0,113	1,33 · 10 <sup>-15</sup>			
4	Сернистый натрий	2,13 · 10 <sup>-4</sup>	276,85	0,122	1,27 · 10 <sup>-15</sup>	328,3	0,134	1,18 · 10 <sup>-15</sup>	308,7	0,114	1,07 · 10 <sup>-15</sup>	298,9	0,129	1,25 · 10 <sup>-15</sup>
5	Сернистый натрий и ксантогенат	2,13 · 10 <sup>-4</sup> 1,75 · 10 <sup>-4</sup>	269,5	0,115	1,50 · 10 <sup>-15</sup>	323,4	0,130	1,42 · 10 <sup>-15</sup>	303,8	0,104	1,21 · 10 <sup>-15</sup>			
6	Гидросульфит натрия	9,65 · 10 <sup>-4</sup>	308,7	0,112	2,32 · 10 <sup>-16</sup>	325,85	0,123	2,41 · 10 <sup>-16</sup>	308,7	0,112	2,32 · 10 <sup>-16</sup>	372,4	0,124	2,13 · 10 <sup>-16</sup>
7	Гидросульфит натрия и ксантогенат	9,65 · 10 <sup>-4</sup> 1,75 · 10 <sup>-4</sup>	318,5	0,127	1,40 · 10 <sup>-15</sup>	308,7	0,100	1,14 · 10 <sup>-15</sup>	303,8	0,107	1,24 · 10 <sup>-15</sup>	362,6	0,121	1,18 · 10 <sup>-15</sup>
8	Сода и гидросульфит натрия	1,32 · 10 <sup>-3</sup> 9,65 · 10 <sup>-4</sup>	306,25	0,109	2,27 · 10 <sup>-16</sup>	291,55	0,121	2,65 · 10 <sup>-16</sup>	279,3	0,109	2,49 · 10 <sup>-16</sup>	286,65	0,111	2,47 · 10 <sup>-16</sup>
9	Сода, гидросульфит натрия и ксантогенат	1,32 · 10 <sup>-3</sup> 9,65 · 10 <sup>-4</sup> 1,75 · 10 <sup>-4</sup>	286,65	0,123	1,51 · 10 <sup>-15</sup>	291,55	0,107	1,29 · 10 <sup>-15</sup>	269,5	0,108	1,41 · 10 <sup>-15</sup>	274,4	0,106	1,36 · 10 <sup>-15</sup>
10	Бихромат калия	9,65 · 10 <sup>-4</sup>	276,85	0,112	2,21 · 10 <sup>-16</sup>				298,9	0,115	2,10 · 10 <sup>-16</sup>			
11	Сода и бихромат калия	1,32 · 10 <sup>-3</sup> 9,65 · 10 <sup>-4</sup>	303,80	0,117	2,10 · 10 <sup>-16</sup>				291,55	0,122	2,29 · 10 <sup>-16</sup>			
12	Бихромат калия и ксантогенат	9,65 · 10 <sup>-4</sup> 1,75 · 10 <sup>-4</sup>	308,7	0,100	1,14 · 10 <sup>-15</sup>				281,75	0,116	1,45 · 10 <sup>-15</sup>			
13	Аэрофлот бутиловый	1,183 · 10 <sup>-4</sup>				296,45	0,120	2,11 · 10 <sup>-15</sup>						

Для сфалерита бутиловый аэрофлот проявляет большую реакционную активность, чем бутиловый ксантогенат.

При воздействии  $\text{Na}_2\text{S}$  на галените и сфалерите наблюдается повышение  $K_s$ , для халькопирита она остается без изменения. При предварительной обработке минералов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  отмечается снижение скорости  $K_s$  для сфалерита и пирита; для халькопирита и галенита она несколько повышается.

В присутствии соды и гидросульфита натрия установлена та же тенденция  $K_s$  минералов, но величина скорости поверхностной реакции возрастает.

Бихромат калия снижает  $K_s$  галенита, в то время как она на халькопирите остается почти без изменения.

При подаче сочетания реагентов: гидросульфита натрия, бихромата калия, бутилового ксантогената и подогрева жидкой фазы до  $70^\circ\text{C}$  наблюдается снижение  $K_s$  галенита и повышение скорости поверхностной реакции халькопирита.

Таким образом, кулоностатический метод определения константы скорости поверхностей реакции позволил при изучении кинетики адсорбции реагентов на поверхности минералов показать, что:

гидросульфит натрия снижает  $K_s$  сфалерита и пирита;

бихромат калия снижает  $K_s$  галенита, не отражаясь на  $K_s$  халькопирита.

Арминпроцветмет

Поступила 18.III.1980.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дамаскин Б. Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций, МГУ, М., 1965.
2. Стурца Р. И., Шафеев Р. Ш., Чантурия В. А. Определение константы скорости поверхностной реакции взаимодействия реагентов с минералами кулоностатическим методом. Сб. «Вопросы теории и практики обогащения руд». «Наука», М., 1971.

