

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК: 549 : 537 : 536

Р. М. СИРУНЯН, Р. И. ИСААКЯН, В. А. ЧАНТУРИЯ, А. Л. САГРАДЯН,
С. А. АБРАМЯН, Н. Г. ЧАЛАБЯН, М. Т. БОЯДЖЯН

ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МИНЕРАЛОВ
ПО ИЗМЕРЕНИЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Измерения электропроводности (σ) и термоэлектрического потенциала (α) производятся для определения концентрации носителей свободных электронов и дырок, содержащихся в кристаллической решетке минералов. При оценке возможной связи и влияния отношений носителей заряда свободных электронов и дырок (n_e/n_p) на адсорбционную и флотационную активность минералов использован метод, разработанный И. Н. Плаксиным, Р. Ш. Шафеевым, В. А. Чантурия [1, 2].

Измерения σ и α сульфидных минералов: халькопирита, пирита, галенита, сфалерита выполнены на установках (рис. 1,2) [3]. При сохранении общих принципов определения электропроводности и термоэлектрического потенциала, описанных в литературе, в отличие от них, в наших схемах влияние переходного сопротивления, а также воздушных промежутков между зернами минералов (при измерении электропроводности) устраняется контролированием заданной степени их уплотнения омметром и применением тока высокой частоты. Измерительная чашечка—электрод увеличена до 25 мм, вместо применяемой—8 мм.

В результате этого, явления, связанные с контактами, не оказывают влияния на точность результатов измерений.

Для получения воспроизводимых результатов в измерительной части установки, при измерении термоэдс, встречно по компенсационной схеме включена хромель-копелевая термопара, которая учитывает изменение температуры чашечки—электрода в течение опыта и автоматически вносит поправку в показания потенциометра. Установка для определения электропроводности (рис. 1) состоит из измерительной ячейки (2), помещенной между неподвижным столиком (1) и микрометрическим винтом (3). Измерительная ячейка представляет собой насадку, состоящую из хромированных металлических дисков, из которых один насаживается и закрепляется на неподвижный нижний столик, а другой—закрепляется на конце микрометрического винта. Кольцо из оргстекла надевается на нижний металлический диск.

В ячейку (3) насыпается исследуемый минерал, крупностью—0,1 + —0,074 мм.

Измерительная ячейка (2) питается током высокой частоты (5 мГц) от высокочастотного генератора типа Г4-1А (4). При помощи микрометрического винта (3) микрометра определяется высота слоя минерала в измерительной ячейке (2).

Для определения величины тока, замеряется напряжение вольтметром типа В-3-5 (5), затем при помощи переключателя (10), тем

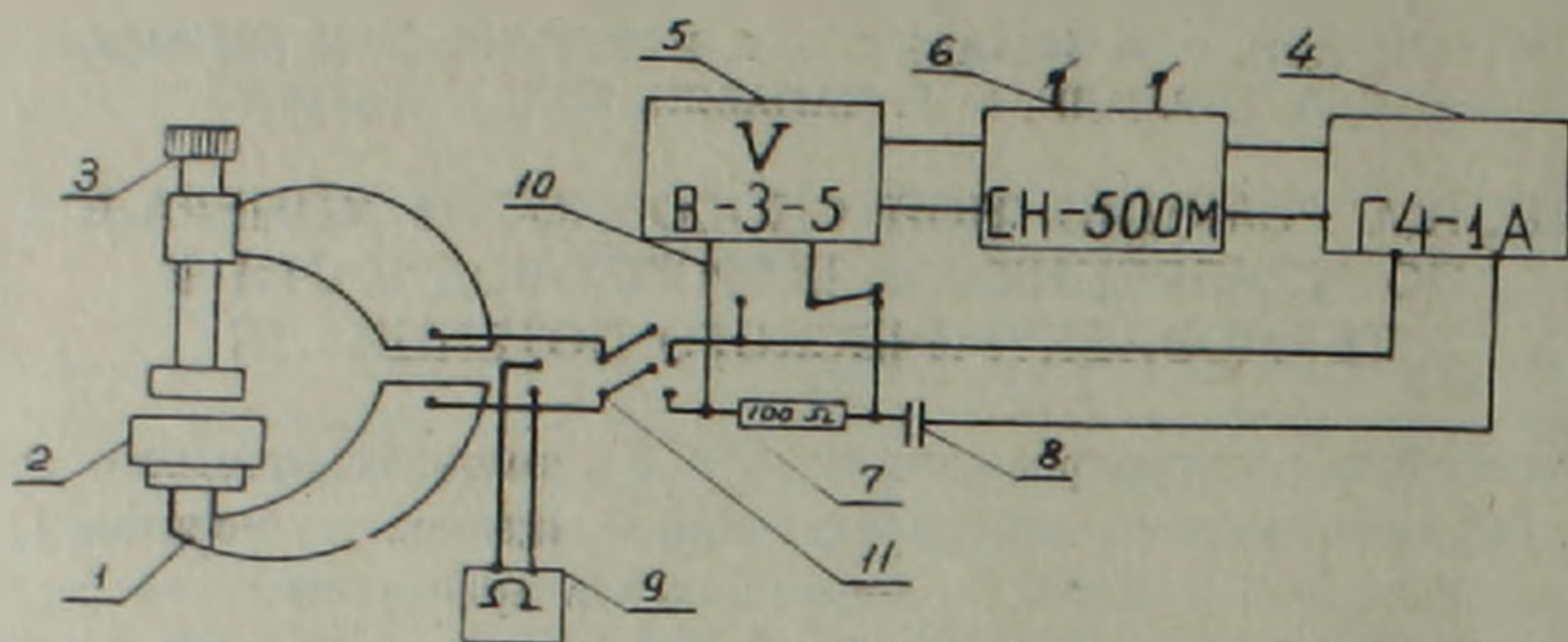


Рис. 1. Принципиальная схема измерительной установки для измерения электропроводности.

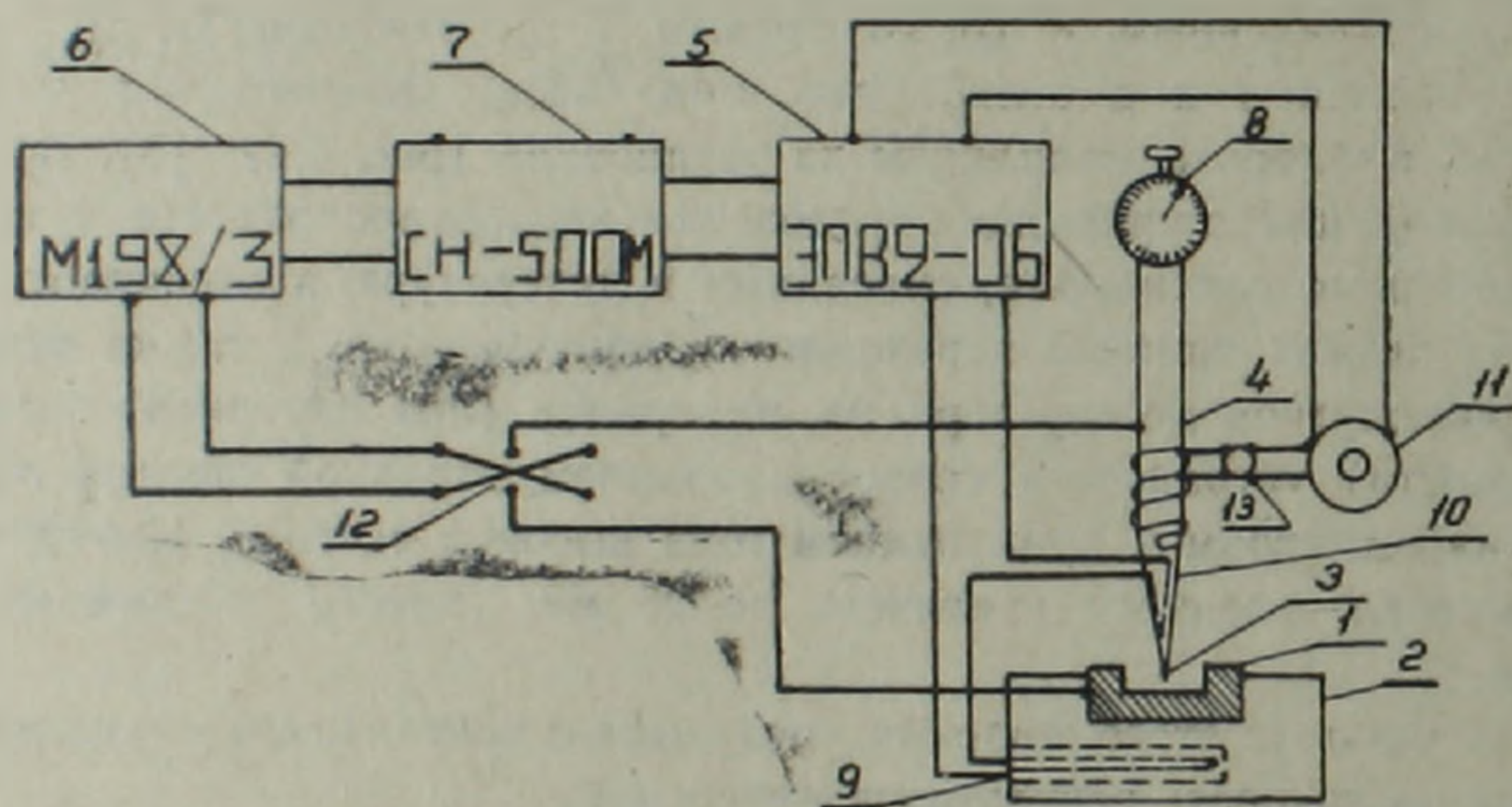


Рис. 2. Принципиальная схема установки для измерения термоэлектрического потенциала: сульфидных минералов.

же вольтметром (5) замеряется падение напряжения на резисторе, равном 100 ом (7). Затем, по формуле Ома, определяется величина тока, проходящего через измерительную ячейку.

Измеряя силу тока I и напряжение V , вычисляется сопротивление

$$R = \frac{V}{I \cdot 10^{-3}}. \quad (1)$$

Определив R , рассчитывается σ .

$$\sigma = \frac{1}{R}, \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \quad (2)$$

а, следовательно, и электропроводность минерала.

Расчет σ производится следующим образом. Известно, что удельное сопротивление

$$\rho = R \frac{S}{l}, \quad (3)$$

$$l = l_2 - l_1, \quad (4)$$

где l_1 —положение микрометра без минерала;

l_2 —положение микрометра с минералом;

l —высота слоя минерала или расстояние между электродами;

S —площадь соприкосновения образца, см^2 .

Установка для измерения термоэлектрического потенциала (рис. 2) состоит из чашечки—электрода для исследуемого минерала (1), изготовленной из хромированной латуни, ввинченной в алюминиевый радиатор (2), с карманом для компенсационной хромель-копелевой термопары (9); термошупа (3), изготовленного из хромированной латунной трубки, внутри которой находится хромель-копелевая термопара (10).

Термошуп (3) нагревается бифилярно намотанным хромель-никелевым проводом нагревателя (4). Измерение и регулировка температуры производится электронным потенциометром ЭПВ2-06 (5). Отсчет возникшего термоэлектрического потенциала производится прибором микро-амперметр-вольтметр М 198/3.

Переключатель (12) дает возможность производить определение как при «дырочной», так и электронной проводимости минералов.

Изменение температуры чашечки—радиатора, в течение всего опыта, учитывается компенсационной хромель-копелевой термопарой (9).

Нагрев бифилярной обмотки (4) осуществляется стабилизирующим током, подаваемым от стабилизатора типа СН-500М (7), напряжение которого регулируется трансформатором ЛАТР-2 (II), чем достигается постоянство нагрева термошупа.

Исследуемый минерал помещается в чашечку-электрод (1); по достижении заданной температуры—180—220°C, термошуп опускается, устанавливается номинальное давление (275 г), контролируемое положением стрелки индикатора (8).

Замер разности потенциалов между холодным и горячим концом столбика минерала, насыпанного в чашечку, производится спустя 1—2 мин на приборе М 198/3 (6).

Коэффициент термоэлектродвижущей силы рассчитывается по формуле

$$\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad \text{мкВ/}^\circ\text{C}, \quad (5)$$

где ΔV —возникшая эдс;

ΔT —разность (перепад) температуры.

После экспериментального определения σ и α рассчитываем концентрацию носителей электронов и дырок в см^3 минерала. Для расчетов используются формулы (1, 2):

для определения электропроводности

$$\sigma = e (n_e \mu_e + n_p \mu_p), \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \quad (6)$$

для определения термоэлектрического потенциала

$$\alpha = \frac{k}{\sigma} \left\{ \left[\frac{2(2\pi m K T)^{3/2}}{h^3 n_e} \right] - \frac{2(2\pi m K T)^{3/2}}{h^3 n_p} \right\} \text{ вольт/град} \quad (7)$$

или

$$\alpha = \frac{K A M}{\sigma} (n_e + n_p) \text{ вольт/град}, \quad (8)$$

где σ — удельная электропроводность; α — коэффициент термоэдс; μ — подвижность носителей электрического заряда; n_e — число электронов; n_p — число дырок; e — заряд электрона ($1,6 \times 10^{-19}$ кулона); m — масса электрона ($9,11 \times 10^{-28}$ г); K — постоянная Больцмана ($1,38 \times 10^{-16}$ эрг/град); T — абсолютная температура; h — постоянная Планка ($6,62 \times 10^{-27}$ эрг/с); A — постоянная, зависящая от характера рассеяния электронов в решетке минерала.

Из этих зависимостей видно, что

$$n_e + n_p = f(\sigma) \quad (9)$$

и

$$n_e - n_p = f(\alpha). \quad (10)$$

От совместного решения этих уравнений и подстановки числовых значений констант формулы приобретают вид:

$$n_{(e, p)} = \frac{260 \cdot 10^{18} \sigma + 1,45 \alpha \cdot \sigma \cdot 10^{-6} \cdot 10^{23}}{116 \mu_{(e, p)}} \quad (11)$$

и

$$n_e + n_p = \frac{6,25 \cdot 10^{18} \sigma}{\mu}. \quad (12)$$

Пример расчета показателей на халькопирите Шаумянского месторождения сводится к следующему:

$$\sigma = 3,97 \cdot 10^{-3} \quad \alpha = -3,99$$

$$\begin{aligned} n_{(e, p)} &= \frac{260 \cdot 10^{18} \cdot 3,97 \cdot 10^{-3} - 1,45 \cdot 3,99 \cdot 3,97 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-6} \cdot 10^{23}}{116 \cdot 10^3} \\ &= 8,88 \cdot 10^{12} \end{aligned}$$

$$(n_e + n_p) = \frac{6,25 \cdot 10^{18} \cdot 3,97 \cdot 10^{-3}}{10^3} = 24,81 \cdot 10^{12}$$

$$n_e = 15,93 \cdot 10^{12}$$

$$n_p = 8,88 \cdot 10^{12}$$

$$n_e/n_p = 15,93 \cdot 10^{12} : 8,88 \cdot 10^{12} = 1,79.$$

По экспериментальным результатам (табл. 1) установлено, что большинство исследуемых сульфидных минералов обладают электронной проводимостью, т. е. основными носителями электрического заряда

Таблица 1

Химический состав и экспериментальные результаты замеров и вычислений ϵ , α , η , η_p (ϵ —извлечение минералов в концентрат при беспенной флотации в трубке Халлимонда)

Минерал, месторождение	Химический состав, %										$\alpha \cdot 10^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	α мкв/град	Тип про- водимости	Принятая подвиж- ность	η нос/см ³	η_p нос/см ³	η, η_p	$\epsilon, \%$
	Zn	Cu	Fe	Pb	S	Cd	Au, г/т	Ag, г/т	Te	Se								
<i>Халькопирит</i>																		
Шаумян	—	32,87	30,38	—	36,43	—	—	—	—	—	$3,24 \times 10^{-3}$	98,46	п	1000	$13,39 \times 10^{12}$	$6,86 \times 10^{12}$	1,95	68,5
Маднеули	—	32,04	32,73	—	37,98	—	3,99	21,70	0,0039	0,023	$2,73 \times 10^{-3}$	90,91	п	1000	$11,25 \times 10^{12}$	$5,81 \times 10^{12}$	1,94	69,2
Шамлуг	—	30,30	31,28	—	37,10	—	—	—	—	—	$2,52 \times 10^{-3}$	54,97	п	1000	$10,27 \times 10^{12}$	$5,48 \times 10^{12}$	1,87	70,5
Дастакерт	—	34,41	30,49	—	36,54	—	—	18,9	—	—	$3,23 \times 10^{-3}$	36,68	п	1000	$13,10 \times 10^{12}$	$7,09 \times 10^{12}$	1,85	70,6
Шаумян	1,35	32,74	29,60	0,4	35,98	0,0133	28,80	956	0,0474	0,00184	$3,97 \times 10^{-3}$	3,99	п	1000	$15,93 \times 10^{12}$	$8,88 \times 10^{12}$	1,79	72,6
<i>Пирит</i>																		
Алаверди	—	—	47,68	—	52,0	—	1,04	5,0	—	—	$7,10 \times 10^{-4}$	122,86	п	100	$2,96 \times 10^{13}$	$1,48 \times 10^{13}$	2,0	55,0
Шамлуг	—	—	47,01	—	52,94	—	—	—	—	—	$6,59 \times 10^{-4}$	76,93	п	100	$2,71 \times 10^{13}$	$1,41 \times 10^{13}$	1,92	56,5
Маднеули	—	—	45,13	—	53,87	—	—	—	—	—	$8,19 \times 10^{-4}$	61,16	п	100	$3,35 \times 10^{13}$	$1,77 \times 10^{13}$	1,89	58,0
Кафан	—	—	48,23	—	52,97	—	—	—	—	—	$8,44 \times 10^{-4}$	49,70	п	100	$3,43 \times 10^{13}$	$1,84 \times 10^{13}$	1,86	58,2
Маднеули	—	—	45,13	—	53,87	—	—	—	—	—	$1,45 \times 10^{-3}$	40,01	п	100	$5,88 \times 10^{13}$	$3,18 \times 10^{13}$	1,85	59,5
Маднеули	—	—	45,13	—	53,87	—	—	—	—	—	$3,98 \times 10^{-4}$	13,28	п	100	$1,60 \times 10^{13}$	$0,89 \times 10^{13}$	1,80	61,5
Шаумян	0,56	0,80	48,23	0,63	52,97	0,00598	14,4	382,3	0,0129	0,00218	$5,52 \times 10^{-4}$	32,37	р	100	$1,26 \times 10^{13}$	$2,19 \times 10^{13}$	0,575	63,8
<i>Галенит</i>																		
Гюмушлуг	—	—	—	84,94	9,44	—	0,2	0,2	0,0005	0,0002	$8,64 \times 10^{-5}$	142,46	п	600	$6,03 \times 10^{11}$	$2,97 \times 10^{11}$	2,030	30,0
Шаумян	0,40	0,12	—	84,70	8,83	0,0062	112,3	3258,4	0,1888	0,0359	$9,78 \times 10^{-5}$	122,17	п	600	$6,78 \times 10^{11}$	$3,41 \times 10^{11}$	1,99	46,0
Турланское	—	—	—	85,6	8,73	—	0,2	0,2	0,0005	0,0002	$9,93 \times 10^{-5}$	161,11	р	600	$4,04 \times 10^{11}$	$6,30 \times 10^{11}$	0,641	57,0
Миргалымсай	—	—	—	85,52	8,56	—	0,2	0,2	0,00146	0,0002	$1,40 \times 10^{-4}$	91,59	р	600	$5,50 \times 10^{11}$	$9,08 \times 10^{11}$	0,606	62,0
<i>Сфалерит</i>																		
Газма	59,98	—	—	—	32,03	0,30	0,41	16,40	н/о	н/о	$8,78 \times 10^{-6}$	0,5	р	700	$2,81 \times 10^{10}$	$5,03 \times 10^{10}$	0,559	74,0
Шамлуг	62,92	—	—	—	33,0	0,26	0,41	9,2	н/о	н/о	$8,99 \times 10^{-6}$	0,5	р	700	$2,88 \times 10^{10}$	$5,15 \times 10^{10}$	0,559	76,0
Маднеули	65,10	—	—	—	32,8	0,18	н/о	3,5	0,0002	0,0002	$8,41 \times 10^{-6}$	0,5	р	700	$2,69 \times 10^{10}$	$4,82 \times 10^{10}$	0,558	75,2
Шаумян	60,10	0,46	—	0,60	31,67	0,478	14,50	307,0	0,0212	0,0025	$9,04 \times 10^{-6}$	0,5	р	700	$2,89 \times 10^{10}$	$5,18 \times 10^{10}$	0,558	75,6

в них являются электроны. Встречаются минералы и с дырочной проводимостью.

Сопоставление зависимостей между соотношением концентраций носителей заряда электронов к дыркам сульфидных минералов, с их флотационной активностью в области рН 7,2—7,4, т. е. близкой к изоэлектрической точке, показало следующее:

	n_e/n_p	ϵ , %
халькопирит	1,95—1,79	69,0—72,6
пирит	2,0—0,575	55,0—63,8
галенит	2,03—0,606	30,0—62,0
сфалерит	0,559	74,0

В соответствии с ранее проведенными работами [3] показано, что с повышением отношения n_e/n_p для минералов в большинстве случаев наблюдается закономерное уменьшение извлечения при флотации.

Объяснение этому явлению дано в работах И. Н. Плаксына, Р. Ш. Шафеева, В. А. Чантурия [1, 2, 4] и нашло отражение в наших. Наличие свободных электронов в объеме минерала повышает электрохимический потенциал в отрицательную сторону, затрудняя переход электронов из жидкой фазы в твердую, т. е. влияет на адсорбцию анионов ксантогената на поверхности минерала. Наличие же свободных электронных вакансий (дырок) в поверхностных слоях минерала облегчает электронные переходы из жидкой фазы и способствует более прочной адсорбции реагента, а отсюда и повышению извлечения металла при флотации.

Таблица 2

Влияние восстановителя и окислителя на соотношение концентраций свободных носителей зарядов и их флотационное извлечение (минералов из руды Шаумянского месторождения; концентрация растворов реагентов—1%)

Минерал	Тип проводимости	Минерал, не обработанный реагентом		Минерал, обработанный раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$		Минерал, обработанный раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	
		n_e/n_p	ϵ	n_e/n_p	ϵ	n_e/n_p	ϵ
Халькопирит	n	1,95	68,5	1,90	69	1,85	70,0
Пирит	p	0,575	63,8	2,20	42	2,0	55,0
Галенит	n	1,99	46,0	0,57	69	2,35	25,0
Сфалерит	p	0,558	75,6	2,4	20	—	—

В случае повышения концентрации свободных электронов происходит торможение анионов ксантогената вследствие затруднения перехода электронов анионов жидкой фазы пульпы 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, препятствующим адсорбции анионов ксантогената, что подтверждается измерениями электродного потенциала минерала, почти всегда отрицательного относительно водородного электрода. Только после воздействия кислорода на поверх-

ность, электродный потенциал начинает изменяться в положительную сторону, т. е. создаются благоприятные условия для адсорбции анионов ксантогената.

Изучение флотационных реагентов: восстановителя ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) и окислителя ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) на соотношение n_e/n_r и e при их действии на поверхность минералов показало закономерность, приведенную в табл. 2.

Таким образом, вновь подтверждается ранее выведенное положение о возможности путем регулирования соотношения свободных носителей зарядов, добиться необходимых условий осуществления флотации одних минералов и депрессировать флотацию других.

Заключение

Полученные результаты экспериментального исследования и сопоставления n_e/n_r на поверхностные свойства минералов подтвердили правильность принятой теоретической концепции о действии реагентов на поверхности минерала, с учетом явлений, протекающих на границе раздела фаз минерал-раствор.

Арминпроцветмет

Поступила 18. III. 1980.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плаксин И. Н., Шафсев Р. Ш., Чантурия В. А. VIII международный конгресс по обогащению полезных ископаемых. Л., 1968.
2. Плаксин И. Н. Обогащение полезных ископаемых. Избр. труды АН СССР, Наука, М., 1970.
3. Саградян А. Л. Обогащение руд Армении «Айастан», Ереван, 1973.
4. Чантурия В. А., Шафеев Р. Ш. Химия поверхностных явлений при флотации. Недра, М., 1977.

АЙКАКАН ССХ ГИТУТЮННЕРИ АКАДЕМИИ ТЕХЕКАГИР ГИТУТЮННЕР ЕРКРИ МАСИН

В журнале «Известия Академии наук Армянской ССР, Науки о Земле» публикуются результаты теоретических, экспериментальных и практических исследований, проводимых в научно-исследовательских институтах, вузах и производственных геологических организациях республики и сопредельных районов в области геологии, геофизики и физической географии.

Выходят 6 раз в год. Цена годового комплекта 5 руб. 40 коп.

Технический редактор Л. А. АЗИ БЕКЯН

Сдано в набор 16.09. 1982 г. Подписано к печати 6.XII. 1982 г. ВФ 04698.

Бумага № 1. 70x108/16. Высокая печать. Печ. ли. 5,63. Уся. печ. лист. 7,88.

Учет.-изд. 6,54. Тираж 470. Заказ 1010. Издат. 5789.

375019, Ереван, Барекамутян, 24-а. III эт., т. 27—95—194

Издательство АН Арм.ССР, Ереван—19, Барекамутян 24-г.

Типография Издательства Академии наук АрмССР, Ереван-19, Барекамутян, 24.