

Структура тонкой пленки электрохимически активированной воды на поверхности пирита

К.В. Прохоров¹✉, М.А. Чибисова¹, А. Шривастава²

¹ Институт горного дела Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Хабаровск, Российская Федерация

² Индийский институт информационных технологий и менеджмента, Гвалиор, Индия

✉ kostyan1986_ne@mail.ru

Резюме: Цель работы – проведение экспериментальных и теоретических исследований для детального понимания кинетики закрепления частиц FeS_2 на поверхности пузырька воздуха и поиска возможности интенсификации закрепления частиц FeS_2 в элементарном акте флотации путем электрохимической активации растворов. С помощью метода теории функционала плотности проведено моделирование молекулярной структуры молекул пленочной воды на поверхности пирита (100). При добавлении в воду иона гидроксония расстояние Fe–O увеличивается с 2,145 Å до 3,245 Å, что влияет и на связь между молекулами пленочной воды. Общее количество водородных связей между молекулами воды уменьшается на расстоянии до 5,5 Å от поверхности FeS_2 . Молекулярно-динамическое моделирование показывает перенос протона от приповерхностных слоев воды к верхним слоям. Результаты моделирования согласуются с экспериментальными данными исследования кинетики закрепления частиц пирита на пузырьке воздуха. После электрохимической активации раствора соды наблюдается рост нагрузки пузырька частицами пирита до 32%.

Ключевые слова: пирит, флотация, теория функционала плотности, молекулярная динамика, межфазная вода

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №24-27-20084, <https://rscf.ru/project/24-27-20084/> и гранта в форме субсидий из краевого бюджета Хабаровского края (соглашение №110C/2024 от 31.07.2024 г.)

Для цитирования: Прохоров К.В., Чибисова М.А., Шривастава А. Структура тонкой пленки электрохимически активированной воды на поверхности пирита. *Горная промышленность*. 2025;(4S):63–67. <https://doi.org/10.30686/1609-9192-2025-4S-63-67>

Structure of an electrochemically activated water film on the pyrite surface

K.V. Prokhorov¹✉, M.A. Chibisova¹, A. Srivastava²

¹ Mining Institute of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russian Federation

² Indian Institute of Information Technology and Management, Gwalior, India

✉ kostyan1986_ne@mail.ru

Abstract: The objective of this research was to perform experimental and theoretical studies to gain a detailed insight into the kinetics of the FeS_2 particle attachment to the surface of the air bubbles and to explore the possibility of intensifying the FeS_2 particle attachment in the elementary flotation process through electrochemical activation of the solutions. This study modeled the molecular structure of the water films on the pyrite (100) surface using the density functional theory (DFT) to investigate the effects of hydronium ions on the surface bonding interactions. Adding hydronium ions to the water films weakens the Fe–O interaction, increases the Fe–O bond distance from 2.145 to 3.245 Å and, consequently, reduces the hydrogen bonding among the water molecules within the 5.5 Å range of the FeS_2 surface. Molecular dynamics simulations further revealed the proton transfer dynamics from the subsurface to the upper water layers, aligning with experimental observations of the kinetics of pyrite particle attachment to the air bubbles. Electrochemical activation of the sodium bicarbonate solution enhanced the pyrite particle loading on the bubbles by up to 32% compared to the non-activated solution.

Keywords: pyrite, flotation, density functional theory, molecular dynamics, interfacial water

Acknowledgments: The research was financially supported by a grant from the Russian Science Foundation No. 24-27-20084, <https://rscf.ru/project/24-27-20084/> and a grant in the form of subsidies from the regional budget of the Khabarovsk Territory (Agreement No. 110C/2024 as of July 31, 2024)

For citation: Prokhorov K.V., Chibisova M.A., Srivastava A. Structure of an electrochemically activated water film on the pyrite surface. *Russian Mining Industry*. 2025;(4S):63–67. (In Russ.) <https://doi.org/10.30686/1609-9192-2025-4S-63-67>

Введение

Элементарный акт флотации – закрепление частицы на пузырьке воздуха с образованием трехфазного контакта. Эффективность контакта связана с различными физико-химическими свойствами системы минерал–вода–воздух [1–3]. Одним из многочисленных механизмов [4] в теории флотации является предположение, что основным кинетическим ограничением образованию флотационного комплекса является разрыв прослойки воды между минералом и пузырьком газа [5]. Причиной этого является особенность пограничного слоя жидкости, имеющего повышенную вязкость и пониженную растворяющую способность. В исследовании [6] выявлено, что три слоя воды от поверхности пирита FeS_2 имеют плотность 1,12, 1,08 и 0,95 г/см³ соответственно, что свидетельствует о сильном взаимодействии между поверхностью FeS_2 и молекулами воды. Влияние модификаторов, действующих на разделение твердое–жидкое–газ во флотационной системе, интенсифицирует процесс закрепления частиц на пузырьке воздуха [7–9]. Как показывают авторы [10–11], модифицированные среды (католит и анолит) позволяют интенсифицировать процесс флотации путем изменения условий на поверхности материала.

Целью данной работы являлось проведение экспериментальных и теоретических исследований для более детального понимания кинетики закрепления частиц FeS_2 на поверхности пузырька воздуха и поиска возможности интенсификации закрепления частиц FeS_2 в элементарном акте флотации путем электрохимической активации растворов.

Материалы и методы

Исследование кинетики закрепления частиц пирита на пузырьке воздуха

Пробу FeS_2 месторождения Урала измельчали и выделяли классы крупности $-50 + 40$ и $-40 + 20$ мкр. Исследование кинетики проводили на выделенных классах.

Оборудование и методика

Установка состояла из стакана на 250 мл, заполненного водой, на магнитной мешалке. Шприцем вводили равные объемы (0,0014 мл) пузырьков воздуха при перемешивании суспензии.

В качестве растворов для приготовления пульпы исполь-

зовали деионизированную воду, раствор соды 0,05 М и католит на основе 0,05 М соды. Католит получали в мембранном электролизере.

Пульпу перемешивали 2 мин в исследуемых растворах, добавляли собиратель 10–4 моль/л и перемешивали еще 2 мин. Шприцем в суспензии генерировали пузырек воздуха, останавливали перемешивание через 10 с и делали фото. Операцию повторяли включением мешалки для получения гомогенной суспензии, после чего генерировался новый пузырек воздуха. Оценка минеральной нагрузки пузырька производилась расчётом площади сегмента, занятого зернами FeS_2 , площади пузырька и их отношения по методике [12].

Исследование молекулярной динамики пленочной воды на поверхности пирита (100)

Были теоретически изучены особенности адсорбции пленочной воды на поверхности FeS_2 (100). Оптимизация атомной геометрии была выполнена в пакете VASP квантово-механическими методами на основе теории функционала плотности (DFT) [13]. В работе была смоделирована суперъячейка слаба FeS_2 размером $10 \times 10 \text{ \AA}$ с поверхностью (100). Для кубического кристалла FeS_2 все шесть поверхностей являются поверхностями (100) – это одна из плоскостей для предпочтительного раскола из-за низкого значения ее поверхностной энергии [14]. На поверхности FeS_2 были построены слои из молекул воды и иона гидроксония (H_3O^+). С помощью симуляции молекулярной динамики (MD) моделировали взаимодействие молекул воды и H_3O^+ между собой и с поверхностью FeS_2 . Анализ атомной структуры проводился с помощью программного пакета VESTA.

Результаты и их обсуждение

Кристаллическая структура пирита и адсорбированные молекулы воды

Молекулы воды адсорбируются на поверхности FeS_2 с длиной связи Fe–O в среднем 2,145 Å (рис. 1, а). Результаты согласуются с другими экспериментальными и теоретическими данными [15]. Методом MD были изучены адсорбционные свойства молекул H_2O на поверхности FeS_2 при добавлении в слой воды одного иона H_3O^+ (рис. 1, б, в). После добавления H_3O^+ в конечном состоянии минимальное расстояние от первого слоя воды до FeS_2 увеличилось

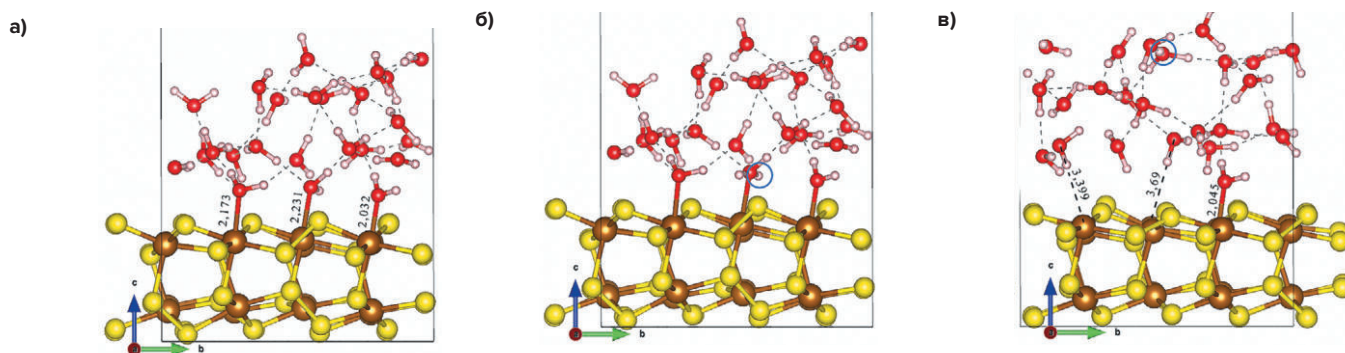


Рис. 1
Организация молекул воды на поверхности пирита до и после добавления ионов гидроксония: а – молекулы воды на поверхности пирита; б – начальный этап MD; в – конечный этап MD с ионом H_3O^+ ; ○ – переносимый в пленке воды протон

Fig. 1
Arrangement of water molecules on the pyrite surface before and after addition of hydronium ions: а – water molecules on the pyrite surface; б – initial stage of the MD simulation; в – final stage of the MD simulation, with replacement of one water molecule with an H_3O^+ ion; ○ – the proton transferred during the simulation

в среднем до 3,245 Å. Также наблюдается изменение ориентации молекул воды. Без H_3O^+ первый слой воды ориентирован к поверхности FeS_2 кислородом, образуя «связи» Fe-O. При добавлении H_3O^+ значительное количество мо-

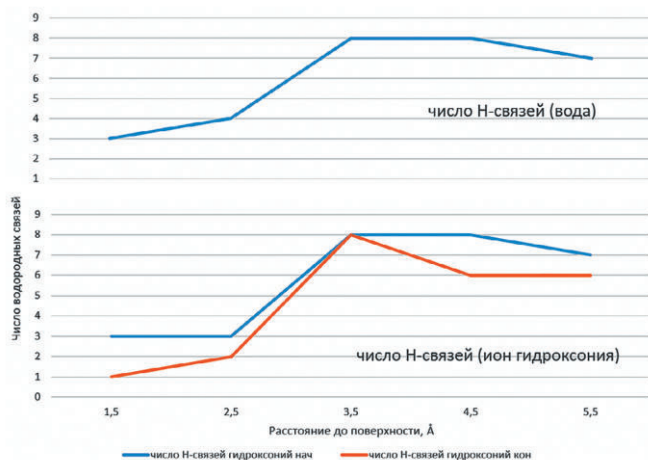


Рис. 2
Распределение ВС молекул воды на пирите в зависимости от расстояния до поверхности (с ионом гидроксония и без)

Fig. 2
Hydrogen bond distribution of water molecules on pyrite as a function of the distance from the surface (in the presence and absence of the hydronium ion)

лекул воды ориентированы водородом. Количество связей Fe-O и их сила уменьшаются. Также наблюдается перенос протона молекулами воды от поверхности FeS_2 к верхним слоям воды, что влияет на водородные связи молекул в слоях воды (рис. 2).

Водородная связь

Из результатов MD также получили информацию об особенностях распределения водородных связей (ВС) между молекулами воды (см. рис. 2).

Взаимодействие между молекулами воды и поверхностью FeS_2 , а также между молекулами воды в целом слабее при добавлении H_3O^+ . Таким образом, электрохимическая активация воды создает режим, при котором возможно условие создания более ослабленной ВС (умеренная ВС –

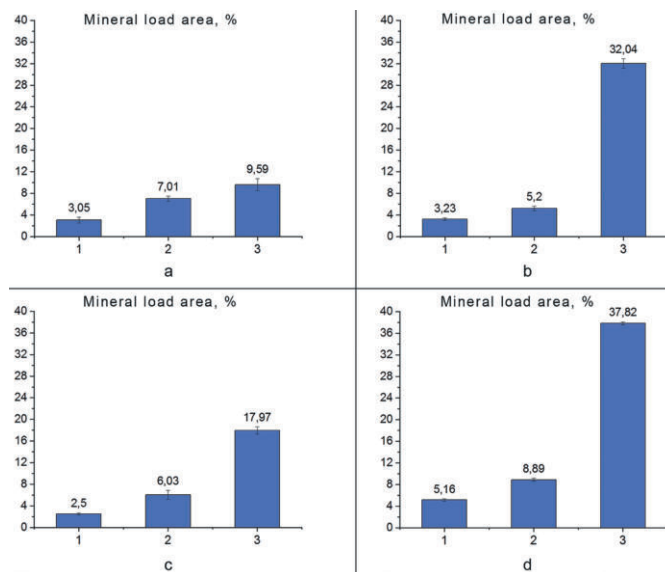


Рис. 4
Зависимость относительной площади сегмента минеральной нагрузки от условий среды:
а – крупность –50 + 40 мкм, без собирателя;
б – крупность –40 + 20 мкм, без собирателя;
в – –50 + 40 мкм, с собирателем;
г – –40 + 20 мкм, с собирателем;
1 – в воде;
2 – в соде;
3 – в католите

Fig. 4
Dependence of the relative area of the mineral load segment on environmental conditions:
а – particle sizes of –50 + 40 µm, without collector;
б – particle sizes of –40 + 20 µm, without collector;
в – particle sizes of –50 + 40 µm, with collector;
г – particle sizes of –40 + 20 µm, with collector;
1 – deionized water;
2 – sodium bicarbonate;
3 – catholyte

1,5–2,5 Å, слабая > 2,5 Å [16]). Данные выводы подтверждаются экспериментальными исследованиями кинетики закрепления частиц FeS_2 на поверхности пузырька.

Кинетика закрепления минеральных зерен на пузырьке воздуха

Примеры закрепления частиц FeS_2 –40 + 20 мкм в разных средах представлены на рис. 3. Значения минеральной на-

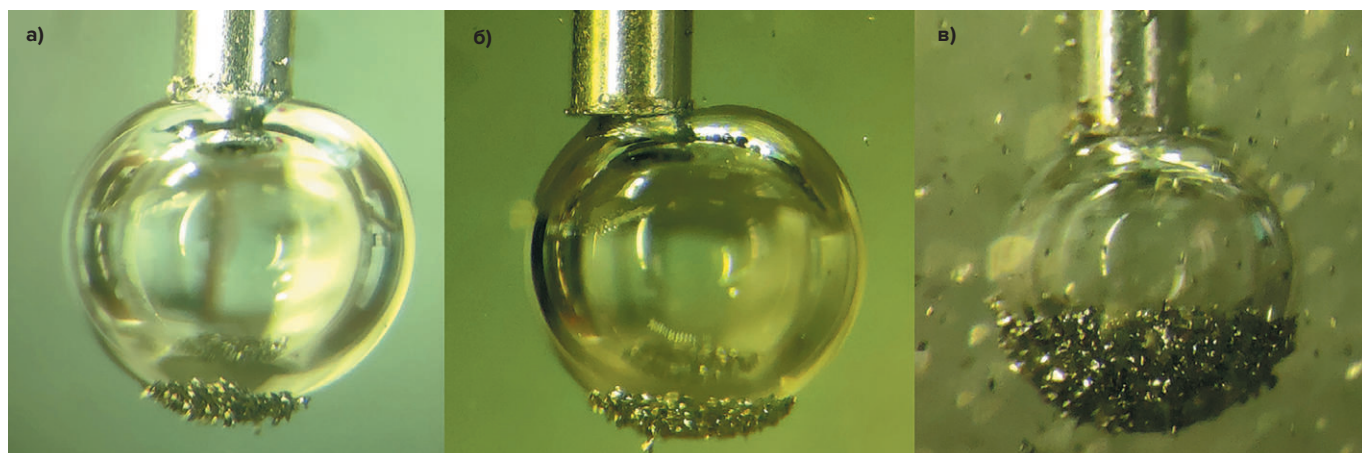


Рис. 3
Закрепление минеральных частиц на пузырьке воздуха:
а – деионизированная вода;
б – сода; в – католиз

Fig. 3
Mineral particles attached to an air bubble: а – deionized water;
б – sodium bicarbonate;
в – catholyte

грузки пузырька воздуха при различных режимах представлены на рис. 4. Активированный раствор католита был приготовлен на растворе соды, кинетика закрепления FeS_2 была исследована в растворе соды для сравнения.

Результаты показывают минимальную минеральную нагрузку пузырька воздуха в деионизированной воде (2,5–5%), что согласуется с [12]. При использовании соды в качестве среды наблюдается незначительный рост минеральной нагрузки из-за увеличения pH до 8,6 [17]. Однако в среде католита, имеющего незначительно больший pH 9, происходит значительный прирост нагрузки FeS_2 на пузырек воздуха за счет более слабой связи молекул воды с поверхностью пирита, как показали наши DFT расчеты, и более легкого разрыва пленки воды на поверхности FeS_2 .

Большой скачок значения нагрузки FeS_2 наблюдается в случае тонкого класса крупности как с собирателем, так и без него. Для класса –40+20 мкр наблюдается рост на 30–32%. На классе крупности –50+40 мкр – на 2–12%. В данном случае на конечную картину уже оказывают влияние сила тяжести и плотность упаковки минеральных зерен.

Выводы

Симуляция молекулярной динамики молекул воды на поверхности пирита показывает уменьшение связи молекул воды с поверхностью пирита при добавлении активного иона гидроксония. Расчеты показывают, что присутствие активного иона гидроксония влияет на связи между молекулами пленочной воды, снижая количество водородных связей между ними. Теоретические расчеты подтверждаются результатами экспериментальных исследований кинетики закрепления частиц пирита. Наблюдается увеличение относительной площади закрепления минеральных частиц на пузырьке воздуха при проведении исследования в активированном растворе католита. Проведенные теоретические и экспериментальные исследования позволяют получить более детальную информацию о влиянии активированных растворов на процесс закрепления пузырька воздуха на минеральной частице и показывают дополнительные возможности пути интенсификации процесса флотации.

Список литературы / References

1. Чантурия В.А., Вигдергауз В.Е. Электрохимия сульфидов. Теория и практика флотации. М.: Руда и металлы; 2008. 272 с.
2. Reis A.S., Barrozo M.A.S. A study on bubble formation and its relation with the performance of apatite flotation. Separation and Purification Technology. 2016;161:112–120. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.038>
3. Chau T.T. A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces. Minerals Engineering. 2009;22(3):213–219. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.07.009>
4. Chanturiya V.A., Kondratiev S.A. Contemporary understanding and developments in the flotation theory of non-ferrous ores. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2019;40(6):390–401. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1657863>
5. Кондратьев С.А. Оценка активности и селективности действия карбоновых кислот, используемых в качестве флотационных реагентов. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2012;(6):116–125. Kondrat'ev S.A. Activity and selectivity of carboxylic acids as flotation agents. Journal of Mining Science. 2012;48(6):1039–1046. <https://doi.org/10.1134/S1062739148060123>
6. Liu Y., Chen J., Li Y., Zhang J., Kang D. First-principles study on the adsorption structure of water molecules on a pyrite (100) surface. Physicochemical Problems of Mineral Processing. 2021;57(2):121–130. <https://doi.org/10.37190/ppmp/133010>
7. Wang S., Kong R. Analyzing the flotation kinetics of long-flame coal slurry using water-soluble emulsified collector mixtures. Fuel. 2024;360:130572. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130572>
8. Wang S., Wang Y., Kong R. Investigation of flotation bubble-particle attachment interactions influenced by monovalent cations and cationic surfactants from macro and molecular scales. Advanced Powder Technology. 2024;35(7):104549. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2024.104549>
9. Kong R., Wang S., Gui D. Effects of microemulsion collector mixtures on the flotation performance of low-rank coal: A combined simulation and experimental study. Advanced Powder Technology. 2024;35(2):104334. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2024.104334>
10. Чантурия Е.Л., Чантурия В.А., Перспективы использования электрохимической технологии водоподготовки при флотационном обогащении медно-цинковых руд. Цветные металлы. 2016;(1):13–19. <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.01.02> Chanturiya E.L., Chanturiya V.A., Zhuravleva E.S. Prospects of application of water preparation of electrochemical technology in copper-zinc ores flotation. Tsvetnye Metally. 2016;(1):13–19. (In Russ.) <https://doi.org/10.17580/tsm.2016.01.02>

11. Прохоров К.В., Копылова А.Е. Перспективные способы интенсификации процесса флотации медно-порфировых и золотосеребряных руд путем применения электрохимической обработки. Проблемы недропользования. 2020;(2):96–106. Режим доступа: <https://trud.igduran.ru/index.php/psu/article/view/351> (дата обращения: 29.05.2025).
Prokhorov K.V., Kopylova A.E. Promising ways to intensify the flotation process of copper-porphyry and gold-silver ores by applying electrochemical processing. Problems of Subsoil Use. 2020;(2):96–106. (In Russ.) Available at: <https://trud.igduran.ru/index.php/psu/article/view/351> (accessed: 29.05.2025).
12. Николаев А.А., Петрова А.А., Горячев Б.Е. Кинетика закрепления зерен пирита на пузырьке воздуха в условиях перемешивания суспензии. Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2016;(2):131–139.
Nikolaev A.A., Petrova A.A., Goryachev B.E. Pyrite grain and air bubble attachment kinetics in agitated pulp. Journal of Mining Science. 2016;52(2):352–359. <https://doi.org/10.1134/S1062739116020502>
13. Huebsch M.-T., Nomoto T., Suzuki M.-T., Arita R. Benchmark for Ab initio prediction of magnetic structures based on cluster-multipole theory. Physical Review X. 2021;11:011031. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.11.011031>
14. Santos E.C., Silva J.C.M., Duarte H.A. Pyrite oxidation mechanism by oxygen in aqueous medium. Journal of Physical Chemistry C. 2016;120(5):2760–2768. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10949>
15. Stirling A., Bernasconi M., Parrinello M. Ab initio simulation of water interaction with the (100) surface of pyrite. Journal of Chemical Physics. 2003;118(19):8917–8926. <https://doi.org/10.1063/1.1566936>
16. Steiner T. The hydrogen bond in the solid state. Angewandte Chemie International Edition. 2002;41(1):48–76. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020104\)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020104)41:1<48::AID-ANIE48>3.0.CO;2-U)
17. Чжо З.Я., Пьё Ч.Ч., Копылов А.Б., Ковалев Р.А. Совершенствование реагентных режимов флотации сфалерита и пирита из месторождений колчеданных медно-цинковых и полиметаллических руд. Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. 2021;(4):374–388.
Qiao Z.Y., Piao C.C., Kopylov A.B., Kovalev R.A. Improvement of reagent regimes of flotation of sphalerite and pyrite from silver copper-zinc and polymetallic ore deposits. Izvestiya Tulsogo Gosudarstvennogo Universiteta. Nauki o Zemle. 2021;(4):374–388. (In Russ.)

Информация об авторе

Прохоров Константин Валерьевич – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Институт горного дела Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Хабаровск, Российская Федерация; <https://orcid.org/0000-0003-4569-1928>; e-mail: kostyan1986_ne@mail.ru

Чибисова Мария Анатольевна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник вычислительного центра, Институт горного дела Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Хабаровск, Российская Федерация;

Анураг Шривастава – доктор наук (Университет Баркатулла, Бхопал), профессор группы исследований перспективных материалов лаборатории исследований передовых материалов, Индийский институт информационных технологий и менеджмента, Гвалиор, Индия

Information about the author

Konstantin V. Prokhorov – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher, Mining Institute of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russian Federation; <https://orcid.org/0000-0003-4569-1928>; e-mail: kostyan1986_ne@mail.ru

Mary A. Chibisova – Cand. Sci. (Phys. & Math.), Leading Researcher, Data-Processing Center, Mining Institute of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Khabarovsk, Russian Federation;

Anurag Srivastava – Ph.D., Professor, Advanced Materials Research Group, CNT Lab, ABV – Indian Institute of Information Technology and Management, Gwalior, Madhya Pradesh, India.

Article info

Received: 02.07.2025

Revised: 13.08.2025

Accepted: 19.08.2025

Информация о статье

Поступила в редакцию: 02.07.2025

Поступила после рецензирования: 13.08.2025

Принята к публикации: 19.08.2025