УДК 622.765.4

И.В. Пестряк, В.В. Морозов

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ МЕДИ НА ФЛОТИРУЕМОСТЬ МОЛИБДЕНИТА

На основе термодинамического анализа установлена вероятность активации молибденита ионами меди, присутствие в оборотной воде и жидкой фазе пульпы в опервциях измельчения и флотации. Механизм активации поверхности молибденита включает процесс окисления минерала ионами меди и вытеснение с его поверхности молибдат-ионов. Показано, что закрепившиеся на поверхности молибденита ионы меди активно взаимодействуют с неионогенным собирателем класса эфиров ксантогеновых кислот и способствуют гидрофобизации окисленных участков поверхности минерала. Активация молибденита ионами меди способствует повышении флотируемости минерала, в наибольшей степени — в области щелочных сред.

Ключевые слова: медно-молибденовые руды, молибденит, ионы меди, активация, термодинамическое моделирование, измельчение, флотация.

DOI: 10.25018/0236-1493-2017-12-0-176-182

При ведении процесса обогащения в условиях оборотного водоснабжения в жидкой фазе пульпы происходит накапливание ионов металлов и кислотных остатков, многие из которых негативно влияют на процесс флотации [1]. Особенно сильно эти эффекты проявляются при вовлечении в водооборот карьерных, подтвальных и поддамбных вод, насыщенных ионами тяжелых металлов [2].

Для медно-молибденовых руд, характеризующихся специфическим минеральным составом, данная проблема изучена в значительно меньшей мере. Необходимость исследований в этом направлении обусловлена значительными потерями молибдена, извлечение которого часто не превышает 50% и резко изменяется при нарушениях регламента оборотного водоснабжения [3, 4].

Таблица 1

Ионный состав пульпы в операции измельчения — классификации

Концентрация компонента	Единицы измерения	Интервал	Среднее значение	Коэффициент вариации
Ионов водорода	pH	6,4—8,7	7, 65	0,11
Ионов меди	мг/л	0,1—2,5	0,23	0,27
Ионов железа	мг/л	1,9—10,1	4,15	0,33
Молибдатных ионов	мг/л	0,4—2,9	1,66	0,31
Бикарбонатных ионов	мг/л	14—142	73,3	0,25
Сульфатных ионов	мг/л	112—295	175,4	0,16

ISSN 0236-1493. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № 12. С. 176–182.
© И.В. Пестряк, В.В. Морозов. 2017.

Таблица 2

Термодинамические константы уравнений реакций на поверхности молибденита и уравнения связи

№ п/п	Уравнения реакций	ΔG^0, КДж/моль	E^0
1	$2MoS_2 + 2H^+ + 2e = Mo_2S_3 + H_2S$	29,94	–0,154
2	$2MoS_2 + H^+ + 2e = Mo_2S_3 + HS^-$	69,916	–0,363
3	$2MoS_2 + 2e = Mo_2S_3 + S^{2-}$	149,946	–0,776
4	$MoS_2 + 10H_2O = MoO_2 + 2HSO_4^- + 18H^+ + 16e$	–561,891	0,362
5	$MoS_2 + 12H_2O = MoO_4^{2-} + 2SO_4^{2-} + 24H^+ + 18e$	–751,85	0,433
6	$MoO_2^{2+} + 2e = MoO_2$	–124,07	0,639
7	$MoO_2 + H_2O = MoO_3 + 2H^+ + 2e$	131,822	0,679
8	$MoO_3 + H_2O = MoO_4^{2-} + 2H^+$	36,349	$\lg K = -6{,}36-$
9	$MoO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = MoO_2 + 2H_2O$	–162,499	0,842

Анализ результатов измерений ионного состава жидкой фазы в операции шарового измельчения на обогатительной фабрике ГОКа Эрдэнэт показал, что в ней присутствуют обнаружимые концентрации ионов меди, железа и молибдена (табл. 1). Источником этих ионов являются как процессы измельчения, сопровождающиеся растворением окисленных минералов, так и оборотная вода.

В операции коллективной медно-молибденовой флотации вследствие добавок извести щелочность среды значительно выше, однако и в этих условиях присутствуют обнаружимые концентрации ионов меди и железа, а концентрация растворимого молибдена в форме преимущественно молибдатных ионов практически не изменяется.

Обнаружимые концентрации ионов меди и железа могут быть связаны как с замедленностью осаждения, так и с наличием ионов меди (+1) и железа (+2), граничное pH осаждения которых значительно выше.

Имеющиеся данные о ионном составе жидкой фазы пульпы позволяют оценить вероятность изменения состава поверхности молибденита вследствие протекания процессов активации ионами меди. Для проведения теоретического исследования вероятности процессов активации была применена классическая методика расчетов на основе термодинамического анализа вероятных реакций на границе раздела твердое — жидкое [5]. Первым этапом исследования явился анализ устойчивых форм молибдена и меди, в которых они присутствуют в пульпе в операциях измельчения и флотации.

При проведении термодинамического анализа в расчет принимались реакции, проходящие с участием соединений молибдена. Для расчетов использовались значения энергий образования термодинамически стабильных форм соединений меди и молибдена [6, 7], по которым были рассчитаны значения констант равновесия реакций ионного растворения.

С использованием результатов термодинамических расчетов была построена диаграмма термодинамической стабильности молибденита в координатах pH—E (рис. 1), позволяющая оценить состав поверхности минерала в условиях измельчения и коллективной медно-молибденовой флотации.

Результаты расчетов показывают, что в рассматриваемых условиях измельчения и флотации конечным продуктом

окисления молибденита является молибдат ион. Последнее соответствует результатам анализа жидкой фазы, согласно которым в жидкой фазе пульпы в операциях измельчения и флотации присутствует заметное количество молибдена в растворенной форме. Однако, кинетика окисления молибденита весьма медленная, что обуславливает преобладание на поверхности минерала самого молибденита или диоксида молибдена, являющегося относительно устойчивой в нейтральной и слабокислой среде промежуточной формой стадиальной реакции окисления молибденита.

В работах российских и зарубежных исследователей весьма подробна изучены реакции активации сульфидных минералов с участием ионов и других соединений меди в жидкой фазе пульпы различных флотационных систем [3, 5, 8]. Анализ результатов расчетов для системы соединений меди показывает, что равновесная концентрация катионов меди в жидкой фазе в интервале pH 7—10 будет определяться реакцией ионного растворения гидроксидоокарбоната меди, являющегося термодинамически стабильной формой соединений меди. Смещение pH среды в кислую область ведет к росту концентрации ионов меди за счет растворения гидроксидокарбонатов меди. В более щелочной среде преобладающим соединением становится гидроксид меди [5]. Однако, рядом исследователей показано, что концентрация ионов меди заметно отличается отравновесной, что объясняется замедленностью и стадиальностью процесса кристаллизации [9].

Реакции активации молибденита ионами меди сопровождаются протеканием окислительно восстановительных процессов. Предполагая стадиальное протекание реакций активации и несоответствие концентраций в объеме жидкой среды и на поверхности минерала предполагается выделение трех групп реакций активации, представленных в табл. 3. Первая группа реакций (1—3) предполагает действие на молибденит ионов Cu^{2+} и протекание окислительно-обменной реакции с образованием H_2MoO_4, $HMoO_4^-$, MoO_4^{2-}. Вторая группа реакций предполагает действие на

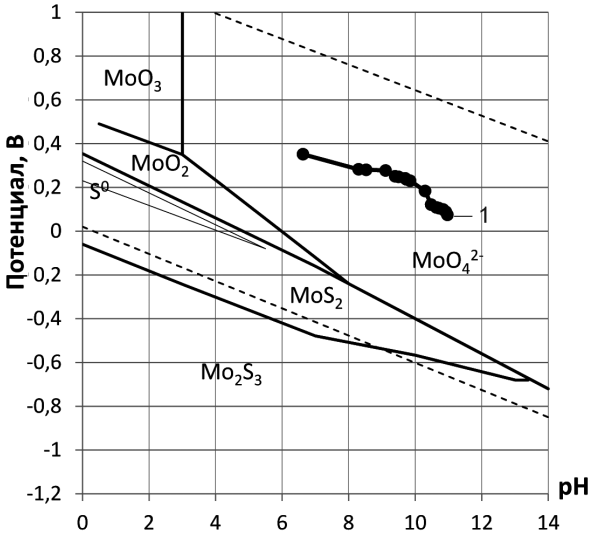

Рис. 1. Диаграммы термодинамической стабильности молибденита в условиях измельчения и коллективной медно-молибденовой флотации: 1 — измеренный электродный потенциал молибденита в операциях измельчения и коллективной флотации

Таблица 3.

Реакции активации молибденита ионами меди и уравнения связи между параметрами жидкой фазы

№ п/п	Уравнения реакций	ΔG^0, КДж/моль	E^0
1	$MoS_2 + 2Cu^{2+} + 4H_2O = 2CuS + H_2MoO_4 + 6H^+ + 2e$	83,571	0,433
2	$MoS_2 + 2Cu^{2+} + 4H_2O = 2CuS + HMoO_4^- + 7H^+ + 2e$	115,023	0,596
3	$MoS_2 + 2Cu^{2+} + 4H_2O = 2CuS + MoO_4^{2-} + 8H^+ + 2e$	150,196	0,778
4	$MoS_2 + 2Cu^{2+} + 2H_2O = 2CuS + MoO_2 + 4H^+$	-4,56	lg*K* = 3,35-
5	$MoS_2 + (CuOH)_2CO_3 + 2H_2O = 2CuS + 3H^+ + HMoO_4^- + H_2CO_3 + 2e$	102,245	0,529
6	$MoS_2 + (CuOH)_2CO_3 + 2H_2O = 2CuS + 4H^+ + MoO_4^{2-} + H_2CO_3 + 2e$	87,846	0,455
7	$MoS_2 + (CuOH)_2CO_3 + 2H_2O = 2CuS + 5H^+ + MoO_4^{2-} + HCO_3^- + 2e$	124,256	0,644

молибденит ионов Cu^{2+} и образование MoO_2 исключительно по обменной реакции (4). Третья группа реакций предполагает действие на молибденит ионов Cu^{2+}, находящихся в равновесии и осажденной формой — $(CuOH)_2CO_3$ и протекание окислительно-обменной реакции с образованием $HMoO_4^-$ и MoO_4^{2-} (5—7).

Результаты расчетов представлены в форме диаграммы Е—pH (рис. 2), на которой представлены границы области активации. Рассчитанные с использованием выбранных уравнений и области значений Е и pH молибденита в рассматриваемых процессах измельчения и флотации.

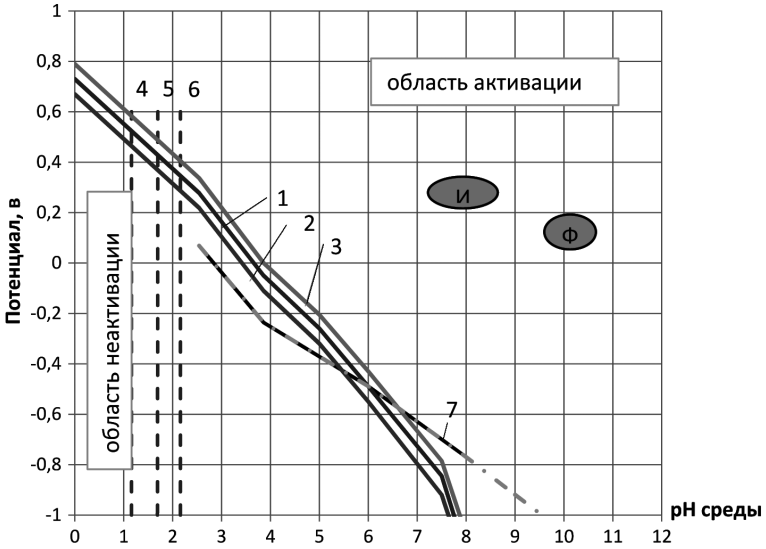

Рис. 2. Границы области активации молибденита ионами меди в различных условиях: 1—3 — по данным о соотношениях средних концентраций ионов Cu^{2+} и H_2MoO_4, $HMoO_4^-$, MoO_4^{2-}; 4—6 — по данным о средних концентраций ионов Cu^{2+} в области устойчивости MoO_2; 7 — по средней концентрации ионов MoO_4^{2-} в области устойчивости $(CuOH)_2CO_3$; И, Ф — области потенциалов молибденита и pH среды, соответствующие условиям измельчения и флотации

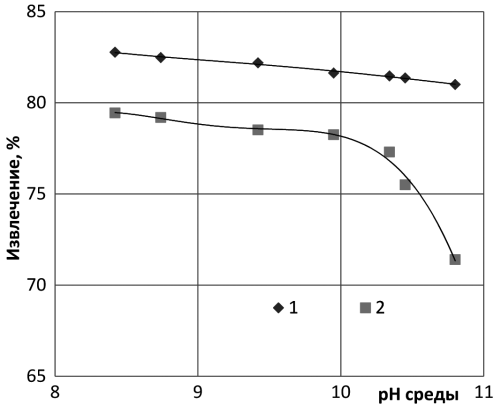

Рис. 3. Зависимости флотируемости молибденита от pH: 1 — базовый опыт, без добавок солей меди; 2 — с подачей солей меди (10 мг/л Cu^{2+})

Иллюстрирующая результаты расчетов диаграмма показывает, что молибденит может активироваться ионами меди как в условиях измельчения, так и в условиях коллективной медно-молибденовой флотации, о чем говорит расположение областей потенциалов молибденита и pH среды сверху от уравнений 1—3, 7, справа от линий уравнений 4, 5, 6.

Для экспериментальной проверки результатов термодинамических расчетов и выбора наиболее вероятных процессов в реальных системах были поставлены опыты по взаимодействию шламовой фракции молибденита (–1 мкм) с растворами, содержащими ионы меди при различных pH. При эксперименте измерялась концентрация ионов меди до и после взаимодействия со шламовой фракцией молибденита.

По убыли концентрации ионов меди в водной среде можно определить количество меди, поглощаемое навеской молибденита. Аналогичным образом, по изменению концентрации молибдат-ионов, определяется количество молибдена, перешедшего в жидкую фазу. По соотношению концентраций поглощенных и выделившихся ионов меди и молибдена можно сделать вывод о характере протекающей реакции. Результаты измерений показали, что проведенных экспериментах количество поглощенной меди в мольном выражении вдвое превышало количество перешедших в раствор молибдат-ионов.

По диагностированному соотношению количеств поглощенной меди и выделившегося молибдат-иона в мольном исчислении (0,55) можно сделать вывод обменно-окислительном характере протекающей реакции, описываемой уравнением 3 в табл. 3.

Результаты рентгенофлюоресцентного анализа показали, что ушедшая из раствора медь закрепляется на поверхности молибденита. Эта медь адсорбционно активна по отношению к неионогенным собирателям, что подтверждается ИК спектрами шламового класса молибденита, прошедшего последовательную обработку ионами меди и эфиром ксантогеновой кислоты.

Закрепление смеси собирателей на поверхности молибденита способствует повышению его флотируемости, особенно в щелочной среде, вследствие гидрофобизации частично окисленной поверхности минерала собирателем с активными центрами, взаимодействующими с минералом по механизму слабой хемосорбции [5, 10].

Для определения влияния на флотацию молибденита процесса активации

ионами меди были поставлены флотационные опыты. В экспериментах проводилась флотация молибденита в режиме коллективной медно-молибденовой флотации на обогатительной фабрике ГОКа «Эрдэнэт». Флотация проводилась при pH от 8,3 до 10,8 при концентрации собирателя Aeromix 5140, представляющего собой смесь эфиров ксантогеновых кислот и нефтепродуктов, 15 мг/л с использованием в качестве вспенивателя реагента МИБК. Перед флотацией навеска минерала обрабатывалась раствором медного купороса с концентрацией 10—20 мг/л при различных pH, регулируемой добавками раствора NaOH.

Как видно из рис. 3, при флотации мономинеральной фракции молибденита после ее активации ионами меди наблюдается как общее увеличение извечения молибденита в концентрат на 4—5%, так и устойчивая флотация минерала в щелочной среде при pH более 10,4.

Полученные результаты показывают, что содержащиеся в жидкой фазе ионы меди, приводят к активации поверхности и изменению флотируемости молибденита, причем характер изменения флотируемости. Такие процессы с одной стороны способствуют увеличению извлечения молибденита в концентрат медно-молибденовой флотации, а с другой стороны будут снижать показатели в селективном цикле вследствие сближения флотационных свойств медных минералов и активированного ионами меди молибденита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баймаханов М.Т.* Бессточная система водооборота обогатительных фабрик цветной металлургии с одновременным совершенствованием их технологии // Цветные металлы. — 2010. — № 4. — С. 22—25.

2. *Морозов В.В.* Научные основы очистки сточных и кондиционирования оборотных вод горно-обогатительных комбинатов с утилизацией ценных компонентов // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 1999. — № 6. — С. 14—16.

3. *Albrecht T.W.J., Addai-Mensah J., Fornasiero D.* Critical copper concentration in sphalerite flotation: Effect of temperature and collector. Int. J. Miner. Process. 2016, 146. Pp. 15—22.

4. *Пестряк И.В.*, Эрдэнэтуяа О., *Морозов В.В.* Исследования и испытания безреагентного кондиционирования стоков промышленного узла горно-обогатительного комбината // Научный вестник МГГУ. — 2012. — № 12. — С. 66—80.

5. *Абрамов А.А.* Флотация. Физико-химическое моделирование процессов. — М.: Горная книга, 2010. — 607 с.

6. *Термические* константы веществ: база данных. URL: http://www.chem.msu.su/cgibin/tkv.plshow=welcome.html

7. *JANAF* Thermochemical Tables. Third Edition. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. Vol. 14, Suppl. 1.

8. *Zanin M., Ametov I., Grano S., Zhou L., Skinner W.* A study of mechanisms affecting molybdenite recovery in a bulk copper/molybdenum flotation circuit. Int. J. Miner. Process. 2009, 93. Pp. 256—266.

9. *Орлов Ю.Ф.*, *Маслов Е.И.*, *Белкина Е.И.* Растворимость гидроксидов металлов // Журнал неорганической химии. — 2013. — Т. 58. — № 11 — С. 1458—1466.

10. *Nakhael F., Irannajad M.* Investigation of effective parameters for molybdenite recovery from porphyry copper ores in industrial flotation circuit // Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2014. Vol. 50(2). Pp. 477—491. ГИАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Пестряк Ирина Васильевна[1] — кандидат технических наук, доцент, e-mail: spestryak@mail.ru,

Морозов Валерий Валентинович[1] — доктор технических наук, профессор, e-mail: dchmggu@mail.ru,

[1] НИТУ «МИСиС».

ISSN 0236-1493. Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2017. No. 12, pp. 176–182.
UDC 622.765.4

I.V. Pestryak, V.V. Morozov

MODELING AND ANALYSIS OF COPPER ION EFFECT ON MOLYBDENITE FLOATABILITY

On the basis of thermodynamic analysis, the probability of activation of molybdenite by copper ions, the presence in recycled water and liquid phase of the pulp in the operations of grinding and flotation is established. The mechanism of activation of the molybdenite surface includes the process of oxidation of the mineral by copper ions and the displacement of molybdate ions from its surface.

It is shown that copper ions fixed on the molybdenite surface interact actively with a non-ionic collector of the class of esters of xanthogenic acids and promote the hydrophobization of oxidized sections of the surface of the mineral. Activation of molybdenite by copper ions promotes an increase in the flotation of the mineral, most of all in the alkaline media.

Key words: copper-molybdenum ores, molybdenite, copper ions, activation, thermodynamic modeling, grinding, flotation.

DOI: 10.25018/0236-1493-2017-12-0-176-182

AUTHORS

Pestryak I.V.[1], Candidate of Technical Sciences,
Assistant Professor,
e-mail: spestryak@mail.ru,
Morozov V.V.[1], Doctor of Technical Sciences,
Professor, e-mail: dchmggu@mail.ru,
[1] National University of Science and Technology «MISiS»,
119049, Moscow, Russia.

REFERENCES

1. Baymakhanov M.T. *Tsvetnye metally*. 2010, no 4, pp. 22—25.
2. Morozov V.V. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. 1999, no 6, pp. 14—16.
3. *Albrecht T.W.J., Addai-Mensah J., Fornasiero D.* Critical copper concentration in sphalerite flotation: Effect of temperature and collector. *Int. J. Miner. Process*. 2016, 146. Pp. 15—22.
4. Pestryak I.V., Erdenetuyaa O., Morozov V.V. *Nauchnyy vestnik MGGU*. 2012, no 12, pp. 66—80.
5. Abramov A.A. *Flotatsiya. Fiziko-khimicheskoe modelirovanie protsessov* (Flotation. Physicochemical modeling of the process), Moscow, Gornaya kniga, 2010, 607 p.
6. *Termicheskie konstanty veshchestv: baza dannykh* (Thermal constants of a substance: data base), http://www.chem.msu.su/cgibin/tkv.plshow=welcome.html
7. JANAF Thermochemical Tables. Third Edition. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1985. Vol. 14, Suppl. 1.
8. Zanin M., Ametov I., Grano S., Zhou L., Skinner W. A study of mechanisms affecting molybdenite recovery in a bulk copper/molybdenum flotation circuit. *Int. J. Miner. Process*. 2009, 93. Pp. 256—266.
9. Orlov Yu.F., Maslov E.I., Belkina E.I. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. 2013, vol. 58, no 11, pp. 1458—1466.
10. Nakhael F., Irannajad M. Investigation of effective parameters for molybdenite recovery from porphyry copper ores in industrial flotation circuit. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2014. Vol. 50(2). Pp. 477—491.