

УДК 622.765:543.43

А.В. Курков

**ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТОВ
С ПОВЕРХНОСТЬЮ МИНЕРАЛОВ ПЕГМАТИТОВОГО
КОМПЛЕКСА С ПОМОЩЬЮ
МИКРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

Проведены исследования флотационных процессов методом калометрии, получены данные, объясняющие селективность флотации сподумена и берилла по отношению к минералам пустой породы в практике обогащения пегматитовых руд.

Ключевые слова: калориметрические методы, температура, флотация минералов, обработка кислотами, несulfидные минералы.

Семинар № 25

Kurkov A.V.

**THE ASSESSMENT OF REAGENT
INTERACTION WITH THE SURFACE
OF MINERALS FROM PEGMATITIC
COMPLEX WITH THE HELP OF
MICRO-CALOMETRIC
MEASUREMENTS**

The studies on flotation processes by calorimetric method are carried out; the data that clarifies the selectiveness of flotation spodumene and beryl in relation to mineral of barren rock in the practice of pegmatite ore refinement is given.

Key words: calorimeter methods, temperature, mineral flotation, acid treatment, non-sulphidic minerals.

Калориметрические методы и техника позволяют проследить за процессами выделения или поглощения тепла и судить о протекающих в системе химических взаимодействиях, как в качественном так и в количественном отношениях.

Для измерения теплот взаимодействия веществ применяются калориметры двух основных типов: диатермические и теплового потока.

В изопериболическом калориметре о количестве выделенного (или поглощенного) тепла судят по измене-

нию температуры рабочего объема, которая измеряется различными датчиками температуры. Для расчета теплового эффекта требуется знать теплоемкость калориметра, которую определяют для каждого калориметрического эксперимента путем ввода в систему известного количества тепла.

В калориметрах теплового потока измеряется поток тепла от рабочего объема калориметра в изотермическую оболочку (или в обратном направлении). Общую теплоту процесса находят путем интегрирования теплового потока во времени от начала до конца протекания процесса. Результаты измерений в таком калориметре не связаны непосредственно с теплоемкостью рабочего объема калориметра, т.к. начальная и конечная температуры калориметра в идеальном случае одинаковы. Техника измерений в калориметре теплового потока проста. Все это делает данный метод измерений наиболее предпочтительным. Теория и приборное обеспечение калориметрии теплового потока подробно разработаны Кальве с сотрудниками [1].

При исследовании флотационных процессов метод калориметрии мо-

жет быть использован для определения теплот смачивания минералов, теплот взаимодействия флотореагентов с поверхностями минералов, изучения взаимодействий между флотореагентами [2, 3]. Прямые калориметрические измерения представляют интерес в изучении флотации еще и потому, что позволяют оценить энергии взаимодействия в условиях, сопоставимых с условиями реального технологического процесса.

К числу наиболее интересных задач, возникающих при изучении процесса флотации минералов, относится прямое определение энергии взаимодействия флотационных реагентов (коллекторов и модификаторов) с поверхностями различных минералов, т.к. энергетика адсорбции и характер связи между собирателем и поверхностями минералов еще недостаточно ясны.

Такие измерения также могут позволить провести оценку взаимодействия собирателя с поверхностью минералов с позиций кислото-основного взаимодействия в рамках понятия обобщенных кислот и оснований [4,5], как процесса, в котором минерал играет роль кислоты по отношению к собирателю, выполняющему функцию основания

2. Исследование процессов на поверхности минералов пегматитового комплекса

2.1. Методика проведения экспериментов

Калориметрические измерения выполняли с помощью микрокалориметра теплового потока МИД-200 производства завода "Эталон", г. Алма-Ата. Калориметр имеет две рабочие ячейки, термочувствительные элементы которых включены навстречу по дифференциальной схеме. Это позволяет проводить в одной из ячеек основной процесс, а во второй - тот или иной процесс, компенсирующий

мешающие побочные процессы, протекающие вместе с основным, т.е. создается система сравнения для выделения изучаемого эффекта в чистом виде с целью наиболее достоверной оценки энергии протекающих во флотационной системе взаимодействий.

Чувствительность калориметра по мощности тепловыделения не ниже 10 мкВт. Общая чувствительность по теплоте процесса при его длительности около 1000 с. составляет приблизительно 10 мДж.

Калориметр имеет качающийся барабан, в котором размещены калориметрические ячейки с термочувствительными полупроводниковыми батареями, вырабатывающими сигнал напряжения, пропорциональный протекающему через них тепловому потоку. В гнезда ячеек помещены калориметрические стаканы, в которые перед началом измерений загружают взаимодействующие вещества. Для проведения измерений были изготовлены специальные калориметрические стаканы (рис. 1), позволяющие разместить твердую и жидкую фазы или другие взаимодействующие фазы и их смешивание путем переворачивания барабана вместе с находящимися в них ячейками.

Перед началом измерений плотно закрытые стаканы с веществами помещают в вертикальном положении в гнезда калориметрических ячеек. В течение некоторого времени, обычно



Рис. 1. Калориметрический стакан для измерения теплот взаимодействия флотореагентов с минералами

ночи, происходит тепловое уравнивание стаканов с их содержимым, барабана и внешней рубашки калориметра. При этом стаканы остаются неподвижными в вертикальном положении, а барабан ("ядро") калориметра в свою очередь пассивно уравнивается с активно термостатируемой внешней оболочкой ("рубашкой") калориметра.

Длительное тепловое уравнивание особенно важно при измерениях малых тепловых эффектов.

Инициирование процесса в калориметре производится переворачиванием барабана вместе с ячейками и стаканами.

Все измерения выполняли с образцами минералов, измельченных до крупности -44 мкм. Образцы минералов после высушивания хранили в эксикаторе над P_2O_5 .

Для измерения теплот смачивания и теплот адсорбции флотореагентов брали либо исходные измельченные минералы, либо минералы, прошедшие предварительную обработку водным раствором NaOH (300 мг/л), отмывку водой и сушку.

Для определения кислотно-основных свойств поверхностей минералов измеряли теплоты взаимодействия измельченных образцов минералов с растворами 0,1 моль/л трихлоруксусной кислоты (ТХУК) и трибутиламина (ТБА) в CCl_4 . Для этих измерений брали те же образцы минералов.

Измерения теплот выполняли следующим образом. Навеску минерала массой от 1 до 2 г помещали во внешний (основной) стакан. Во внутренний стакан вливали жидкость (воду, раствор флотореагента или раствор ТХУК или ТБА в CCl_4). Второй стакан либо оставляли пустым, либо заполняли, образуя систему сравнения.

В процессе измерений количества тепла тепловой сигнал термобатарей

регистрируется как сигнал напряжения на ленте самопишущего потенциометра. Одновременно сигнал регистрируется цифровым вольтметром и интегрируется через интервалы в 1 с. Количество тепла пропорционально интегралу сигнала за вычетом интеграла базовой линии.

Следует отметить, что значительных тепловых эффектов ожидать не приходится, т.к. удельная поверхность минерала при данной крупности невелика ($\sim 1,0 \text{ м}^2/\text{г}$) и энергию взаимодействия с адсорбатом нужно выделять на фоне значительной энергии взаимодействия с водой.

Собственно приборная точность измерений количества тепла составляет около + 2%. Однако, так как исследуемые образцы и процессы сами по себе воспроизводятся плохо, а измеряемые количества тепла малы (порядка десятков или сотен миллиджоулей), точность результатов оценивается величиной $\pm 0,01$ Дж. При малых количествах тепла это может составлять от $\pm 5\%$ до $\pm 50\%$ измеряемой величины.

2.2. Результаты изучения кислотно-основного состояния поверхности минералов

Взаимодействие воды со всеми активными центрами поверхности вследствие ее амфотерности не дает возможности различить кислотные и основные активные центры поверхности. Это можно сделать по энергиям взаимодействия сухих минералов с кислотными и основными индикаторами в неводных средах [6].

Для исследования кислотно-основных свойств поверхности минералов были выполнены измерения теплот их взаимодействия в сухом состоянии

(непосредственно после длительной выдержки над P_2O_5) с раствором

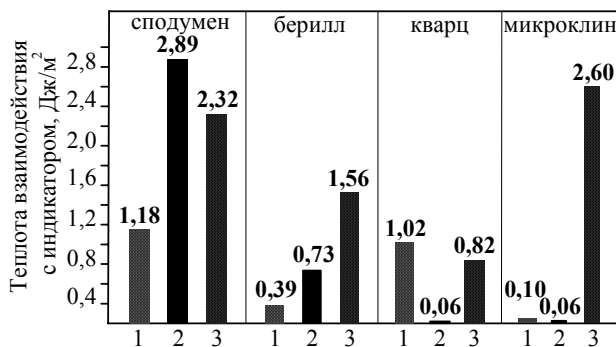


Рис. 2. Кислотное состояние поверхности минералов:

1 - естественная поверхность; 2 - после активации NaOH (300 мг/л); 3 - после обработки H₂SO₄ (pH 2.0)

поверхности представлены на рис. 3.

трихлоруксусной кислоты (ТХУК) в четыреххлористом углероде (CCl₄)

(индикатор основных центров) и раствором трибутиламина (ТБА) в CCl₄ (индикатор кислотных центров).

Результаты измерения энергии взаимодействия кислотных центров поверхности представлены на рис. 2.

Из данных рис. 2 следует, что все изученные минералы обладают выраженными кислотными свойствами, поскольку процессы взаимодействия с ТБА во всех случаях экзотермичны. Модификаторы резко, но в разной степени, изменяют кислотные свойства поверхности. Наибольшее различие кислотных свойств полезных минералов и минералов пустой породы вызывает обработка минералов едким натром с последующей отмывкой

Результаты измерения энергии взаимодействия основных центров

Из полученных данных очевидно, что все изученные минералы обладают некоторыми основными свойствами: теплоты взаимодействия с ТХУК во всех случаях экзотермичны. Однако, эти свойства значительно усиливаются после обработки минералов щелочью. Величины теплот взаимодействия с индикатором после такой обработки значительно увеличиваются для всех минералов. Основные свойства минералов, обработанных щелочью, изменяются в ряду: сподумен > кварц > берилл > микроклин, т.е. последовательность минералов по основным свойствам сохраняется.

Минералы проявляют как кислотные, так и основные свойства, причем у естественной поверхности кварца, берилла и сподумена более выражены кислотные свойства и только у микроклина преобладают основные свойства. Обработка минералов раствором щелочи существенно меняет свойства поверхностей. Так, в случае кварца сильно увеличиваются основные свойства и почти исчезают ранее сильно выраженные кислотные свойства

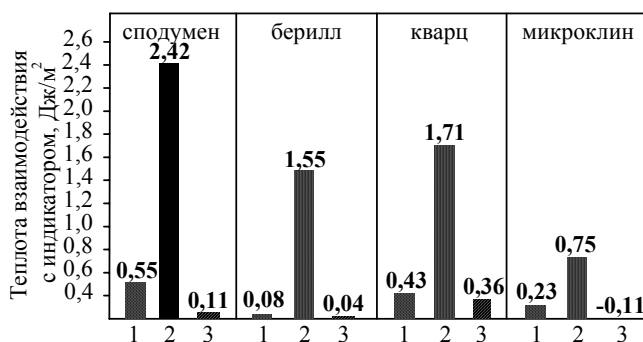


Рис. 3. Основное состояние поверхности минералов:

1 - естественная поверхность; 2 - после активации NaOH (300 мг/л); 3 - после обработки H₂SO₄ (pH 2.0)

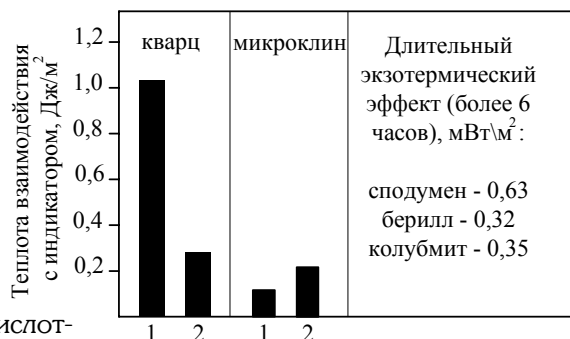
Рис. 4. Влияние бфа на кислотное состояние поверхности минералов: 1- естественная поверхность; 2 - после обработки БФА (500 мг/л)

ва. В случае берилла и сподумена возрастают как

кислотные, так и основные свойства, а в случае микроклина увеличиваются основные и почти исчезают кислотные свойства. Таким образом, в результате активации полезных минералов сподумено-берилловых руд едким натром (основанием Бренстеда) увеличивается количество кислотных центров на поверхности сподумена и берилла, а на поверхности минералов пустой породы понижается. Это создает предпосылки для преимущественного взаимодействия с собирателями, обладающими соответствующими кислотно-основными свойствами, что согласуется с литературными данными [7, 8].

Большой интерес представляет и изменение поверхности минералов в результате обработки кислотными реагентами. В данном эксперименте минералы были обработаны раствором серной кислоты в воде (рН 2,0), затем промыты водой и высушены над P_2O_5 . Перед определением теплот взаимодействия навески минералов смачивали небольшим количеством CCl_4 . Результаты представлены на рисунках. 2 и 3.

Обработка раствором H_2SO_4 приводит к почти полному исчезновению основных свойств у всех минералов кроме кварца и к усилению кислотных свойств микроклина, сподумена и берилла по сравнению с естественной поверхностью минералов. Кислотные свойства кварца даже несколько уменьшились.

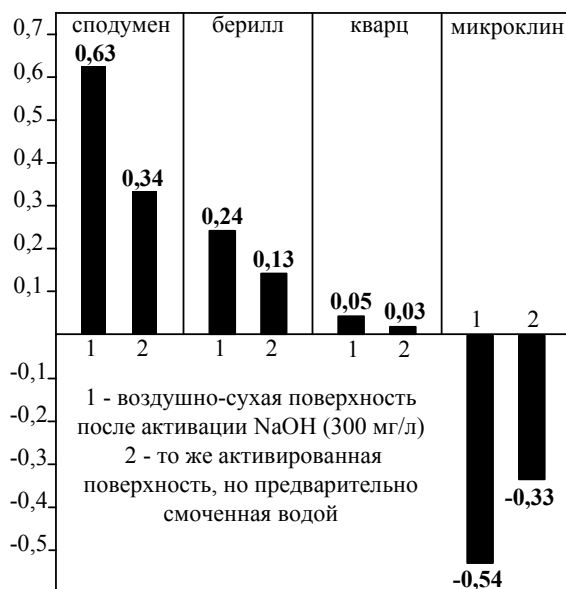


Другим модификатором поверхности несulfидных минералов, изменяющим её кислотно-основные свойства является фторид-бифторид аммония (NH_4HF_2) (БФА). Этот реагент смешанного действия: с одной стороны он является электрофильным, т.к. содержит H^+ , способный к взаимодействию со щелочными центрами минерала, с другой стороны - это нуклеофильный реагент, который содержит высококонулеофильный анион F^- . По этой причине обработка минералов БФА приводит к значительному изменению их свойств. Кислотные свойства кварца резко уменьшились по сравнению с естественной поверхностью минерала, зато микроклина, напротив, возросли вдвое.

Такая резкая дифференциация кислотных свойств кварца и микроклина объясняет селективность их разделения катионным собирателем в кислой фторсодержащей среде, поскольку амин в водной среде присутствует в растворимой форме в виде комплексного соединения $RNH_4F_2^-$ или $RNH_4Cl_2^-$, являющегося основанием.

Минералы берилл, сподумен и колумбит после модифицирования поверхности БФА обнаружили необычное поведение. При взаимодействии

Рис. 5. Теплоты взаимодействия олеата натрия с поверхностью минералов, Дж/м²



этих минералов с индикатором кислотных центров возникает длительный экзотермический эффект. Наблюдаемое взаимодействие длительное и не заканчивается за 6 часов. Подобного рода длительные экзотермические тепловые эффекты могут определяться спецификой взаимодействия БФА в присутствии CCl_4 , связанной с протеканием цепных радикальных реакций, с медленными процессами перекристаллизации поверхности.

Результаты проведенных измерений показывают, что обработка минералов регуляторами и модификаторами изменяет кислотно-основное состояние их поверхности. При этом наибольшее воздействие оказывают гидроксид натрия и БФА, OH^- и F^- , анионы которых являются сильными нуклеофилами. Заметное действие на кислотно-основное состояние поверхности оказывают и электрофильные реагенты - серная кислота и плазиковая кислота в составе БФА, при-

чем проведение водных отмылок реагентов не приводит к нивелированию этих свойств. Поверхность несulfидных минералов проявляет кислотные или основные свойства в зависимости от того, с какими реагентами она взаимодействует.

2.3. Исследование системы: минералы пегматитового комплекса – жирнокислотный собиратель

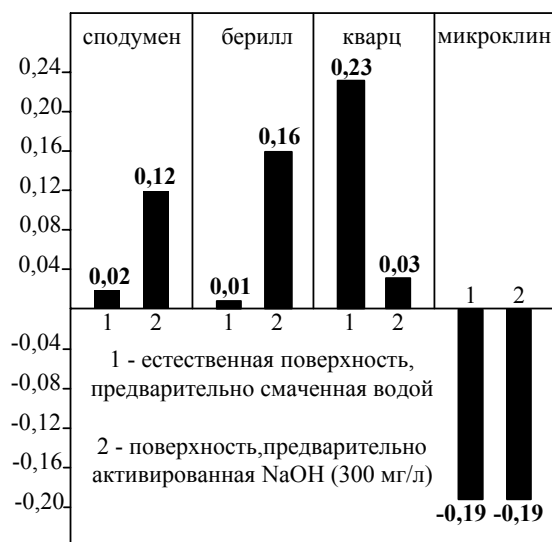
Олеиновая кислота (OH) является наиболее широко применяемым при флотации несulfидных руд карбоксильным собирателем.

В щелочной среде OH участвует во взаимодействии в виде аниона, являющегося гибридом двух эквивалентных структур, отрицательный заряд которых распределен между двумя атомами кислорода.

Небольшая часть собирателя присутствует в виде комплекса ионизированной и неионизированной формы: $RCOOH \cdot RCOO^-$.

Результаты измерений теплот взаимодействия олеата натрия (1% раствор в воде, pH 9,5) с поверхностью минералов, представленные на рисунке 5, показывают, что энергия взаимодействия собирателя с минералами предварительно смоченными водой в 1,5-2 раза ниже, чем с воздушно-сухими минералами. Это свидетельствует о том, что при предварительном контакте с водой часть активных центров поверхности блокируются её молекулами, при этом не-

Рис. 6. Теплоты взаимодействия жкзм с поверхностью минералов, дж/м²



которая доля адсорбированных поверхностью молекул воды остается на ней и после сорбции собирателя.

При этом расположение минералов, активированных едким натром, по удельной энергии взаимодействия с собирателем составляет ряд: сподумен > берилл > кварц > микроклин. Это хорошо согласуется с данными по флотуемости минералов олеиновой кислотой и с изменением ионности связи Me-O минералов.

Как следует из данных рисунка 6, по величине удельной энергии взаимодействия с раствором эмульгированных жирных кислот таллового масла (ЖКТМ) естественные минералы располагаются в следующий ряд: кварц > сподумен > берилл > микроклин. Предварительная обработка минералов раствором щелочи (300 мг/л) существенно увеличивает экзотермичность взаимодействия сподумена и

берилла с собирателем и резко снижает в случае с кварцем. При этом расположение минералов по удельной энергии взаимодействия с собирателем коренным образом меняется: берилл > сподумен > кварц > микроклин.

Полученная последовательность также хорошо согласуется с данными флотуемости минералов пегматитового комплекса жирнокислотными собирателями. Обращают на себя внимание более низкие значения теплот взаимодействия эмульгированной ЖКТМ в сравнении со щелочным раствором олеата натрия.

Полученные данные показывают, что жирнокислотный собиратель взаимодействует с кислотными центрами поверхности в анионной форме, формируя первый адсорбированный слой по схеме основание(собиратель) - кислота (минерал) [8].

Полученные данные хорошо объясняют селективность флотации сподумена и берилла по отношению к минералам пустой породы. Обработка едким натром увеличивает долю кислотных центров на поверхности полезных минералов и снижает их долю на поверхности кварца, что создает условия для преимущественного хемосорбционного закрепления олеата на поверхности полезных минералов. Операция отмывки снижает избыточную концентрацию гидроксила и кислот-катионов металлов, состав-

ляющих конкуренцию при занятии анионами собирателя кислотных активных центров поверхности.

2.4. Исследование системы: сподумен – жирнокислотный собиратель-изоспирты

Попытки выяснить характер взаимодействия изоспиртов фракции C₁₂-C₁₆ с поверхностью минералов, обработанных олеатом натрия, используя при этом растворы изоспиртов в смеси воды и этанола оказались безуспешными, так как при смешении указанного раствора олеата натрия с минералами, смоченными водой, наблюдается эндотермический эффект разбавления водно-этанольной смеси.

В связи с этим были определены теплоты взаимодействия минералов, последовательно обработанных олеатом натрия и изоспиртами.

Измерения были выполнены для образца сподумена, в изопериболическом калориметре. Навеску сподумена 2,0 г обработали 1%-ным раствором олеата натрия. Избыток раствора был удален, минерал перенесен в калориметрический стакан и залит 20 мл. воды. В ампулу была взята навеска изоспиртов массой 0,0385г. Термическое уравнивание калориметра достигалось при перемешивании содержимого калориметрического стакана вращающейся мешалкой. После установления теплового равновесия ампулу в калориметре разбили, после чего изоспирты могли растворяться в воде и адсорбироваться на поверхности минерала. Общий тепловой эффект процесса составил 0,36 Дж. Аналогичное определение теплоты взаимодействия такой же навески изоспиртов с водой обнаружило общий тепловой эффект 0,024 Дж. Таким образом, можно считать, что тепловой эффект адсорбции изоспиртов на поверхности сподуме-

на (удельная площадь поверхности 1,2 м²/г), обработанной олеатом натрия, составляет 0,14 Дж/м² поверхности сподумена.

На основании калориметрических данных трудно судить о характере взаимодействия изоспиртов с минералом. Однако, можно высказать определенные предположения.

Такой значительный тепловой эффект (0,14 Дж/м²), по порядку величины сравнимый с полученным при взаимодействии основного собирателя (0,34 Дж/м²), свидетельствует о сильном влиянии изоспиртов на флотацию сподумена жирнокислотным собирателем. Можно предположить, что изоспирты, образуя с жирнокислотным собирателем более прочные ассоциаты с водородной связью, чем его димеры, увеличивая тем самым его долю в хемосорбционном закреплении на минерале. Такой значительный тепловой эффект косвенно свидетельствует также об участии изоспиртов в создании совместного с основным собирателем гидрофобного слоя на поверхности извлекаемого минерала. Полученные данные согласуются с отечественной практикой флотационного обогащения сподумено-берилловых руд.

Заключение

Результатами прямых измерений установлено, что поверхность несulfидных минералов можно рассматривать как обладающую свойствами обобщенных кислот и оснований.

Обработки минералов регуляторами и модификаторами приводит к дифференциации кислотно-основных свойств их поверхностей и создает благоприятные условия для взаимодействия с собирателем.

Анионы жирных кислот обладают свойствами оснований и реагируют с поверхностью минералов в щелочной среде тем энергичнее, чем выше их


кислотные свойства. Наиболее экзотермично протекает взаимодействие со сподуменом и бериллом, имеющим наибольшую кислотность поверхности в заданных условиях.

Значительный тепловой эффект взаимодействия изоспиртов с поверхностью сподумена, обработанного олеатом натрия, косвенно свидетель-

ствует об их участии в создании совместного с основным собирателем гидрофобного слоя на поверхности извлекаемого минерала

Полученные данные хорошо объясняют селективность флотации сподумена и берилла по отношению к минералам пустой породы в практике обогащения пегматитовых руд.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кальве Э. и Прут А. Микрокалориметрия. Москва, Иностранная литература, 1963
2. Зубова Г.Л. Калориметрические исследования взаимодействия воды и водных растворов катионных ПАВ с поверхностью кварца и микроклина. Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 1985, № 5, с 11-17.
3. Шевчук В.В., Резникова Л.И. Использование метода калориметрии для оценки собирательных свойств флотореагентов. - В сб.: Флотационные реагенты. М.: Наука, 1986.
4. Усанович М.И. Исследования в области теории кислот и оснований. Алма-Ата:Наука. 1970
5. Pearson R.G. J. Chem. Educ, 1987, v.64, № 7, p.561-567.
6. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973.
7. Шелкова С.А., Руднев Б.П., Ионов Р.А., Шипанова О.В. Изучение основных особенностей поверхности минералов, подготовленных к флотации. Известия ВУЗов. Цветная металлургия, 1976, № 3, с. 9-14.
8. Kurkov A.V., Shatalov V.V., Boldyrev V.A., Zarubin A.I. Processes on surface of minerals in a non-sulphide flotation system evaluated by microcalorimetric measurements. Application of surface science to advancing flotation technology, Naantaly, Finland: Engineering Foundation Conferences, 1996, p.12 

Коротко об авторе

Курков А.В. – ФГУП «ВНИИ химической технологии», info@vniiht.ru



ДИССЕРТАЦИИ

ТЕКУЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О ЗАЩИТАХ ДИССЕРТАЦИЙ

ПО ГОРНОМУ ДЕЛУ И СМЕЖНЫМ ВОПРОСАМ

<i>Автор</i>	<i>Название работы</i>	<i>Специальность</i>	<i>Ученая степень</i>
ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ (НОВОЧЕРКАССКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ)			
КРУГЛОВА Татьяна Николаевна	Методы повышения эффективности функционирования мехатронных модулей движения горного оборудования	05.02.05	к.т.н.