

УДК 622.765

**ФЛОТИРУЕМОСТЬ АПАТИТА
ИЗ БАДДЕЛЕИТ-АПАТИТ-МАГНЕТИТОВОЙ РУДЫ**

А. А. Лавриненко, Э. А. Шрадер, А. Н. Харчиков, И. В. Кунилова

*Институт проблем комплексного освоения недр РАН,
Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Представлены результаты исследований флотуемости апатита из бадделеит-apatит-магнетитовой руды рядом реагентов, выпускаемых отечественными и зарубежными производителями. Установлена более высокая селективность действия Фосфолана ПЕ65 и Arcomon SO по сравнению с омыленными жирными кислотами таллового масла.

Флотация, апатит, Фосфолан ПЕ65, Arcomon SO, жирные кислоты таллового масла

Месторождения апатитсодержащих руд обеспечивают около 15 % мирового производства фосфатов [1]. Основным методом получения апатитового концентрата является флотация. Из реагентов-собирателей используются жирные кислоты, главным образом талловое масло и его производные в смеси с аполярными и другими реагентами. Руды большей частью комплексные, содержат минералы железа, в ряде случаев минералы редких металлов. Эти руды обогащают по комбинированным схемам. На Ковдорском ГОКе апатит флотуруют из хвостов магнитной сепарации при обогащении комплексной бадделеит-apatит-магнетитовой руды. В качестве собирателя используются омыленные жирные кислоты таллового масла с добавками оксиэтилированных алкилфенолов — Неонола АФ 9-10 и Кемиры М-246. Флотация ведется в содовой среде при рН 9 в присутствии жидкого стекла [2]. В программе развития предприятия до 2015 г. предусмотрено извлечение апатита 72.8 % [3]. Основные потери связаны с хвостами и шламами.

Жирные кислоты — недостаточно селективные собиратели апатита, они флотуруют и минералы породы. Кроме того, они образуют нерастворимые осадки с катионами солей жесткости в водной фазе флотационной пульпы, которые налипают на частицы минералов флотационной крупности, снижая эффективность разделения.

С целью изыскания селективно действующих собирателей апатита проведены многочисленные исследования. Изучена флотуемость мономинеральных фракций основных компонентов руды Ковдорского месторождения: апатита, форстерита и кальцита олеатом натрия, N-ацилированными аминокислотами, ди-2-этилгексилфосфатом натрия и 1-оксиалкилиден-1,1-дифосфоновой кислотой [4]. Показано, что апатит эффективно флотуется всеми испытанными собирателями. Форстерит и кальцит достаточно полно извлекаются олеатом натрия. Более низкая флотуемость форстерита достигнута с ди-2-этилгексилфосфатом натрия и, в большей степени, с 1-оксиалкилиден-1,1-дифосфоновой кислотой.

Извлечение кальцита при флотации ди-2-этилгексилфосфатом натрия несколько ниже, чем олеатом натрия, и значительно ниже при флотации 1-оксиалкилиден-1,1-дифосфоновой кислотой. По флотуемости ди-2-этилгексилфосфорной кислотой и 1-оксиалкилиден-1,1-дифосфоновой кислотой минералы располагаются в убывающий ряд: апатит, кальцит, форстерит.

Для повышения селективности флотации апатита из бадделеит-apatит-магнетитовой руды предложены N-ацилированные аминокислоты, эфиры кислот, модифицированные карбоновые и фосфоновые кислоты [5–7]. Наибольшая избирательность флотации апатита достигнута с собирателем Флотол-7,9, основным действующим компонентом которого являются 1-оксиалкилиден-1,1-дифосфоновые кислоты. По данным рентгенографии и ИК-спектроскопии, 1-оксиалкилиден-1,1-дифосфоновая кислота образует кислые ортофосфаты кальция только на поверхности минералов группы апатита [8], что и определяет селективность ее действия.

Измерениями краевых углов смачивания и электрокинетического потенциала в зависимости от концентрации оксиалкилиден-1,1-дифосфоновой кислоты на апатите, форстерите и кальците установлено, что краевой угол смачивания на апатите существенно больше, чем на форстерите и кальците, сдвиг электрокинетического потенциала в сторону отрицательных значений также больше на апатите. Указанное свидетельствует о более высокой адсорбции реагента на апатите [9]. Между тем эти результаты не согласуются с данными, полученными квантово-механическим методом и методом силовых полей при расчетах энергии взаимодействия Флотола-8 с поверхностью кальцита и фторапатита, согласно которым энергия взаимодействия реагента с апатитом меньше, чем с кальцитом. Результаты расчетов авторы подтверждают более высокой флотуемостью кальцита по сравнению с апатитом в трубке Халлимонда [10], при этом флотация проводилась в кислой среде, что, по-видимому, и является причиной различий в ряду флотуемости минералов в работах [4, 10].

Следует отметить, что предложенные селективные реагенты для флотации апатита из хвостов магнитного обогащения бадделеит-apatит-магнетитовой руды в настоящее время отечественной промышленностью не выпускаются. Это обуславливает необходимость изыскания селективных заменителей жирных кислот таллового масла из продуктов промышленного производства.

При флотации апатита из апатит-нефелиновой руды более высокая селективность по сравнению с дистиллированным талловым маслом и алкилбензолсульфокислотой получена с Фосфофаном фирмы Akzo Nobel [11]. При высоком содержании в руде кальцита на руде месторождения Силиньяarvi оказался эффективным амфотерный собиратель на основе саркозина [1].

Ввиду того что по избирательности флотации апатита алкилфосфорные соединения и производные саркозина превосходят жирные кислоты, исследовали флотуемость апатита из хвостов магнитного обогащения бадделеит-apatит-магнетитовой руды с применением выпускаемых рядом отечественных и зарубежных производителей алкилфосфатов и реагента – производного саркозина.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследований служила проба хвостов магнитного обогащения бадделеит-apatит-магнетитовой руды Ковдорского ГОКа, которую доизмельчали в дробилке КИД-60. Материал был рассеян на классы крупности, минеральный состав которых приведен в табл. 1. Установлено, что в материале тоньше 45 мкм значительно возрастает содержание карбонатов.

Исследования проводились с применением гранулометрического, минералогического, рентгенофазового, рентгенофлуоресцентного анализов, ИК-фурье спектроскопии многократно

нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО), электронной микроскопии, метода микроэлектрофореза, флотационных экспериментов.

Таблица 1. Содержание основных минеральных компонентов в классах крупности пробы хвостов, %

| Класс крупности, мкм | Апатит | Кальцит | Доломит | Диопсид | Флогопит | Форстерит |
|----------------------|--------|---------|---------|---------|----------|-----------|
| – 315 + 160 | 34.0 | 10.4 | 0.5 | 19.3 | 18.4 | 17.4 |
| – 160 + 71 | 34.7 | 12.6 | 0.9 | 11.5 | 24.6 | 18.7 |
| – 71 + 45 | 37.8 | 15.7 | 0.9 | 9.3 | 21.6 | 10.1 |
| – 45 + 0 | 35.3 | 24.8 | 2.9 | 15.2 | 14.9 | 7.0 |
| – 20 + 0 | 40.9 | 24.8 | 2.8 | 17.8 | 5.0 | 9.5 |

Флотацию вели на навесках пробы хвостов мокрой магнитной сепарации массой 30 г в лабораторной флотационной машине института “Механообр” ФМ2М. Вместимость камеры составляла 100 см³.

Минералогический анализ показал, что частицы пробы покрыты тонкими шламами, в основном кальцита. Изображения частиц апатита и кальцита, полученные методом электронной спектроскопии на установке Quanta 3D FEI Company, приведены на рис. 1. Видны шламовые покрытия на минералах. На поверхности зерна апатита присутствуют микровключения, пленки и прожилки алюмосиликатов и карбонатов. По данным элементного состава, в точках 1–3 на зерне апатита содержание CO₂ составило от 13.6 до 19.3 %, SiO₂ от 1.9 до 4.6 %, Al₂O₃ в точке 1 — 0.34 %. Зерна кальцита содержат включения слюд, магнетита и других карбонатов.

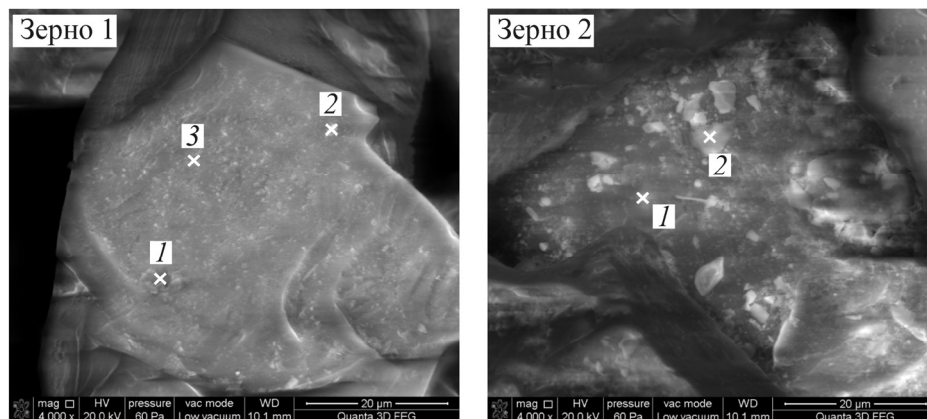


Рис. 1. Изображение минералов: зерно 1 — апатит; зерно 2 — кальцит

Из продуктов измельчения составлены три пробы с различным содержанием классов крупности, в зависимости от которого менялось соотношение апатита и карбонатов в пробах (табл. 2).

В качестве собирателей для флотации апатита из хвостов магнитного обогащения бадделит-апатит-магнетитовой руды испытаны Argomon SO — олеилсаркозид компании “Клариянт” и реагенты, содержащие фосфатные группы, которые ранее не исследовались для этих руд:

— производимые ОАО “Химпром” (г. Новочебоксарск) оксиэтилированные алкилфосфаты: Оксифос Б — бис (алкил (C₈-C₁₀) полиоксиэтилен) фосфат калия с 6 молями окиси этилена, Фосфенокс Н6Б — аналог на основе Неонола АФ-9-6-алкилфенил (разветвленный C₉), оксиэтилированный 6 молями окиси этилена;

— Фосфолан ПЕ65 фирмы Akzo Nobel – анионное ПАВ, алкилфосфорный эфир с соотношением моно- и диэфиров 1.1 : 1.4;

— реагент компании “Клариант” Flotisor SM-15 — смесь кислых фосфорных монокислот и сложных кислот полигликолевых эфиров.

Действие этих реагентов сравнивалось с омыленными жирными кислотами таллового масла (ЖКТМ), применяемыми на фабрике, а также с реагентом Флотол-7,9 марки Б активностью 57 %, не выпускающимся в настоящее время, который был любезно предоставлен Г. В. Митрофановой.

ТАБЛИЦА 2. Соотношение апатита и карбонатов в зависимости от состава пробы питания флотации

| Номер пробы | Состав пробы | | Соотношение |
|-------------|----------------------|----|-------------|
| | Класс крупности, мкм | % | |
| 1 | – 315 + 160 | 15 | 0.70 |
| | – 160 + 71 | 25 | |
| | – 71 + 0 | 60 | |
| 2 | – 315 + 160 | 15 | 1.85 |
| | – 160 + 71 | 25 | |
| | – 71 + 45 | 60 | |
| 3 | – 315 + 160 | 15 | 2.60 |
| | – 160 + 71 | 50 | |
| | – 71 + 45 | 35 | |

Перед флотацией проводилось обесшламливание проб по классу 20 мкм.

ИЗУЧЕНИЕ ФЛОТИРУЕМОСТИ АПАТИТА

Исследовано влияние соотношения апатита и карбонатов в питании флотации на ее показатели при применении в качестве собирателей ЖКТМ и Фосфолана ПЕ65. Флотация велась в содовой среде при pH ~ 9 в присутствии жидкого стекла. При извлечении апатита на уровне 80 % при флотации омыленными жирными кислотами таллового масла и соотношении апатита к карбонатам 0.7, 1.85 и 2.6 (см. табл. 2) качество концентрата составило 15, 20.6 и 24.5 % P₂O₅, при флотации Фосфоланом ПЕ65 — 15, 23.1 и 28 % P₂O₅. Причем соотношение апатита и карбонатов в концентрате флотации соответствует этому соотношению в питании флотации, что позволяет заключить о близкой флотирруемости апатита и кальцита в исследуемой пробе.

При флотации 2-й пробы Фосфоланом ПЕ65 добавки жидкого стекла вплоть до расхода 1 кг/т не привели к повышению качества концентрата. Испытания алюмосиликатного геля на 2-й пробе и лигносульфоната на 1-й пробе показали, что эти реагенты депрессируют и апатит.

Сравнение действия собирателей проведено на 3-й пробе, содержащей 50 % класса –160 + 71 мкм, состав которой близок к составу питания флотации на фабрике. Перед флотацией проводилась оттирка навески в плотной пульпе с Т : Ж = 1 : 1 и отмывка шламов тоньше 20 мкм. Расход соды при флотации составлял 2 кг/т, жидкого стекла 500 г/т, вспенивателя М-800 20–40 г/т. Результаты флотации приведены на рис. 2.

Из полученных данных следует, что Фосфолан ПЕ65 и Argomon SO позволяют получить концентраты более высокого качества, чем при флотации омыленными жирными кислотами таллового масла. При применении в качестве собирателя Flotisor SM-15 качество концентратов близко к получаемому с омыленными жирными кислотами таллового масла, но извлечение ниже. Фосфенокс Н6Б по селективности действия не превосходит омыленные жирные кислоты таллового масла, но расход реагента значительно выше. По собирательной способности Оксифос Б еще слабее. Реагенты Фосфенокс Н6Б, Оксифос Б и Flotisor SM-15 содержат в своем составе оксиэтильные группы, что, по-видимому, и определяет их низкую эффективность.

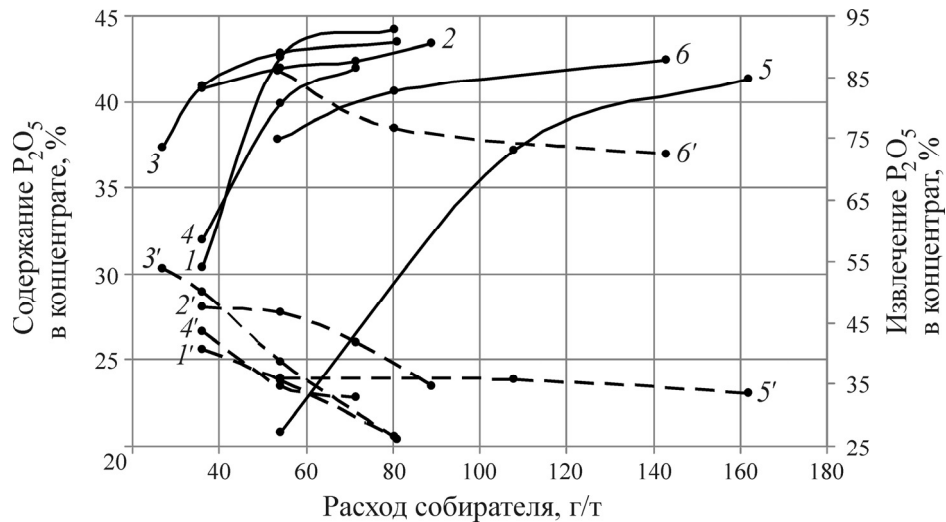


Рис. 2. Влияние расхода собирателя на показатели флотации апатита: 1, 1' — ЖКТМ; 2, 2' — Фосфолан ПЕ65; 3, 3' — Arcomon SO; 4, 4' — Flotisor SM-15; 5, 5' — Фосфенокс Н6Б; 6, 6' — Флотол-7,9. 1–6 — извлечение P_2O_5 ; 1'–6' — содержание P_2O_5

Из испытанных собирателей более селективными, чем омыленные жирные кислоты таллового масла, являются Arcomon SO при низком расходе и Фосфолан ПЕ65. При дозировке собирателей 36 г/т и флотации Arcomon SO содержание P_2O_5 в концентрате было 29 % при извлечении 83.7 %. Близкие результаты получены с Фосфоланом ПЕ65 — содержание P_2O_5 в концентрате составило 28 %, извлечение — 83.1 %. С увеличением расхода Arcomon SO селективность его действия падает и приближается к результатам, полученным с жирными кислотами таллового масла. По-видимому, это связано с большой длиной углеводородного радикала (C_{17}) реагента. Можно видеть, что по сравнению с омыленными жирными кислотами таллового масла более селективным собирателем является Фосфолан ПЕ65. Arcomon SO проявляет селективные свойства при низких расходах собирателя только на фоне недостаточно высокого извлечения.

Селективность флотации апатита Фосфоланом ПЕ65 и Arcomon SO обусловлена меньшим выходом в концентрат магнийсодержащих силикатов, чем при флотации омыленными жирными кислотами таллового масла, однако эти реагенты существенно менее избирательны по сравнению с Флотолом-7,9, при применении которого содержание в концентратах флотации магния и кремния значительно ниже (рис. 3), а качество концентрата намного выше (рис. 2).

Исследовано влияние на флотацию апатита гидрофобного бутадиен-стирольного сополимера СКС-300Х, испытанного ранее при флокуляции сульфидов [12]. По сравнению с данными по флотации обесшламленной пробы, представленными на рис. 2 (кривые 2, 2'), флотация пробы без обесшламливания привела к снижению качества концентрата с 23.1 до 14.75 % и извлечения с 78.3 до 54.5 %. В этих условиях добавление СКС-300Х в количестве 100 г/т позволило сократить время флотации до 1.5 мин против 2.5 мин без полимера. При этом содержание P_2O_5 в концентрате практически не изменилось и составило 14.5 % при небольшом росте извлечения до 60.1 %. Ввиду того что шламы в основном представлены кальцитом, их флокуляция не позволяет получить концентрат приемлемого качества. Полученные результаты свидетельствуют о нецелесообразности использования испытанного флокулянта для снижения потерь со шламами при флотации данной пробы хвостов магнитного обогащения бадделеит-apatит-магнетитовой руды.

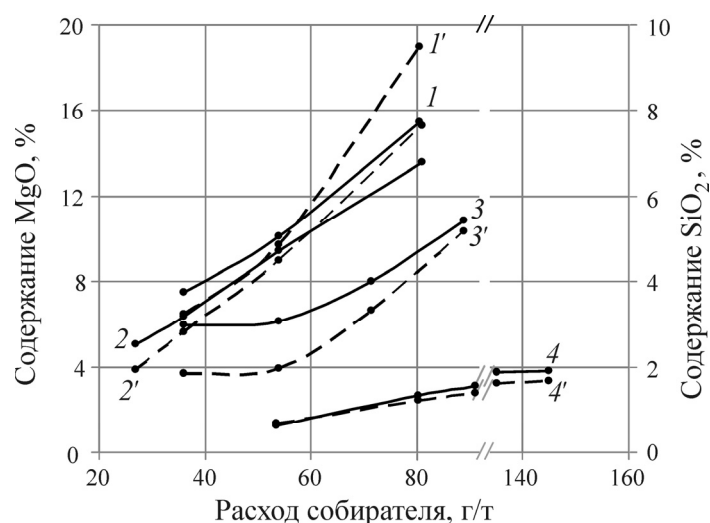


Рис. 3. Влияние расхода собирателя на содержание примесей в концентрате флотации: 1, 1' — ЖКТМ; 2, 2' — Arcomon SO; 3, 3' — Фосфолан ПЕ65; 4, 4' — Флотол-7,9. 1–4 — содержание MgO; 1'–4' — содержание SiO₂

Адсорбцию собирателей на апатите и кальците исследовали методом микроэлектрофореза. Определяли влияние концентрации омыленных жирных кислот таллового масла, Фосфолана ПЕ65 и Arcomon SO на электрокинетический потенциал апатита и кальцита. Измерения проводили в содовой среде при pH 9.

Полученные результаты показали, что анионные собиратели — омыленные жирные кислоты таллового масла, Фосфолан ПЕ65 и Arcomon SO — увеличивают отрицательный электрокинетический потенциал минералов. На примере апатита эти данные представлены на рис. 4. Причем значения электрокинетического потенциала для испытанных реагентов близки, что позволяет считать, что данные собиратели адсорбируются на поверхности минерала в одинаковой степени. Следует отметить, что величина электрокинетического потенциала кальцита в растворах омыленных жирных кислот таллового масла и Фосфолана ПЕ65 оказалась меньше, чем для апатита. Это может быть связано с тем, что в экспериментах использовался кальцит другого месторождения.

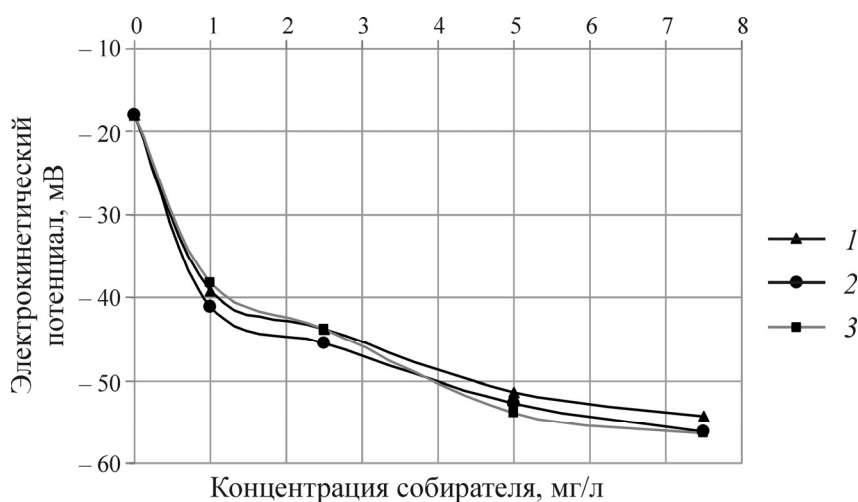


Рис. 4. Влияние концентрации собирателя на электрокинетический потенциал апатита: 1 — ЖКТМ; 2 — Фосфолан ПЕ65; 3 — Arcomon SO

Для исследований состава поверхностного соединения при флотации апатита Фосфоланом ПЕ65 получено объемное соединение ионов кальция с реагентом. Его спектр сравнивался со спектрами исходного образца апатита и образца апатита, обработанного собирателем, методом ИК-фурье спектроскопии МНПВО. Полученные данные приведены на рис. 5.

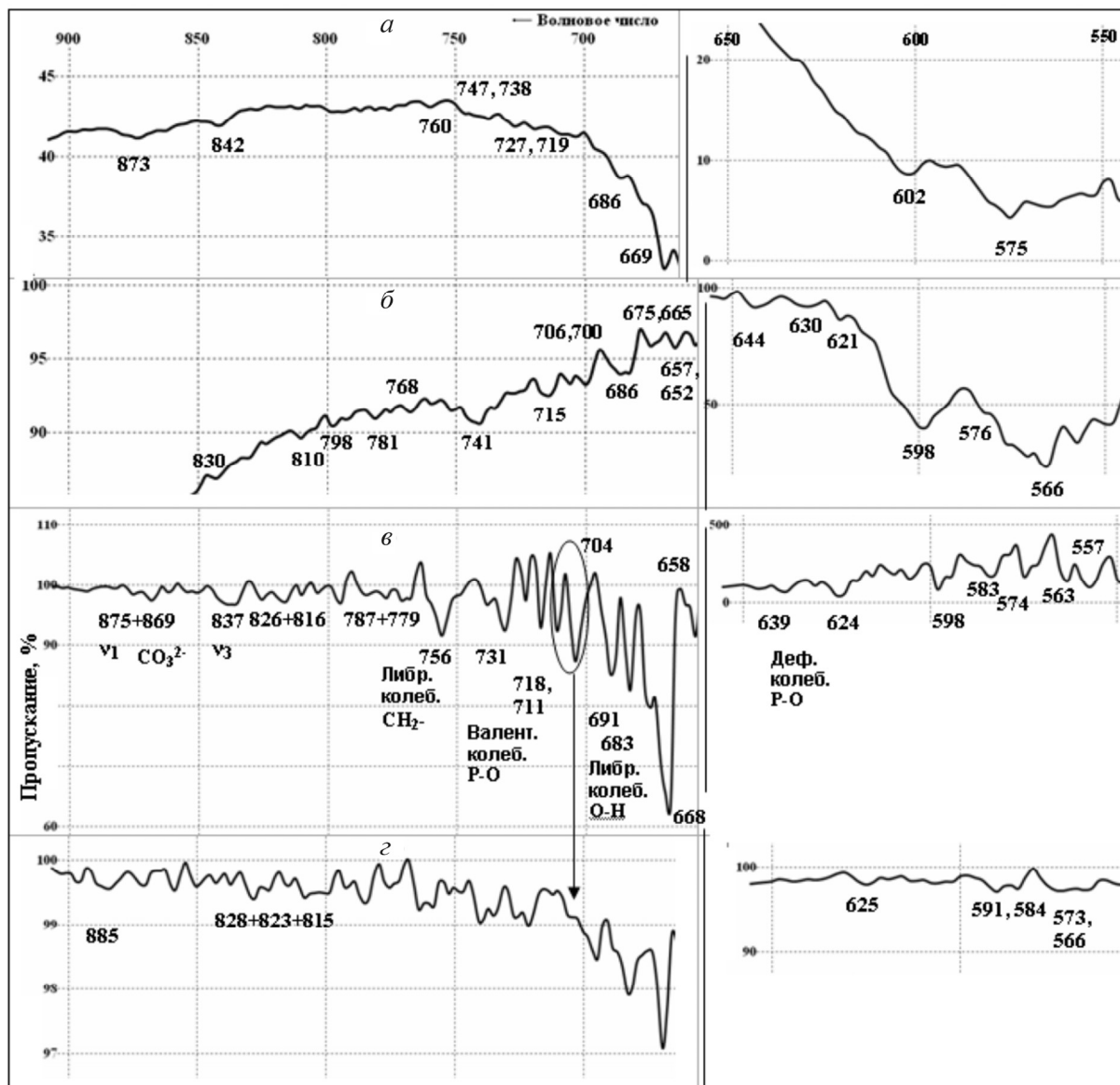


Рис. 5. Фрагменты ИК-фурье спектров МНПВО в области $900-550 \text{ см}^{-1}$: *a* — порошкообразный апатит; *б* — продукт взаимодействия раствора Фосфолана с апатитом; *в* — 0.5 % раствор Фосфолана в ионной форме; *з* — продукт взаимодействия Фосфолана с ионами кальция

ИК-фурье спектр МНПВО образца порошкообразного апатита содержит характерный для карбонатапатита интенсивный дуплет при частотах максимумов 575 и 602 см^{-1} (рис. 5), соответствующих деформационным колебаниям ν_4 связи P-O тетраэдра PO_4 [13].

ИК-спектры порошка апатита после контакта с раствором Фосфолана без промывки и с 3-кратной промывкой дистиллированной водой показали изменения частот валентных колебаний связей P-O апатита и появление новых полос, относящихся к связи P-O Фосфолана в спектре по-

верхностного соединения (рис. 5). Это свидетельствует об образовании межмолекулярных связей PO_4^{2-} групп Фосфолана с ионами Ca(II) апатита и об изменении структуры фосфатных групп поверхности апатита.

Сравнение ИК-спектров Фосфолана на апатите и продукта взаимодействия Фосфолана с кальцием в растворе обнаружило, что полоса, принадлежащая поверхностному соединению, имеет максимум с более низкой частотой 822 см^{-1} , чем при взаимодействии Фосфолана с кальцием в растворе (828 см^{-1}). Аналогично максимумы других характеристических частот на апатите 770 , 715 и 702 см^{-1} имеют более низкие значения, чем соединения Фосфолана с кальцием в растворе (764 и 695 см^{-1}), что указывает на образование поверхностного соединения на минерале. Следует подчеркнуть, что в спектре апатита полосы в области 822 и 770 см^{-1} не проявляются.

Таким образом, полученные спектры соединений Фосфолана на апатите с промывкой и без промывки образца практически идентичны, что свидетельствует о наличии устойчивого химического соединения на поверхности апатита при его флотации с Фосфоланом.

ВЫВОДЫ

Из исследованных реагентов-собирателей, производимых промышленностью, для флотации апатита из бадделеит-апатит-магнетитовой руды более эффективным по сравнению с омыленными жирными кислотами таллового масла является Фосфолан ПЕ65, что согласуется с большей селективностью реагентов, содержащих фосфатные группы. Повышенное качество концентрата при действии Фосфолана ПЕ65 обусловлено меньшим выходом в него магнийсодержащих силикатов.

Величина адсорбции Фосфолана ПЕ65 на поверхности апатита по данным измерений электрокинетического потенциала аналогична адсорбции омыленных жирных кислот таллового масла. Методом ИК-фурье МНПВО спектроскопии установлена хемосорбция Фосфолана на апатите с образованием соединения с ионами кальция кристаллической решетки минерала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лыгач В. Н., Голгер Ю. Я. Обогащение фосфатных руд за рубежом // Итоги науки и техники. Обогащение полезных ископаемых. — М.: ВИНТИ, 1984. — Т. 18.
2. Белобородов В. И., Захарова И. Б., Андронов Г. П., Филимонова Н. М., Попович В. Ф. Перспективы развития фосфорсодержащей минерально-сырьевой базы ОАО «Ковдорский ГОК» // Горн. журн. — 2009. — № 9.
3. Стрежнев Д. С., Ганза Н. А., Мелик-Гайказов И. В. и др. Ковдорский ГОК строит будущее: реализация стратегической программы долгосрочного развития // Горн. журн. — 2007. — № 9.
4. Ратобыльская Л. Д., Жаворонок В. И., Вдовиченко Н. Н., Матюшенко А. Ф. Применение фосфорсодержащих собирателей и спиртов для повышения эффективности флотации труднообогатимых апатитовых руд / Переработка окисленных руд. — М.: Наука, 1985.
5. Стефановская Л. К., Кирикилица С. И., Крот В. В., Люшня Л. М., Крылова Р. Я. Применение новых азотсодержащих собирателей при флотации различных типов фосфатных руд // Флотационные реагенты. — М.: Наука, 1986.
6. Иванова В.А., Бредман И.В. Алкилмоноэфир алкил(алкенил-) янтарных кислот — эффективные собиратели для флотации апатита / Флотационные реагенты. — М.: Наука, 1986.
7. Жаворонок В. И., Вдовиченко Н. Н., Матюшенко А. Ф., Лягушкин А. П. Изучение возможности рационального использования карбонатитов Ковдорского месторождения / Комплексное освоение

минеральных ресурсов севера и северо-запада СССР (европейская часть): материалы Всесоюз. совещ., г. Петрозаводск, 1 – 4 июня 1989 г. — Петрозаводск, 1990.

8. **Кнубовец Р. Г.** Кристаллохимия и флотационные свойства апатита / Комплексное освоение минеральных ресурсов севера и северо-запада СССР (европейская часть). Материалы Всесоюз. совещ., Петрозаводск, 1 – 4 июня 1989 г.— Петрозаводск, 1990.
9. **Жаворонок В. И., Вдовиченко Н. Н., Матюшенко А. Ф., Новожилова В. В.** Влияние некоторых физико-химических характеристик на флотационные свойства оксиалкилиден-1,1-дифосфоновых кислот / Флотационные реагенты. — М.: Наука, 1986.
10. **Shailaja Pradip, Veena Rai, Rao T. K.** Molecular Modeling of Interactions of Diphosphonic Acid Based Surfactants with Calcium Minerals, *Langmuir*, 2002, Vol. 18, No. 3.
11. **Брыляков Ю. Е., Шишкин С. П., Кострова М. А.** Методика оценки флотационных свойств реагентов для флотации апатит-нефелиновых руд Хибин / Плаксинские чтения – 2007: междунар. совещ., г. Апатиты, 1 – 7 октября 2007 г. — Апатиты, 2007.
12. **Вигдергауз В. Е., Шрадер Э. А., Саркисова Л. М., Кузнецова И. М., Дорофеев А. И.** Повышение контрастности смачиваемости сульфидных минералов медно-цинковых руд в процессах флотации и флокуляции // ФТПРПИ. — 2004. — № 3.
13. **Болдырев А. И.** Инфракрасные спектры минералов. — М.: Недра, 1976.

Поступила в редакцию 21/VI 2013