

ДОКЛАДХОИ
АКАДЕМИЯИ ФАНХОИ РСС ТОЧИКИСТОН

ДОКЛАДЫ
АКАДЕМИИ НАУК ТАДЖИКСКОЙ ССР

1975

ТОМ XVIII

№ 4

ДУШАНБЕ

УДК 66.022.372

ХИМИЯ

В. И. БРАГИНА, академик АН Таджикской ССР
П. М. СОЛОЖЕНКИН, Н. А. СЕРГЕЕВ

ВЛИЯНИЕ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ НА ФЛОТАЦИЮ АПАТИТА, ФОСФАТА, ДОЛОМИТА И КАЛЬЦИТА

В последние годы с помощью ЭПР в сочетании с оптическими методами были исследованы электронно-дырочные центры в минералах [1, 2].

Наличие в кристаллической решетке различных парамагнитных дефектов [3—6] значительно влияет на флотационные свойства минералов.

В настоящей статье представлены новые дополнительные сведения о влиянии электронно-дырочных центров апатита, фосфата, доломита и кальцита на их флотуемость.

Спектры ЭПР снимались на радиоспектрометре РЭ 1301 в обычных условиях. Флотация минералов проводилась во флотомашине типа МС¹.

Спектры ЭПР апатитов и фосфатов исследовались авторами [7—11].

Спектры ЭПР порошков исследуемых апатитов и фосфата идентичны и состоят из трех линий с g -факторами $g_1 = 2,053 \pm 0,001$; $g_2 = 2,006 \pm 0,001$; $g_3 = 1,995 \pm 0,001$.

Методом ЭПР была доказана возможность образования радикала CO_3^- при замещении $(\text{PO}_4)^{3-}$ в структуре апатита на CO_3^{2-} .

Образование радикала CO_3^- сопровождается одновременным замещением F^- на O^{2-} . Образование радикала CO_3^{3-} из $(\text{CO}_3)^{2-}$ сопровождается одновременным появлением дырочного центра $\text{F}^- - \text{O}^- - \text{F}^-$ ($g_{11} = 2,000$; $g_1 = 2,052$).

Сравнение полученных нами экспериментальных значений g -факторов с g -факторами для радикалов CO_3^{3-} , CO_3^- , $\text{F}^- - \text{O}^- - \text{F}^-$ позволяет идентифицировать наблюдаемые в апатите и фосфате парамагнитные центры (ПЦ), такие как CO_3^{3-} —электронный центр, CO_3^- —дырочный центр; $\text{F}^- - \text{O}^- - \text{F}^-$ —дырочный центр.

Кроме того, в исследуемых апатитах и фосфате наблюдается спектр ЭПР с шириной линии 1000—1500э и $g = 2,12 - 2,21$, который может быть обусловлен трехвалентными ионами железа.

Распространенной примесью, встречающейся в кальците, доломите, является двухвалентный марганец [12].

В исследуемом кальците наблюдаемый спектр ЭПР обусловлен ионами Mn^{2+} , изоморфно замещающими Ca^{2+} [13].

В доломите отмечен спектр ЭПР от Mn^{2+} , замещающий Ca^{2+} (слабой интенсивности линий) и Mg^{2+} (интенсивные линии). Известно, что ионы марганца легче замещают ионы магния, чем кальция.

¹ Флотационные опыты проведены сотрудником кафедры обогащения полезных ископаемых ордена Трудового Красного Знамени Красноярского института цветных металлов им. М. И. Калинина С. А. Марковой.

g -факторы и константы сверхтонкого взаимодействия ионов марганца в обоих минералах совпадают:

$$g = 2,0030 \pm 0,0005; a = 95 \pm 1 \text{ э.}$$

Помимо описанных спектров Mn^{2+} наблюдается также спектр ЭПР с шириной линии более 1000 э и $g = 2,12$, который может быть отнесен к железу (III).

При обжиге этих минералов интенсивность спектров Fe (III), как и в случае с апатитом, фосфатом, возрастает, что связано, по-видимому, с окислением железа (II) до железа (III).

Флотированность апатита и фосфата с повышением температуры обжига минералов улучшается (рис. 1). Это связано с увеличением количества дырочных центров и снижением электронных центров, последние при температуре $400\text{--}500^\circ\text{C}$ вообще исчезают.

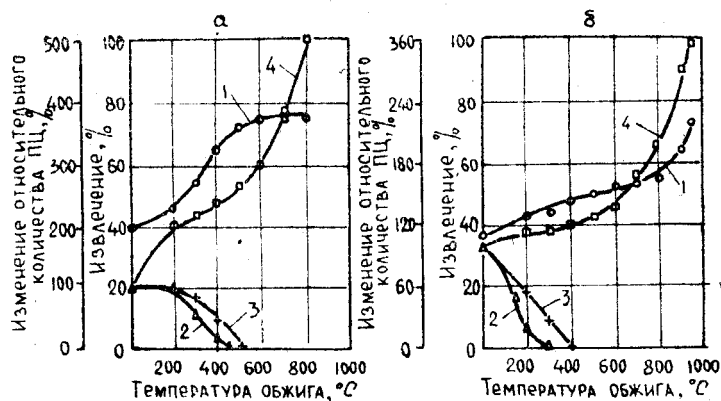


Рис. 1. Влияние температуры обжига на флотацию апатита (а), фосфата (б) и изменение относительного количества парамагнитных центров: 1—флотация; 2—количество дырочных центров; 3—количество электронных центров; 4—концентрация железа (III).

Снижение концентрации дырочных центров радикалов $CO_3^-—O^-$ на результатах флотации практически не сказываются вследствие одновременного резкого роста концентрации ионов трехвалентного железа (см. рис. 1, кривая 4).

По-видимому, в зависимости от температуры обжига минералов меняется количество положительных вакансий, что благоприятно сказывается на улучшении флотации апатита и фосфата олеиновой кислотой.

Под действием гамма-облучения в апатите возникают дырочные центры.

Предварительное воздействие излучением от радиоактивных изотопов на пульпу способствует улучшению флотированности апатита [14].

Интенсивность спектра ЭПР фосфорита Каратауского месторождения в значительной степени зависит от времени прокаливания.

При температуре 740° была исследована кинетика изменения интенсивности спектра ЭПР, которая характеризуется следующими данными:

Время прокаливания, мин	0	3	5	10	20	30	50
Интенсивность спектра ЭПР, мм	160	60	50	40	25	25	25

Температура прокаливания также играет существенную роль в изменении концентрации неспаренных электронов в фосфорите.

При использовании в качестве коллектора смеси олеиновой кислоты и ОС-20-7 мл/л флотация фосфорита Каратауского месторождения с увеличением температуры прокаливания (30 мин) повышается:

Температура, С°	25	440	540	640	740
Выход фосфорита, %	64	68	74	74	70
Интенсивность спектра ЭПР, мм	130	130	110	60	35
Время индукции, сек	5	0,25	0,035	0,0125	0,005
Необходимый расход олеата натрия (мг/л) при индукции в течение 0,005 сек	4	1,00	0,7	0,4	0,0

Ряд авторов повышение флотуемости фосфоритов Егорьевского месторождения при обжиге связывает с потерями фосфоритом воды гигроскопической и химически связанной, органического вещества и других компонентов [15, 17]. Необходимо при этом учитывать также, что в этом случае наблюдается уменьшение концентрации неспаренных электронов и окисления железа до трехвалентного состояния.

Флотуемость доломита и кальцита (рис. 2) резко меняется в зависимости от температуры их обжига. Это связано как с изменением характера и количества парамагнитных центров, так и с изменением кристаллической структуры минералов в результате температурной обработки.

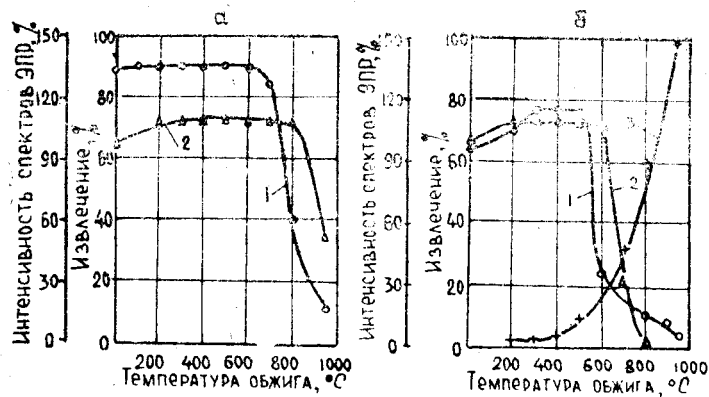


Рис. 2. Влияние температуры обжига на флотацию кальцита (а) и доломита (б) и изменение интенсивности спектров ЭПР: 1—флотация; 2—интенсивность спектра ЭПР; 3—интенсивность электронного центра.

При обжиге минералов до 200°C одновременно растет количество дырочных центров и флотуемость этих минералов.

При обжиге свыше 500—600°C повышается количество электронных центров в минерале (см. рис. 2, б, кривая 3) и снижается флотуемость доломита.

Рентгеноструктурным анализом в этом случае установлено, что происходит изменение структуры минералов. Минералы резко повышают рН пульпы.

Институт химии
Академии наук Таджикской ССР
Ордена Трудового Красного Знамени
Красноярский
институт цветных металлов
им. М. И. Калинина

Поступило 15 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Марфунин, Л. В. Бершов. Идеи Е. С. Федорова в современной кристаллографии и минералогии. Л., «Наука», (1970), 186.
2. Л. В. Бершов, А. С. Марфунин. ДАН СССР, т. 173, № 2, (1967), 410.
3. П. М. Соложенкин. Бюлл. «Цвет. металлургия», № 1, (1967), 17.
4. П. М. Соложенкин. Материалы коллоквиума по теории флотации. Алма-Ата. «Наука», (1970), 12.
5. П. М. Соложенкин, В. А. Глембоцкий, А. Е. Колчманова, Ю. П. Еремин. Докл. АН Тадж. ССР, т. 15, № 2, (1972), 40.
6. В. А. Глембоцкий, Е. Л. Попов, П. М. Соложенкин. Флотация сульфатов и карбонатов щелочноземельных металлов. Душанбе, «Дониш», 1972.
7. В. М. Винокуров, М. М. Зарипов. ДАН СССР, т. 136, № 1, (1961), 61.
8. М. Я. Щербакова. Радиоспектроскопия твердого тела. М., Атомиздат, (1967), 337.
9. М. Я. Щербакова, Л. Г. Гилинская, А. А. Годовиков. «Кристаллография», т. 13, вып. 2, (1968), 353.
10. Л. Г. Гилинская, М. Я. Щербакова, Ю. Н. Занин. «Кристаллография», т. 15, вып. 6, (1970), 1164.
11. Л. Г. Гилинская. Исследование кристаллов группы апатита методом ЭПР. Автореф. канд. дисс., Новосибирск, 1971.
12. F. Kenneth Hurd, Mendel Sachs, W. D. Hershberger. Phys. Rev. v. 93, № 3, (1954), 373.
13. В. М. Винокуров, М. М. Зарипов, В. Г. Степанов. ЖЭТФ, т. 39, вып. 6 (12), (1960), 1552.
14. И. Н. Плаксин, Р. Ш. Шафеев, В. А. Чантурия, В. П. Якушкин, И. Н. Плаксин. Изб. тр. «Обогащение полезных ископаемых». М., «Наука», (1970), 292.
15. Н. С. Ульянов, А. В. Машьянова, И. Я. Холоминский. «Хим. пром.», № 7, (1968), 528.
16. В. И. Брагина, Н. А. Красильникова. Фосфориты Восточной Сибири и их обогащение. Красноярск, (1971), 41.
17. И. Я. Холоминский. Исследование влияния обжига на флотационные свойства минералов желваковых фосфоритов и разработка технологии их обогащения (на примере руды Егорьевского месторождения). Автореф. канд. дисс., М., ИОТТ, 1973.

В. И. БРАГИНА, П. М. СОЛОЖЕНКИН,
Н. А. СЕРГЕЕВ

ТАЪСИРИ МАРКАЗҶОИ ПАРАМАГНИТИ БА ФЛОТАЦИЯИ АПАТИТ, ФОСФАТ, ДОЛОМИТ ВА КАЛЬЦИТ

Муайян карда шуд, ки ҳангоми пухтани минералҳо концентрацияи марказҳои электронӣ кам шуда, туршавии оҳан то долати севалентӣ мушоҳида мегардад. Пухтани апатит, фосфат ҳосияти флотационии он-хоро бехтар месозад.