Записки Ленинградского горного института им.Г.В.Плеханова.
Т. 126. Л., 1991

УДК 621.622.648

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ БОРЬБЫ С СОЛЕОРГАНИЧЕСКИМИ ОТЛОЖЕНИЯМИ В СИСТЕМЕ ГИДРОТРАНСПОРТА

А.С.МЕДВЕДЕВ, М.М.КРЫЖАНОВСКИЙ

Современное развитие народного хозяйства связано с увеличением объемов переработки цветных и черных металлов, горно-металлургического сырья и строительных материалов на горно-металлургических комбинатах. В СССР гидротранспортными системами на значительные расстояния перемещается в год свыше 3 млрд.т сыпучих материалов. Единственным недостатком гидротранспортных линий, особенно технологических, является зарастание их внутренней поверхности солеорганическими отложениями, что значительно повышает энергозатраты и снижает долговечность всей системы.

Во многих процессах физико-химической технологии, связанных с границей раздела твердой и жидкой фаз, часто наблюдается возникновение электрического потенциала на зернах минерала. Наличие этого потенциала оказывает определенное влияние на процесс адсорбции различных веществ на поверхности частиц и на их поверхностные химические свойства. Вследствие этого представляют интерес некоторые вопросы, связанные с особенностями возникновения электрического потенциала на частицах минералов и других материалов, а также определение его влияния на адсорбционные и химические свойства частиц, взвешенных в жидкой фазе различных пульп.

Граница раздела фаз имеет определенную свободную энергию, которая обусловлена неполной компенсацией сил между компонентами фаз на границе раздела. Вблизи границы раздела фаз по обе стороны возникает слой, в котором состав и свойства отличаются от объемных. Этот слой имеет определенную конечную величину. Слой, в котором наблюдается изменение свойств поверхности минерала в зависимости от его электрического состояния и происходит изменение вещественного состава жидкой фазы, называется двойным электрическим слоем (ДЭС).

При рассмотрении строения и влияния ДЭС на взаимодействие различных компонентов жидкой фазы с поверхностью твердого тела необходимо учитывать различную природу возникновения скачка потенциала на границе металл – раствор и минерал – раствор. В случае металла в жидкую фазу переходят только катионы, непрерывному переходу которых препятствует постоянно растущий отрицательный заряд поверхности, обусловленный избыточной концентрацией

электронов, оставшихся в металле. В случае минерала в жидкую фазу переходят как катионы, так и анионы, т.е. компоненты решетки, имеющие противоположный заряд. Повышенный переход катионов в раствор сообщает отрицательный заряд поверхности, и наоборот, в случае предпочтительного перехода анионов в раствор поверхность приобретает положительный заряд. Следовательно, при изменении условий внешней среды можно управлять процессом перехода заряженных ионов через границу раздела фаз и изменить в желаемом направлении электрический потенциал поверхности. Изменение заряда поверхности позволяет контролировать адсорбционные и химические поверхностные процессы, протекающие на границе раздела твердой и жидкой фаз.

Присутствие в пульпе ионов и молекул, валентные электроны которых способны иметь различные энергетические состояния и переходить на различные орбиты, является причиной возникновения окислительно-восстановительных процессов, которые стремятся при установлении равновесия снизить свободную энергию системы путем перегруппировки электронов по энергетически более выгодным валентным состояниям. Прибавление или удаление ионов и молекул, которые могут изменить окислительно-восстановительные свойства жидкой фазы пульпы, отражается на общей свободной энергии валентных связей всей системы. Интенсивность химических реакций в данном случае будет определяться разностью свободных энергий реагирующих веществ. В связи с этим величина окислительно-восстановительного потенциала нередко является решающим фактором, определяющим направление и интенсивность электронных переходов через границу раздела твердой и жидкой фаз.

В общем случае электрохимический потенциал поверхность минерала является следствием совместного протекания двух процессов: растворения ионов с поверхности минерала и появления заряда поверхности при этом растворении. Эти два процесса взаимно противоположны. Отрыв иона от кристаллической решетки и переход его в раствор зависят от прочности связи с соседними ионами в кристалле, температуры окружающей среды, сильного ослабления электростатического притяжения ионов полярными молекулами воды и содержания в растворе одноименных ионов. Процесс растворения кристалла минерала в воде будет продолжаться до тех пор, пока не установится равенство химических потенциалов компонентов кристаллической решетки в минерале и водном растворе, т.е. пока не будет достигнут минимум свободной энергии всей системы минерал - раствор.

При рассмотрении электрохимических процессов целесообразно сначала выяснить детали механизма возникновения скачка электрического потенциала на границе раздела фаз, а затем исследовать особенности распределения электрического потенциала на поверхности образцов минерала. Возникновение и дальнейшее изменение электрохимического потенциала на поверхности минерала обусловлено в основном следующими процессами: неэквивалентность перехода катионов и анионов кристаллической решетки минерала в водный раствор; избирательная адсорбция ионов на поверхности частиц минералов из водного раствора; избирательная адсорбция молекул, обладающих дипольным моментом.

Электрохимический потенциал системы является термодинамической функцией, аналогично химическому потенциалу, и при равновесии его разность во всех точках системы должна быть равна нулю. Достижение этого нуля может быть осуществлено не только путем переноса вещества через границу фаз, но и просто термодинамическим путем, при котором при разности температур тепловых эффектов или свободных энергий произойдут диффузионные явления в жидкой фазе с энергетической перегруппировкой компонентов системы по энергетическим более выгодным состояниям.

Электрохимическая характеристика поверхности минералов является важным фактором, определяющим адсорбционные, поверхностные и химические свойства частиц минералов. Метод электрохимической модификации свойств поверхности минералов широко применяют на горно-обогатительных предприятиях цветной металлургии [2,3].

Изменение активности минералов при электрохимической обработке пульпы обусловлено изменением заряда поверхности как за счет непосредственного контакта частиц с поверхностью электрода, так и смещения величины окислительно-восстановительного потенциала водной фазы в отрицательную или положительную сторону.

Процесс взаимодействия пульпы с электродом происходит по следующим стадиям [1]: разрыв приэлектродного слоя водной фазы при приближении частицы к поверхности электрода; соприкосновение частицы с электродом; разряд твердой частицы на электроде; отвод частицы из приэлектродного слоя в объем раствора. Для осуществления электрохимической обработки пульп в лаборатории гидротранспорта ЛГИ была сконструирована специальная лабораторная установка.

Изучение электрохимического воздействия на растворимость минералов, pH и величину окислительно-восстановительного потенциала водной фазы минеральной суспензии осуществлялось с использованием атомно-адсорбционного метода определения металлов в жидкости, потенциостатического для поддержания потенциала электрода и потенциометрического для измерения E_h пульпы.

Опыты по обработке суспензии минералов проводились в электрохимической ячейке, в которую помещалась навеска минерала (5 г) и 100 мл воды (pH = 6,9–7,2). Для создания pH использовалась сода. Обработка велась при заданном потенциале рабочего электрода (поверхность 16 $см^2$, материал – сетка из нержавеющей стали) в интервале от –0,9 до +0,9 В с перемешиванием в течение 10 мин. Постоянный потенциал поддерживался при помощи потенциостата П-5848. После обработки суспензии она декантировалась, центрифугировалась и производились измерения pH среды, окислительно-восстановительного потенциала на потенциометре pH-121 и концентрации ионов железа и меди атомно-адсорбционным методом на приборе Перкин – Ельмер. Результаты некоторых опытов представлены в таблице.

Анализ результатов показывает, что практически для всех минералов независимо от вида обработки pH воды смещается в кислую сторону за счет растворения минералов, причем как при анодной, так и при катодной обработке суспензии, количество ионов, перешедших в раствор, возрастает по

Зависимость изменения окислительно-восстановительного потенциала E_h, pH раствора, концентрации ионов железа и меди от величины потенциала рабочего электрода φ

φ, В	pH	E_h, мВ	Fe, мг/л	Cu, мг/л
	$pH_{нач}$ = 7,2		$E_{h_{нач}}$ = +25 мВ	
+0,3	4,80	+210	6,3	3,0
+0,5	4,75	+235	7,1	4,0
+0,7	4,80	+230	6,4	4,0
+0,9	4,70	+250	6,7	4,5
–0,3	4,70	+230	6,5	1,5
–0,5	4,60	+240	7,5	2,0
	$pH_{нач}$ = 6,9		$E_{h_{нач}}$ = +60 мВ	
–0,7	6,40	+180	7,0	2,0
–0,9	6,35	+170	6,5	2,0

сравнению со стандартным опытом. Величина окислительно-восстановительного потенциала незначительно (на 10–50 мВ) смещается в положительную сторону при электроокислении и в отрицательную сторону при электровосстановлении пульпы. В жидкой фазе протекают окислительные или восстановительные процессы в зависимости от вида обработки, которые регулируют протекание электрохимических процессов на поверхности минералов.

Термодинамический анализ, литературные и экспериментальные данные изменения поверхностных свойств минералов при электрохимической обработке пульпы указывают на большие возможности данного метода для улучшения растворения солеотложений. Большой комплекс исследований по изучению воздействия поликомплексонов и композиций на их основе на процесс солеорганических отложений, проведенный в лаборатории гидротранспорта ЛГИ, предполагает идентичность воздействия электрохимического метода обработки воды, что позволяет понизить энергозатраты, повысить долговечность всей системы и создать оптимальные условия замкнутого водооборота для различных видов минерального сырья.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Даушева М.Р., Сончина О.А. Поведение суспензий труднорастворимых веществ на электродах // Успехи химии. 1973. Т. 42. № 2.

2. Классен В.И., Шафеев Р.Ш., Чантурия В.А., Чернов Ю.А. Школа по обмену опытом физической активации воды, пульпы и реагентов при обогащении руд // Цветные металлы. 1971. № 11.

3. Шафеев Р.Ш., Чантурия В.А. и др. Применение электрохимических методов в процессе флотации. М.: Цветметинформация, 1971.