

УДК 622.7.017

**ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУСПЕНЗИОННОГО ЭФФЕКТА
ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ИОННОГО СОСТАВА
ФЛОТАЦИОННОЙ ПУЛЬПЫ НА ПОВЕРХНОСТЬ АПАТИТА**

А. В. Артемьев, Г. В. Митрофанова

Горный институт КНЦ РАН,

E-mail: a.artemev@ksc.ru, ул. Ферсмана, 24, 184209, г. Апатиты, Россия

Определением суспензионного эффекта изучено изменение поверхностных свойств апатита под действием реагентов и ионов, присутствующих во флотационной пульпе в процессе переработки апатитсодержащих руд. Показано изменение соотношения кислотно-основных центров на поверхности апатита при взаимодействии с ионами HCO_3^- , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , катионами Ca^{2+} и олеат-ионами в дистиллированной воде и в воде деионизированной от углекислого газа. Изменение свойств поверхности апатита в щелочной среде выражается в количественном преобладании на ней основных центров. Такая схема ионизации поверхности минерала обеспечивает благоприятные условия для сорбции катионов, например Ca^{2+} , и создает предпосылки для более эффективного взаимодействия реагентов анионного типа. Полученные с помощью изучения суспензионного эффекта данные коррелируют с результатами ИК-спектроскопии апатита, обработанного соответствующими реагентами.

Апатит-нефелиновые руды, апатит, суспензионный эффект, кислотно-основные центры

DOI: 10.15372/FTPRPI20230514

Состояние поверхности минеральных частиц играет значимую роль в технологических процессах обогащательного производства (флотации, сгущении, водоподготовке и т. п.). Геометрическая неоднородность минеральной поверхности, обусловленная дефектами структуры, показывает существование на поверхности участков, различающихся по своей адсорбционной и химической активности. Химическая неоднородность зависит от химического состава минерала и определяет способность поверхности к преимущественному взаимодействию с катионными или анионными соединениями. Ее описание и оценка подразумевает изучение поверхностных кислотно-основных свойств, в какой-то степени являющихся универсальными, так как они связаны с разными характеристиками атомов и ионов и с влияющими факторами из окружающего раствора.

Наиболее простой и доступный метод исследования кислотно-основных свойств поверхности минералов — изучение адсорбции ионов H^+ и OH^- потенциометрическим титрованием. Он заключается в измерении суспензионного эффекта, который характеризует обменные про-

цессы, протекающие между жидкой фазой и твердой поверхностью. Значение pH, когда суспензионный эффект равен нулю, соответствует изоионной точке. Ее положение показывает общую кислотность или основность поверхности и определяет соотношение кислотных и основных центров на поверхности минерала.

Суспензионный эффект обнаружен и изучен впервые Вигнером и Палманом [1, 2]. Для объяснения данного явления имеются различные точки зрения, но большинство ученых привлекают для описания наблюдаемых эффектов теорию равновесия Доннана, благодаря которой удастся удовлетворительно объяснить основные результаты измерений суспензионного эффекта. В отечественной науке наибольший вклад в изучение суспензионного эффекта внес Ю. М. Чернобережский. Он выполнил исследования по оценке и устойчивости дисперсных систем в связи с их электроповерхностными свойствами. Известно, что тонкие взвеси минералов могут значительно изменять числа переноса ионов. Это изменение, возрастающее с концентрацией дисперсной фазы, имеет прямую связь с суспензионным эффектом [3 – 5].

При переработке апатит-нефелиновых руд поверхностные свойства апатита претерпевают изменения из-за применяемых в технологии реагентов. Измерение суспензионного эффекта и нахождение изoadсорбционной точки не требует сложного приборного обеспечения, является простой и доступной операцией. Смещение изoadсорбционной точки минерала, обусловленное влиянием ионов флотационной пульпы или вносимых в нее реагентов, позволяет описывать механизм их взаимодействия с минеральной поверхностью.

Цель настоящей работы — показать возможность оценки состояния минеральной поверхности апатита под влиянием различных ионов пульпы на основе учета суспензионного эффекта.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Суспензионный эффект определялся по методике [6]. Ее суть заключается в измерении кислотности фильтратов суспензии минерала, находящегося в двухчасовом контакте с растворами электролита с разным начальным pH. Исследовались мономинеральные фракции хибинского апатита крупностью – 30 мкм с целью исключить колебания суспензионного эффекта, связанные с размером частиц. Известно, что он увеличивается с ростом дисперсности твердой фазы из-за разрастания межфазной поверхности и изменения концентрации противоионов. Навеска апатита массой 0.5 г выдерживалась в герметично закрытой таре в растворе объемом 25 мл, и через 2 ч с помощью pH-метра Sartorius PP-20 определялось pH фильтрата.

Суспензионный эффект обусловлен наличием двойного электрического слоя у частиц дисперсной фазы. На него влияют те же факторы, что и на параметры данного слоя. С повышением температуры растет интенсивность теплового движения молекул и одновременно может происходить увеличение ширины двойного электрического слоя и десорбция потенциалобразующих ионов [7]. В [8 – 10] влияние температуры на ζ -потенциал разных минералов показало неоднозначность этой зависимости. Вопрос об изменении параметров двойного электрического слоя от температуры должен решаться индивидуально для каждой системы. В настоящей работе суспензионный эффект оценивался при выдерживании постоянной температуры 22 ± 1 °C. ИК-спектры апатита крупностью – 0.05 мм, обработанного реагентами, снимали на ИК-спектрометре Nicolet 6700 FT-IR в таблетке KBr.

Адсорбция фосфатных ионов велась на апатите крупностью -0.05 мм. Навеска минерала выдерживалась 2 ч в растворе с заданной концентрацией фосфата при pH 9.8. Затем минерал отделяли от раствора центрифугированием в течение 20 мин при скорости 3500 об./мин (центрифуга Elmi CM-6M), остаточная концентрация фосфата определялась на спектрофотометре Unico. Беспенная флотация в трубке Халимонда осуществлялась с использованием дистиллированной воды на мономинеральной фракции апатита, выделенной из апатит-нефелиновой руды крупностью $-0.16+0.10$ мм (pH 9.8). Время агитации минерала с регулятором (0.1 % раствор NaOH) — 1 мин, с собирателем-олеатом натрия — 2 мин, время флотации — 3 мин, скорость подачи воздуха — 5.3 мл/мин. Флотация руды проводилась в лабораторной флотомашине в открытом цикле на свежей и оборотной воде, включая основную, контрольную флотации и две перечистки пенного продукта основной флотации. Депрессор (жидкое стекло) подавался в измельчение, pH апатитовой флотации поддерживалось на уровне 9.6–9.8 путем добавления в пульпу необходимого количества едкого натра.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Метод определения суспензионного эффекта подразумевает нахождение концентрации ионов H^+ и OH^- потенциометрическим титрованием. Для апатита это обосновано тем, что ионы H^+ , OH^- — потенциалобразующие для этого минерала. Следует понимать, что в отсутствии каких-либо ионов в растворе, отличных от H^+ и OH^- , положение изoadсорбционной точки отвечает равенству кислотных и основных групп на поверхности минерала. Ионы, имеющиеся в растворе, влияют на положение изoadсорбционной точки и суспензионный эффект за счет сорбции на минеральной поверхности, а также миграции ионов между поверхностью минерала и жидкой средой. Необходимо учитывать, что ионы HCO_3^- и CO_3^{2-} относятся к ионам, способным сорбироваться на поверхности апатита, изменяя ее заряд.

Оценка поверхностных свойств показала существенную разницу положения изoadсорбционной точки в дистиллированной воде, хранящейся в открытой емкости, и в свежеперегнанной и дополнительно прокипяченной дистиллированной воде (рис. 1). При хранении дистиллированная вода, поглощая двуокись углерода из воздуха, содержит большое количество гидрокарбонат-ионов, в результате адсорбции которых на поверхности апатита увеличивается отрицательный заряд [11]. Изoadсорбционная точка имеет pH 8.7, свидетельствуя о преобладании на поверхности гидратированного апатита основных центров, т. е. растворенный в воде CO_2 способствует образованию данных центров на поверхности минерала.

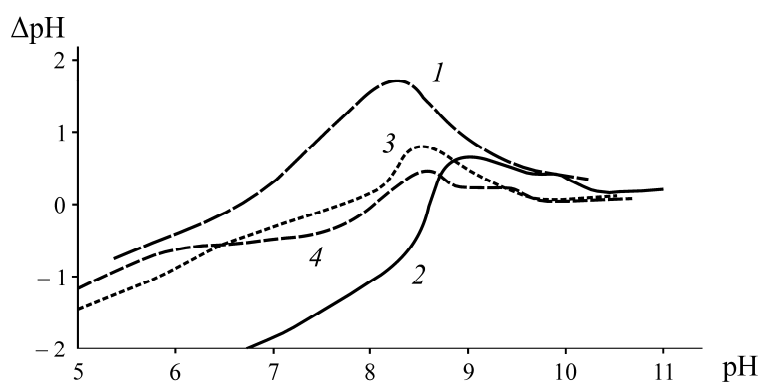


Рис. 1. Суспензионный эффект апатита в зависимости от pH в прокипяченной (1) и дистиллированной (2) воде и в присутствии анионов CO_3^{2-} при концентрации 200 (3) и 400 мг/л (4)

Влияние углекислого газа на положение изoadсорбционной точки проверялось с помощью искусственно создаваемой концентрации карбонат-ионов. При добавлении Na_2CO_3 в прокипяченную дистиллированную воду изoadсорбционная точка сдвигалась из положения pH 6.7 в щелочную область с pH 7.6 и 8.3 при концентрации карбонатных ионов 200 и 400 мг/л соответственно (рис. 1). Последующие измерения проводились на свежеперегнанной прокипяченной дистиллированной воде.

Примером интерпретации результатов измерения суспензионного эффекта с точки зрения взаимодействия минерала с флотационными реагентами служат данные, полученные при обработке апатита олеатом натрия. Согласно [12, 13], применяемые для флотации апатитсодержащих руд жирнокислотные собиратели взаимодействуют с атомами кальция на поверхности минеральной частицы с образованием труднорастворимых поверхностных соединений. В этой связи количество основных центров на поверхности минерала снижается, изoadсорбционная точка минерала смещается в более кислую область (рис. 2).

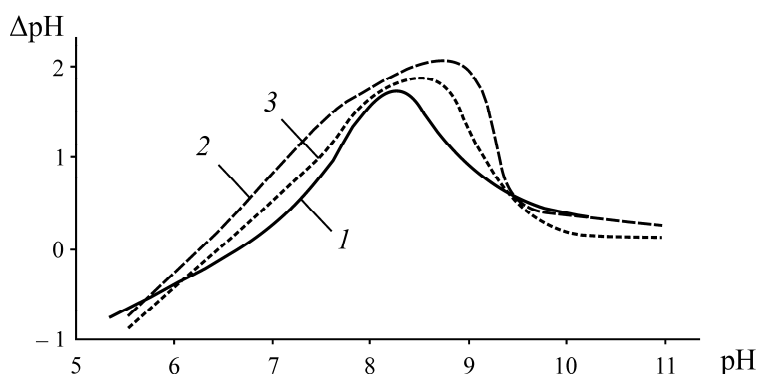


Рис. 2. Суспензионный эффект апатита (1) в зависимости от pH в присутствии 2 мг/л олеата натрия (2) и 4 мг/л (3) в прокипяченной дистиллированной воде

Образование поверхностного соединения подтверждается появлением полос олеата кальция (722 , 699 , 601 см^{-1}) на спектре апатита, обработанного олеатом натрия (рис. 3б). Так же на спектре проявляются колебания групп CH_2^- (2084 – 2002 см^{-1}), мономера олеиновой кислоты (1737 см^{-1}) и карбоксильных групп на поверхности минерала (1562 , 1450 – 1425 см^{-1}) [14]. Интенсивность полос, относящихся к колебаниям фосфатных групп апатита, не уменьшается (полосы симметричных и асимметричных валентных колебаний тетраэдрического иона PO_4^{3-} 962 и 1093 – 1043 см^{-1} и полосы деформационных колебаний при 602 и 575 см^{-1}) [15, 16].

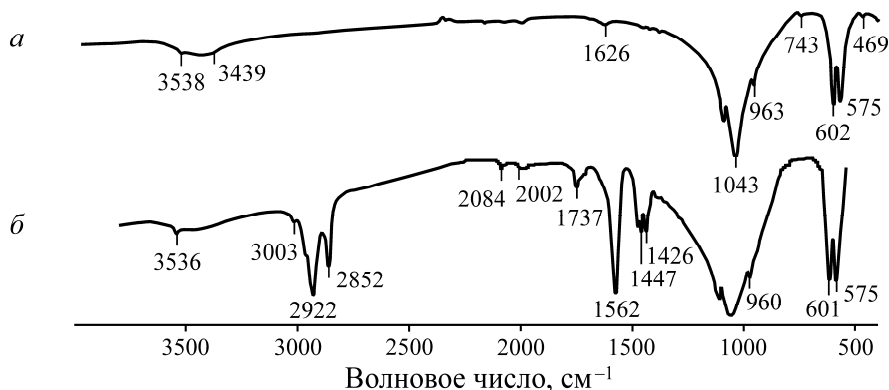


Рис. 3. ИК-спектр апатита (а) и апатита, обработанного олеатом натрия (б)

Полифосфаты оказывают депрессирующее действие на флотацию апатита [17]. При флотации апатитсодержащих руд ввиду некоторого растворения апатита в оборотной воде могут накапливаться фосфат-ионы. Адсорбция PO_4^{3-} на поверхности минерала (рис. 4а) нивелирует действие гидрофобного собирателя (рис. 4б, в).

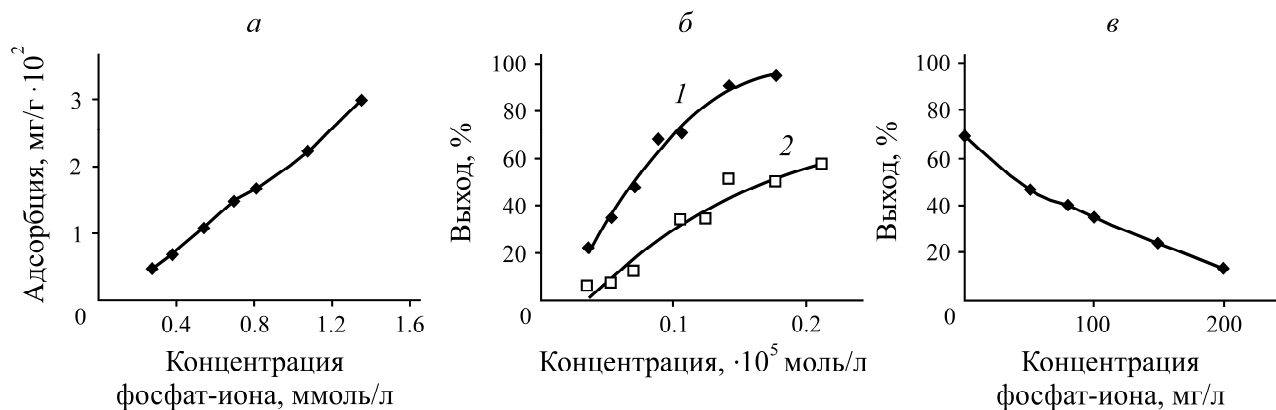


Рис. 4. Адсорбция фосфата на апатите крупностью – 0.05 мм (а); результаты беспенной флотации (б) апатита олеатом натрия (1) в присутствии фосфат-ионов (2) и зависимость выхода пенного продукта от концентрации фосфат-иона (в) при концентрации олеата натрия $1.1 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Оценка суспензионного эффекта в присутствии фосфата натрия показала, что изoadсорбционная точка апатита смещается в щелочную область рН, говоря об увеличении основных центров на поверхности (рис. 5). Фосфатные ионы адсорбируются на поверхности апатита, взаимодействуя с поверхностными атомами кальция [18] и закрывая центры для закрепления аниона собирателя. Фосфатные группы препятствуют закреплению гидрофобного собирателя, способствуя гидратации поверхности апатита за счет координации молекул воды.

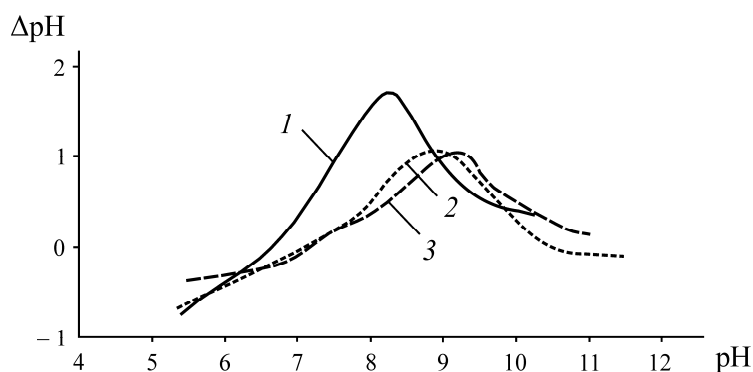


Рис. 5. Суспензионный эффект апатита (1) в зависимости от рН в присутствии 50 мг/л PO_4^{3-} (2) и 100 мг/л (3) в прокипяченной дистиллированной воде

Депрессирующее действие фосфат-ионов проявляется при флотации апатита из апатит-нефелиновой руды на оборотной воде. Лабораторные опыты по флотации апатита выполнялись из руды месторождения Олений ручей с содержанием P_2O_5 12.3 % в открытом цикле с использованием собирательной смеси, в состав которой входили смесь талловых масел и синтетический реагент Phospholan PE-65 (Nouryon). Вода обогатительной фабрики имела состав, мг/л: Ca^{2+} — 13.0; SO_4^{2-} — 124.7; PO_4^{3-} — 7.0; взрывчатые вещества — 2291. Концентрация фосфатных ионов создавалась добавлением рассчитанного количества раствора фосфата натрия.

Ниже приведена характеристика пробы апатит-нефелиновой руды месторождения Олений ручей, %:

Фторapatит	34.63
Нефелин	6.63
Эгирин	4.40
Эгирин-авгит	4.45
Арфведсонит	4.58
Полевые шпаты	12.83
Содалит	1.14
Канкринит	3.80
Титанит	5.67
Ильменит	0.79
Магнетит титанистый	0.18
Слюды	10.80
Каолинит	0.29
Сапонит алюминиевый	1.32
Лампрофиллит-2М	3.66
Монтмориллонит	0.51
Цеолиты	4.32
Итого	100.00

Из таблицы видно, что негативное влияние фосфатных ионов может быть весьма значительным. При содержании в воде 17 мг/л ионов PO_4^{3-} выход апатитового концентрата снизился с 27.9 до 21.2 %. Дальнейшее увеличение концентрации фосфата еще больше снижает выход и качество концентрата.

Результаты флотации апатита в открытом цикле при добавлении в пульпу фосфата натрия, %

Концентрация PO_4^{3-} в пульпе, мг/л	Пенный продукт основной флотации		Пенный продукт II пересортичной флотации (apatитовый концентрат)		
	Содержание P_2O_5	Извлечение P_2O_5	Выход	Содержание P_2O_5	Извлечение P_2O_5
7	31.33	88.20	27.20	39.54	87.00
7	32.82	93.20	27.90	39.82	89.80
17	32.61	81.80	21.20	39.43	67.60
57	30.30	42.90	3.80	38.07	11.70

Измерение суспензионного эффекта дает возможность быстро и просто оценить поверхностные свойства минерала и их изменение под влиянием присутствующих в жидкой фазе пульпы ионов. Понимание закономерностей этих изменений позволяет более рационально проводить те технологические операции, где результат зависит от эффективности закрепления реагента на поверхности апатита. К таким операциям относят флотацию, коагуляцию-флокуляцию в процессе сгущения апатитового концентрата и при подготовке оборотной воды.

ВЫВОДЫ

На примере оценки суспензионного эффекта определено положение изоионной точки апатита в присутствии фосфат-, карбонат- и олеат-ионов. Показана возможность оценки влияния ионов жидкой фазы пульпы на поверхностные свойства минерала путем измерения суспензионного эффекта. Полученные результаты коррелируют с результатами флотации апатит-нефелиновой руды. Адсорбция фосфат-ионов на поверхности апатита за счет взаимодействия с поверхностными атомами кальция смещает положение изоионной точки в сторону щелочной области pH, количество центров для закрепления собирателя снижается. При флотации апатита из апатит-нефелиновой руды при содержании 17 мг/л ионов PO_4^{3-} выход апатитового концентрата снизился с 27.9 до 21.2 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Wiegner G.** Ueber wasserstoff und hydroxylionen in den Ionenschwärmen um suspendierte Teilchen und dispergierte Ultramikronen, *Kolloid-Zeitschrift*, 1930, No. 51. — P. 49–60.
2. **Pallmann H.** Die wasserstoffaktivität in dispersionen und kolloid dispersen systemen, *Koll. Beit*, 1930, No. 30. — P. 394–405.
3. **Григоров О. Н., Чернобережский Ю. М.** Исследование изменений чисел переноса ионов и суспензионного эффекта в жидких суспензоидных диафрагмах // *ДАН СССР*. — 1958. — Т. 119. — № 5. — С. 964–966.
4. **Чернобережский Ю. М.** Исследование суспензионного эффекта и устойчивости дисперсных систем в связи с их электроповерхностными свойствами. — Ленинград, 1978. — 414 с.
5. **Чернобережский Ю. М., Омарова К. И.** О природе суспензионного эффекта // *Вестн. Ленинградского университета. Серия 1: Математика, механика, астрономия*. — 1972. — № 4. — С. 106.
6. **Иконникова К. В., Иконникова Л. Ф., Минакова Т. С., Саркисов Ю. С.** Теория и практика определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел методом pH-метрии. — Томск: ТПУ, 2014. — 99 с.
7. **Воюцкий С. С.** Курс коллоидной химии. — М.: Химия, 1975. — 512 с.
8. **Xuan Liu, Päivi Mäki-Arvela, Atte Aho, and Vajgllová Z.** Zeta potential of beta zeolites: Influence of structure, Acidity, pH, Temperature and Concentration, *Molecules*, 2018, Vol. 23. — 946.
9. **Rodríguez K. and Araujo M.** Temperature and pressure effects on zeta potential values of reservoir minerals, *J. Colloid Interface Sci.*, 2006, Vol. 300, No. 2. — P. 788–794.
10. **Luong Duy Thanh.** The temperature dependence of the zeta potential in porous media, *VNU J. Sci. Mathem. Physics*, 2017, Vol. 33, No. 4.
11. **Avelar A. N., Brandão P. R. G., and Neumann R.** Adsorption of sulfosuccinate collector on apatite and carbonates in a phosphate ore, in the presence of carbon dioxide, *Brazilian J. Chem. Eng.*, 2021, Vol. 38, No. 3. — P. 573–583.
12. **Owens C. L., Nash G. R., Hadler K., Fitzpatrick R. S., Anderson C. G., and Wall F.** Apatite enrichment by rare earth elements: A review of the effects of surface properties, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2019, Vol. 265. — P. 14–28.
13. **Burg B., Liphard M., Schreck B., and Speckmann H. D.** On the adsorption of surfactants on non-sulphide minerals, In: G. H. Findenegg (eds) *Interfaces in Condensed Systems. Prog. Colloid Polym. Sci.*, Steinkopff, 1990, Vol. 83. <https://doi.org/10.1007/BFb0116252>.

14. **Sergeev V. V., Cheremisina O. V., Fedorov A. T., Gorbacheva A. A., and Balandinsky D. A.** Interaction Features of sodium oleate and oxyethylated phosphoric acid esters with the apatite surface. *ACS Omega*, 2022, Vol. 7, No. 3. — P. 3016–3023.
15. **Золотарев В. М.** Оптические постоянные монокристалла апатита в ИК-области 6–28 мкм // *Оптика и спектроскопия*. — 2018. — Т. 124. — Вып. 2. — С. 264–274.
16. **Куражковская В. С., Боровикова Е. Ю.** Инфракрасная и мессбауэровская спектроскопия кристаллов. — М.: МГУ, Геол. ф-т, 2008. — 98 с.
17. **Hongqiang Li, Yingxin Chen, Huifang Zheng, Peng Huang, Pujia Yang, Qian Chen, Xiaoqing Weng, Dongsheng He, and Shaoxian Song.** Effect of geological origin of apatite on reverse flotation separation of phosphate ores using phosphoric acid as depressant, *Miner. Eng.*, 2021, Vol. 172. — 107182.
18. **Schlesinger W. H. and Bernhardt E. S.** *Biogeochemistry* (Fourth Edition), Acad. Press, 2020. — P. 531–734.

Поступила в редакцию 19/VII 2022

После доработки 10/IX 2023

Принята к публикации 15/IX 2023