

УДК 552.523+620.187

Х. М. АЛЕКСАНДРОВИЧ, В. Н. МАКАТУН, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ

ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛИН СТАРОБИНСКОГО КАЛИЙНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Наличие в составе калийных руд глинистых примесей (4—8%) оказывает существенное влияние на ряд стадий процесса их флотации: адсорбцию реагентов, сгущение глинистых шламов, их фильтрацию и др. Причем влияние глинистых частиц определяется не столько их количеством, сколько дисперсностью, сорбционной способностью и формой диспергированных в растворе частиц. От формы их зависит удельная поверхность, а также способность к образованию структур в растворе, что определяет адсорбционную активность и скорость осветления глинистых шламов.

Поэтому исследование формы и размеров тонкодисперсных глинистых частиц различного состава, а также их изменения при действии ряда факторов представляет значительный теоретический и практический интерес. В настоящей статье приведены результаты электронномикроскопического изучения дисперсности и формы частиц нерастворимого остатка (н. о.) Старобинского калийного месторождения, а также влияние на них солей KCl , $NaCl$ и флотореагентов — карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и октадециламина (ОДА).

Электронномикроскопическое исследование проведено на различных фракциях крупности, и в особенности на тонкодисперсной глинистой фракции менее 1 мк. Распределение глинистых частиц по фракциям проведено мокрым ситовым рассевом и седиментометрическим методом [1]. Выделение отдельных фракций проведено по методике [2]. Данные гранулометрического состава образцов н.о. показали, что основная масса его представлена более крупными фракциями (1—50 мк), а содержание глинистой фракции (<1 мк) не превышает для исходного н.о. 20%. После разрушения карбонатов соляной кислотой, цементирующих глинистые частицы, выход фракции <1 мк возрастает до 40%.

На основе анализа литературных данных [3—6] и учета свойств соленосных глин мы применили следующий способ подготовки образцов для дисперсионного анализа: 1) размачивание глин с периодическим перетираем их в пастообразном состоянии и последующим кипячением в воде; 2) отмывка суспензии от электролитов до исчезновения Cl -иона; 3) разрушение карбонатов действием 1 н. раствора HCl до прекращения выделения CO_2 , поэтому образцы представлены двумя группами препаратов, именуемых далее карбонатным и бескарбонатным; 4) обработка суспензии глинистых частиц раствором реагента-пептизатора (пирофосфата натрия).

Выделенные по методу Сабанина различные фракции крупности соответствуют среднему эквивалентному радиусу сферической частицы с гладкой поверхностью. Однако в реальных условиях при отклонении

формы частиц от сферической выделенные методом отмучивания фракции не соответствуют истинному их размеру. Изучение частиц в электронном микроскопе является необходимым для полной характеристики дисперсного состава.

Электронномикроскопические исследования глинистых частиц проводились на микроскопе УЭМВ-100А. Были испытаны три метода приготовления порошкообразных образцов в применении к глинистым частицам калийных руд.

Сухой способ. Исходную фракцию н.о. наносили на свежий скол монокристалла NaCl, после встряхивания излишнего количества образца на кристалл с частицами термически напыляли слой угля на вакуумном посту ВУП-1. После растворения кристалла угольная пленка с частицами монтировалась в объектодержатель микроскопа. Метод пригоден для фракций с узкими границами дисперсности и мало пригоден для полидисперсных порошков вследствие их перераспределения по крупности.

Осаждение из суспензии. Каплю суспензии наносили на коллодиевую пленку-подложку и после испарения жидкости частицы рассматривали в электронном микроскопе. Опытным путем найдено, что удовлетворительные результаты получаются при концентрации суспензии 0,15%, при которой не происходит образования вторичных агрегатов. В качестве пептизатора в суспензии добавляли каплю водного раствора аммиака.

Этим методом оказалось возможным не только готовить образцы водно-глинистых суспензий, но и изучать влияние добавок солей. При этом для предотвращения кристаллизации солей на оседающих на пленку частицах режим сушки капли водно-глинисто-солевой суспензии подбирался таким образом, чтобы скорость диффузии ионов соли к зародышам кристаллизации была больше скорости испарения капли. При этом условия растворенные соли при сушке кристаллизуются по периферии капли, взвешенные же частицы оседают по всей поверхности пленки, занимаемой каплей. Подбором размеров капель и режима сушки удалось наблюдать частицы, взвешенные в растворах солей концентрацией до 5%.

Метод реплик. По предыдущим методам, снимки представляют теневое изображение, по которому не всегда удается отличить индивидуальную частицу от агрегатов и невозможно оценить рельеф поверхности частицы. Поэтому для приготовления некоторых образцов был использован метод одноступенчатых реплик [7, 8], при котором каплю суспензии наносили на стеклянную пластинку и после напыления платино-угольной пленки растворение частиц проводили в 10-процентном растворе плавиковой кислоты.

На рис. 1, а приведена микрофотография частиц фракции < 1 мк, полученных из различных проб методом отмучивания. Из рисунка видно, что эта фракция представлена в основном частицами, размеры которых значительно меньше 1 мк и колеблются в пределах 0,05 мк. Из рис. 1, б, полученного методом реплик, следует, что наблюдаемые образования диаметром $\sim 0,5$ мк представляют собой агрегаты более мелких частиц. Форма частиц близка к округлой.

В этой фракции не замечено частиц диаметром 0,5 мк и более, хотя по седиментометрическому определению должны существовать частицы, близкие к 1 мк. Такое несоответствие объясняется существенным влиянием на фракционирование частиц в жидкости трудно учитываемых гидродинамических факторов и поверхностных свойств частиц. Для фракции 5—10 мк рассчитанные и найденные электронномикроскопически размеры частиц в основном совпадают, и только для мелкодисперсных фракций седиментометрический метод дает несколько закругленные ре-

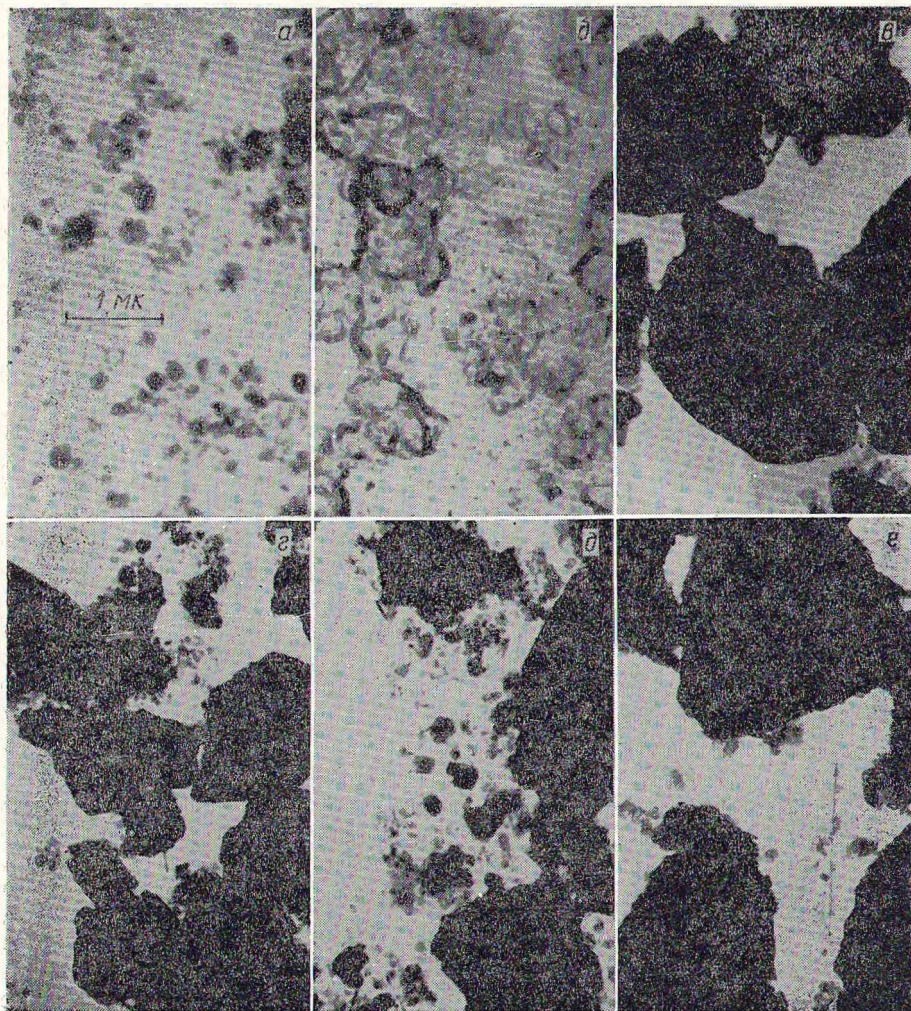


Рис. 1. Микрофотографии частиц фракций, выделенных седиментационным методом:

a, б—фракция < 1 мк (*a*—частицы, *б*—реплика); *в—е*—изменение дисперсности частиц фракции 1—5 мк под влиянием NaCl (*в*—0%; *г*—0,0005; *д*—0,005; *е*—0,5%)

зультаты. Рассмотрение полидисперсных суспензий показало, что более крупные частицы обволакиваются тонкодисперсными или коллоидными частицами.

На дисперсность глинистых частиц в растворе большое влияние оказывают добавки электролитов. На рис. 1, *в—е* показано влияние добавок NaCl на дисперсность глинистых частиц фракции 1—5 мк бескарбонатного образца. Небольшие добавки NaCl (~0,001%), повышая электрокинетический потенциал глинистых частиц, вызывают их пептизацию и увеличение дисперсности, в то время как большие концентрации (~0,5%) соли способствуют интенсивной их коагуляции до размеров 5—6 мк.

Добавки KCl с увеличением концентрации способствуют непрерывной коагуляции глинистых частиц. Таким образом, наблюдается некоторое различие в коагулирующей способности солей NaCl и KCl. Если под

влиянием NaCl частицы начинают коагулировать лишь при концентрации 0,05—0,1%, а при меньших концентрациях наблюдается их пептизация, то KCl вызывает коагуляцию, уже начиная с минимальных концентраций. Объясняется это большим радиусом и меньшей гидратированностью иона калия по сравнению с более гидратированным ионом натрия и большей способностью последнего к обмену с поверхностными ионами глинистых минералов.

Следует при этом отметить и то, что крупнодисперсные фракции (>1 мк) бескарбонатных образцов, как правило, не содержат агрегированных мелкодисперсных частиц, в то время как карбонатные фракции, выделенные в аналогичных условиях, содержат большое количество тонкодисперсных агрегированных частиц. Такое различие может быть вызвано частичной растворимостью карбонатов Ca и Mg в растворе и возможной пептизацией глинистых частиц образовавшимися ионами либо более интенсивным межмолекулярным взаимодействием карбонатсодержащих минералов с более тонкодисперсными частицами. Особенно этот факт представляет интерес в связи с объяснением причин повышенной адсорбционной активности карбонатных минералов при флотации калийных руд.

Большое влияние на дисперсность глинистых частиц в растворе оказывают добавки применяемых при флотации калийных руд флотореагентов, в частности ОДА и КМЦ.

При обработке ОДА суспензии глинистых частиц крупностью 1—5 мк происходит агрегация в основном тонкодисперсных частиц, содержащихся в карбонатной пробе, тогда как в бескарбонатных образцах существенного изменения дисперсности частиц не наблюдается. Это обусловлено большим взаимодействием аминов с поверхностными зарядами и ионами карбонатных минералов. При концентрациях амина 0,05% и выше наблюдается образование вокруг частиц сплошных пленок и глобул амина в растворе вследствие склонности последнего к мицеллообразованию.

На рис. 2 видно влияние амина в растворе на укрупнение глинистых частиц фракции <1 мк. Уже незначительные концентрации амина вследствие адсорбции его на частицах способствуют агрегации частиц, степень которой возрастает с повышением концентрации амина. При этом размер частиц увеличивается более чем в 10 раз и составляет в среднем 1—3 мк.

Агрегация глинистых частиц объясняется тем, что благодаря адсорбции на них амина они гидрофобизируются, а гидрофильные защитные пленки вокруг них резко утоньшаются, в результате чего частицы слипаются за счет межмолекулярных сил взаимодействия углеводородных радикалов амина. После насыщения поверхности частиц амином (при концентрации примерно 0,01%) амин в растворе находится частично в виде мицелл и глобул (на рис. 2, *г* указано стрелками), группирующихся вокруг глинистых частиц.

Если предположить, что появление мицеллярной структуры ОДА в глинистой суспензии свидетельствует о насыщении частиц амином, то из сравнения концентраций появления мицелл в чистом растворе амина и в присутствии глинистых частиц можно ориентировочно оценить (с помощью электронномикроскопических исследований) сорбционную емкость глинистых шламов. По нашим примерным расчетам, она составляет около 30 мг ОДА/г глинистых частиц крупностью <1 мк. Учитывая, что в исходном н. о. калийных руд Старобинского месторождения содержится $\sim 20\%$ фракций этой крупности, а более крупнодисперсные частицы отличаются меньшей сорбционной емкостью, мы считаем, что

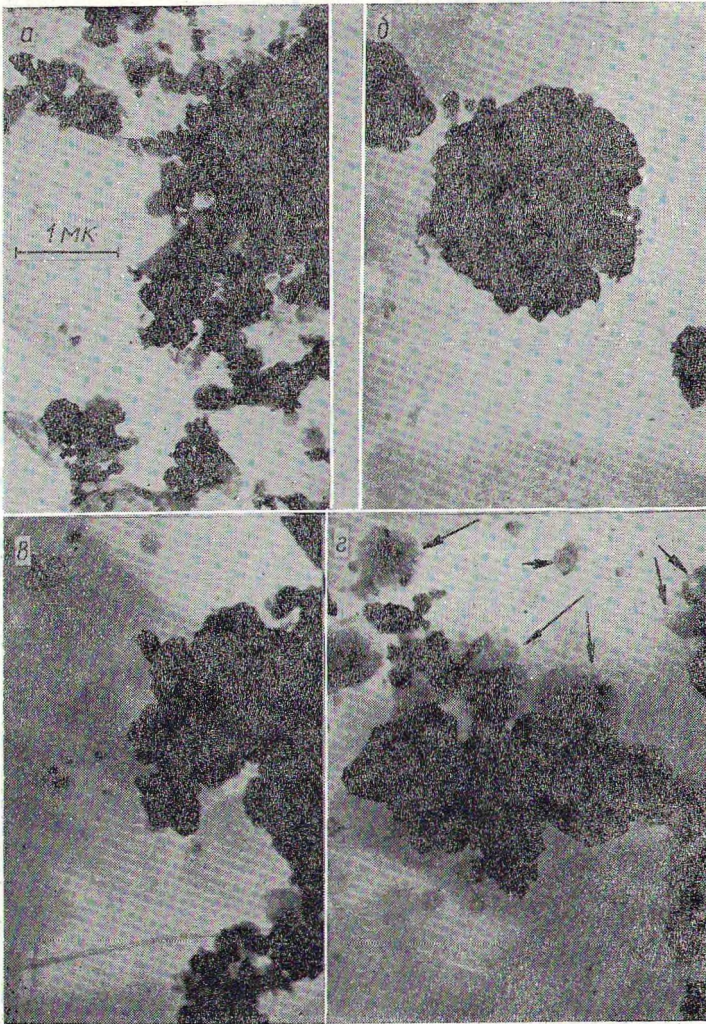


Рис. 2. Влияние добавок ОДА на дисперсность частиц фракции $< 1 \text{ мк}$:

а—концентрация ОДА 0,0001%; *б*—0,001; *в*—0,005; *г*—0,01%

сорбционная емкость только глинистых фракций руды, содержащей $\sim 4\%$ н. о., составляет $\sim 250 \text{ г ОДА/т руды}$. Следовательно, нахождение путей снижения адсорбционной емкости глинистых частиц является весьма актуальной задачей.

На дисперсность глинистых частиц в растворе, а следовательно, и на адсорбционную емкость существенное влияние оказывает обработка их реагентом-депрессором — КМЦ. Некоторые особенности взаимодействия КМЦ с частицами н. о. оказалось возможным изучить с помощью электронной микроскопии. На рис. 3 представлены микрофотографии глинистых частиц ($< 1 \text{ мк}$), обработанных раствором КМЦ. Как видно из рисунка, с самых низких концентраций КМЦ начинается резкое уменьшение количества тонкодисперсных частиц и интенсивная их флокуляция, что, естественно, сопровождается уменьшением их удельной поверхности. Это является одной из причин депрессирующего действия КМЦ при фло-

тации глинистых руд катионными собирателями. С повышением концентрации КМЦ ее флокулирующее действие возрастает, однако при концентрации 0,01% и выше в суспензии начинают появляться тонкодисперсные частицы, т. е. происходит их частичная пептизация. Возможно, это связано с тем, что при такой концентрации КМЦ макромолекулы ее начинают частично глобулизироваться вследствие подавления диссоциации

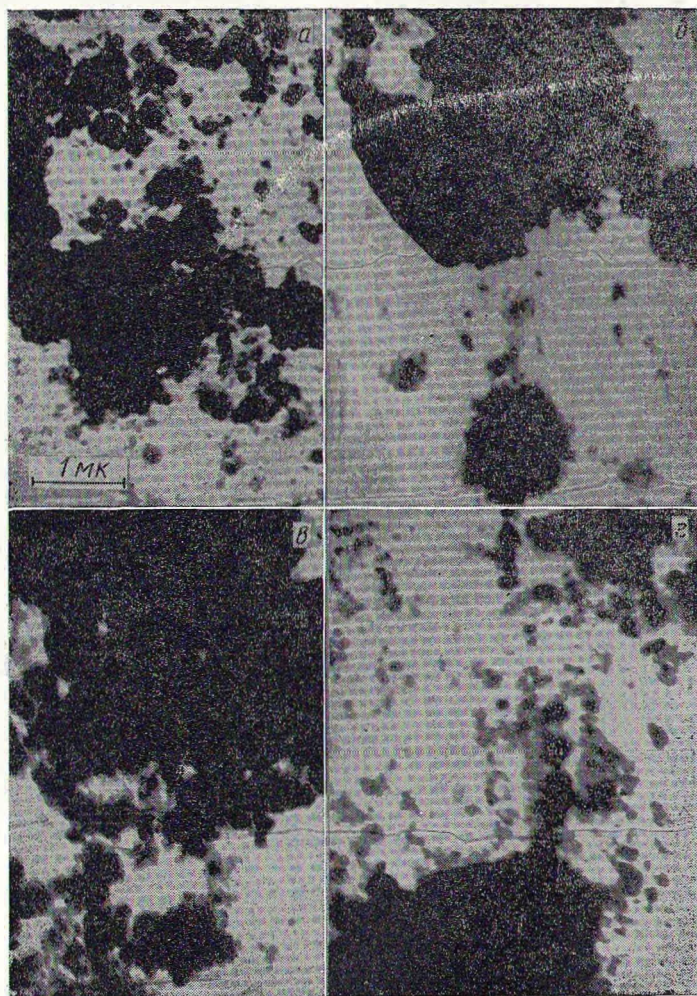


Рис. 3. Влияние добавок КМЦ на дисперсность частиц фракции < 1 мк:

а—концентрация КМЦ, 0%; б—0,001; в—0,01; г—0,1%

ионогенных групп и обладают меньшей способностью флокулировать частицы. Поэтому важным является подбор оптимальных концентраций реагентов для флокуляции глинистых частиц.

Из изложенного следует, что электронномикроскопические исследования можно использовать не только для определения размеров и формы частиц, но и влияния реагентов на дисперсное состояние частиц в растворе.

Литература

1. Фигуровский Н. А. Седиментометрический анализ. М.—Л., 1948.
2. Горбунов Н. И. Высокодисперсные минералы и методы их изучения. М., 1962.
3. Методическое руководство по петрографо-минералогическому изучению глини. Под ред. М. Ф. Викуловой. М., 1957, стр. 110.
4. Александрович Х. М., Павлюченко М. М. Калийные соли Белоруссии, их переработка и использование. Минск, 1966, стр. 40, 211.
5. Щербина В. Н. Весті АН БССР, сер. фіз.-тэхн. навук, № 1, 1960.
6. Печковский В. В., Александрович Х. М., Пинаев Г. Ф. Технология калийных удобрений. Минск, 1968, стр. 14.
7. Лукьянович В. М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. М., 1960.
8. Пилянкевич А. Н. Практика электронной микроскопии. Киев—Москва, 1961.

*Институт общей и неорганической химии
АН БССР,
Белорусский технологический институт
им. С. М. Кирова*

Поступило в редакцию 6.III 1969