

Научная статья
УДК 622.349 : 622. 778 : 622.765.061
doi:10.37614/2949-1185.2024.3.1.001

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГИДРОКСАМОВЫХ КИСЛОТ НА ПОКАЗАТЕЛИ ФЛОТАЦИИ ПЕРОВСКИТА

**Юлия Сергеевна Каменева¹, Елена Владимировна Черноусенко²,
Галина Викторовна Митрофанова³**

^{1–3}Горный институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹yu.kameneva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9325-3397>

²e.chernousenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4266-9418>

³g.mitrofanova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1230-5381>

Аннотация

На пробе перовскитсодержащей руды Африкандского месторождения проведено тестирование реагентов-собираателей из класса гидроксамовых кислот, отличающихся строением углеводородного радикала. Рассмотрены реагенты, полученные на основе октановой кислоты и кислот растительных масел — кокосовых и талловых. Показано, что в щелочной области pH происходит более активная основная флотация, в пенный продукт переходит значительное количество породных минералов. Прочное закрепление собирателя на всех минералах определяет низкую эффективность перечистных операций в щелочной среде. Оптимальным pH флотации является 6,2–6,5. Увеличение длины углеводородного радикала выше 10 атомов углерода приводит к значительному снижению селективности действия собирателя. Реагенты на основе кокосовых и талловых кислот активно флотируют как перовскит, так и породообразующие минералы. Октангидроксамовая кислота из рассмотренных реагентов характеризуется наиболее оптимальными флотационными свойствами и обеспечивает получение перовскитового концентрата с содержанием TiO₂ ~49–50 %.

Ключевые слова:

перовскитовая руда, Африкандское месторождение, флотация, гидроксамовые кислоты

Финансирование:

работа выполнена в рамках технологического проекта «Кольский горно-химический комплекс: горно-геологические, химико-технологические и экологические решения для Арктики».

Для цитирования:

Каменева Ю. С., Черноусенко Е. В., Митрофанова Г. В. Влияние состава гидроксамовых кислот на показатели флотации перовскита // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. 2024. Т. 3, № 1. С. 9–15. doi:10.37614/2949-1185.2024.3.1.001.

Original article

INFLUENCE OF HYDROXAMIC ACIDS COMPOSITION ON PEROVSKITE FLOTATION PERFORMANCE

Yulia S. Kameneva¹, Elena V. Chernousenko², Galina V. Mitrofanova³

^{1–3}Mining Institute of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

¹yu.kameneva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9325-3397>

²e.chernousenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4266-9418>

³g.mitrofanova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1230-5381>

Abstract

On a sample of perovskite-bearing ore of the testing of reagents-collectors from the class of hydroxamic acids, differing in the structure of the hydrocarbon radical, was carried out. The reagents based on octanoic acid and acids of vegetable oils — coconut and tall oil — were considered. It is shown that in the alkaline pH range the rough flotation is more active, and a considerable amount of gangue minerals is transferred to the froth product. Strong attachment of the collector on all minerals determines low efficiency of re-cleaning operations in alkaline conditions. The optimum pH of flotation is pH = 6.2–6.5. Increase in the length of hydrocarbon radical above 10 carbon atoms leads to a significant decrease in the selectivity of the collector action. Reagents based on coconut and tallic acids actively float both perovskite and gangue minerals. Of the reagents considered, octylhydroxamic acid is characterized by the most optimal flotation properties and provides obtaining perovskite concentrate with TiO₂ ~49–50 %.

Keywords:

Perovskite ore, Afrikand deposit, flotation, hydroxamic acids

Funding:

the work was carried out within the framework of the technological project “Kola Mining and Chemical Complex: Mining and Geological, Chemical and Technological and Environmental Solutions for the Arctic”.

For citation:

Kameneva Y. S., Chernousenko E. V., Mitrofanova G. V. Influence of hydroxamic acids composition on perovskite flotation performance. *Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Natural Sciences and Humanities*, 2024, Vol. 3, No. 1, pp. 9–15. doi:10.37614/2949-1185.2024.3.1.001.

Введение

Титан и его соединения, благодаря своим уникальным свойствам, находят широкое применение в различных высокотехнологичных отраслях промышленности — авиакосмической и химической, медицине и энергетике. Распоряжением Правительства РФ в августе 2022 г. титан внесен в список стратегических видов сырья. Однако, несмотря на значительную собственную минерально-сырьевую базу титаносодержащих руд, основные объемы титана в России производятся из импортного сырья [1; 2]. Обеспечение экономической безопасности страны требует расширения собственного производства титаносодержащих концентратов. С этой точки зрения следует говорить как о возобновлении работы ранее действующих предприятий, обогащающих ильменит-титаномагнетитовые руды [3], так и о вовлечении в переработку перспективных месторождений перовскитовых руд. На Кольском полуострове расположено несколько таких месторождений, из которых Африкандское является наиболее изученным. В пределах месторождения выявлены несколько типов руд, отличающихся содержанием рудных минералов и вкрапленностью перовскита [4; 5]. Рудные минералы представлены перовскитом и титаномагнетитом, нерудные — оливином и пироксенами, вермикулитом, нефелином, кальцитом.

Разработанные в результате проведенных исследований схемы обогащения руды Африкандского месторождения предусматривают получение двух видов концентратов: титаномагнетитового и перовскитового. Наиболее рациональной представляется магнитно-флотационная сепарация, с получением на первой стадии титаномагнетитового концентрата [6]. При этом изучение степени раскрытия титаномагнетита в процессе сокращения крупности показало возможность проведения магнитной сепарации на грубозернистом питании с получением черного титаномагнетитового концентрата. Такой подход позволяет исключить переизмельчение титаномагнетита.

Достаточное различие в плотностях разделяемых минералов позволило рассмотреть также гравитационное обогащение немагнитной фракции магнитной сепарации методами винтовой сепарации и концентрации на столе. Была показана принципиальная возможность получения отвальных хвостов и гравитационного перовскитового концентрата (~50 % TiO_2) с извлечением 32 %. Однако и в этом случае доизвлечение перовскита из промпродукта, в котором остается до 42 % TiO_2 , требует применение флотационного метода [7].

Таким образом, флотация остается неотъемлемой частью технологической схемы обогащения перовскитовой руды, для повышения эффективности которой актуальным вопросом остается расширение ассортимента реагентов-собирателей.

Ранее проведенными исследованиями была показана эффективность использования для прямой флотации перовскита реагента ИМ-50. Этот собиратель, разработанный институтом Механобр, представляет собой продукт взаимодействия фракции синтетических насыщенных кислот C_7 - C_9 с гидроксиламином. В состав реагента ИМ-50 входит ~75 % алкилгидроксамовых и ~25 % алкилкарбоновых кислот.

Использование гидроксамовых кислот в качестве комплексообразующего собирателя для флотации руд переходных и редкоземельных элементов широко известно [8], его эффективность обусловлена возможностью образования на поверхности минералов моно- или бидентатных комплексов [9]. Причем рассматриваются реагенты с различной структурой углеводородного радикала, как алифатического [10], так и ароматического [11].

В настоящей работе проведена оценка флотационного поведения гидроксамовых кислот с различной структурой углеводородной части молекулы, синтезированных на основе растительного сырья.

Материалы и методы

В качестве собирателей флотации перовскита в сравнении с каприлгидроксамовой кислотой (C_8 -ГК) рассмотрены гидроксамовые кислоты на основе кокосового масла, в состав которого преимущественно входят насыщенные кислоты фракции C_9 - C_{13} (C_9 - C_{13} -ГК) и на основе смеси предельных и непредельных кислот состава C_{15} - C_{17} , полученных из талловых масел. Реагенты использовали в виде водных растворов их натриевых солей.

Флотационные опыты проводили на пробе перовскитовой руды (11,78 % TiO_2), характеризующейся содержанием основных минералов в %: оливин — 72; перовскит — 15; титаномагнетит — 11; прочие минералы (кальцит, полевой шпат и пр.) — 2. Содержание оксида титана в основных минералах составляет: ~53; 7,5 и 2 % в перовските, титаномагнетите и оливине соответственно.

На первом этапе из руды магнитной сепарации был выделен титаномагнетит. Измельченную немагнитную фракцию (содержание класса -0,071 мм 69,9 %) после обесшламливания по классу -30 микрон флотировали в открытом цикле на водопроводной воде с проведением основной (ОФ), контрольной (КФ) флотаций и перечистных (ПФ) операций (рис. 1). Для создания рН среды использовали серную кислоту. Время агитации с собирателем составляло 2 мин, основной флотации — 2,5 мин, перечистных операций — 2 мин.



Рис. 1. Принципиальная схема флотации перовскитовой руды

Результаты

Исследованиями по флотируемости чистых минералов было показано, что реагент ИМ-50 эффективно взаимодействует с перовскитом в достаточно широком диапазоне рН — от 4,5 до 9,0. Для сопутствующих силикатных минералов в кислой среде наблюдается меньшая по сравнению с перовскитом флотируемость, в то время как при смещении в щелочную область это различие уменьшается.

Однако в кислой среде наблюдается растворимость титан- и кальцийсодержащих минералов, что приводит к переходу в жидкую фазу поливалентных катионов, негативно влияющих на флотационный процесс. В связи с этим было целесообразно оценить зависимость от рН показателей флотации перовскита непосредственно из руды.

Расход собирателя во всех опытах составил 600 г/т в основную флотацию и 50 г/т — в контрольную. Необходимое значение рН создавали добавлением раствора серной кислоты в основную флотацию и по необходимости в перечистные операции. Выход шламов с содержанием TiO_2 ~9 % во всех опытах составил ~15 %. Зависимости показателей основной флотации и второй перечистки (получение концентрата) от рН приведены на рис. 2 на примере октилгидроксамовой кислоты.

Как показали результаты, первая стадия флотации (ОФ) идет более активно в щелочной среде, выход пенного продукта ОФ значительно превышает эту величину в нейтральной и кислой средах, так как совместно с перовскитом в пенный слой переходит значительное количество сопутствующих минералов. Однако извлечение полезного компонента в пенный продукт ОФ во всех случаях примерно одинаково и составляет ~80 %. КФ в щелочной среде также идет более активно, при этом наблюдается повышение с увеличением рН содержания TiO_2 в пенном продукте КФ.

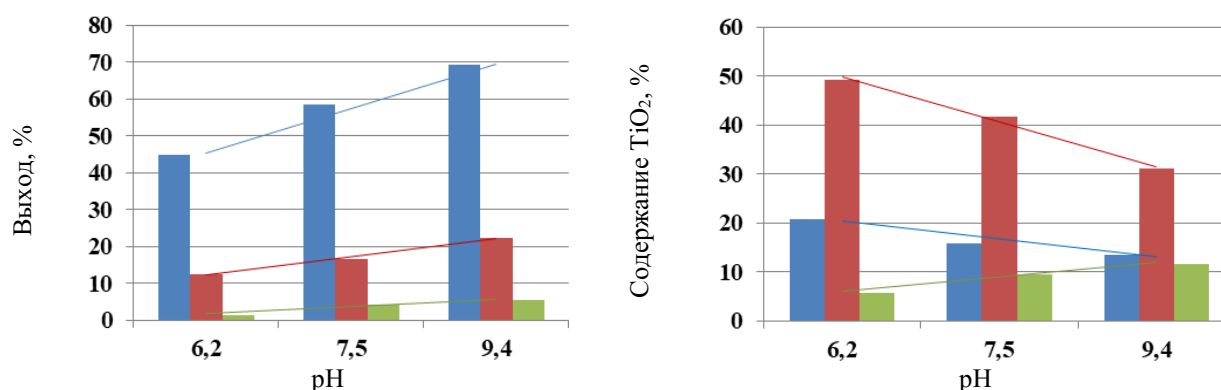


Рис. 2. Выход и содержание TiO_2 в пенных продуктах:
■ — основной флотации; ■ — второй перечистки; ■ — контрольной флотации

По результатам двух перечистных операций концентрат требуемого качества (50 % TiO_2) был получен только при флотации в слабокислой среде. Содержание оксида титана в концентратах, полученных при $\text{pH} = 7,5$ и $9,4$, составило соответственно 41,76 и 31,06 %. При этом извлечение полезного компонента в концентрат также оказалось примерно на одинаковом уровне — ~60 % TiO_2 . Повышение качества концентратов, получаемых в нейтральной и щелочной средах до 50 % возможно при условии проведения дополнительных двух перечистных операций, но со значительной потерей извлечения.

Кроме того, при перечистках, проводимых в щелочной и нейтральной среде, отмывается значительное количество более бедного продукта — содержание TiO_2 в камерных продуктах перечисток составило 5,2–5,5 %. Возврат этих продуктов в процесс при замыкании схемы приведет к разубоживанию питания операций, росту циркуляционных потоков и в итоге к потере качества концентрата.

Следует отметить, что, несмотря на примерно одинаковое содержание TiO_2 в хвостах, потери оксида титана с хвостами при флотации в кислой среде больше ввиду более высокого выхода этого продукта.

С учетом полученных результатов оценку эффективности собирателей, отличающихся строением углеводородного радикала, проводили в слабокислой среде при pH основной флотации 6,2–6,4 (рис. 3). Выход шламов во всех опытах составил 20–21 % с содержанием 8,9 % TiO_2 .

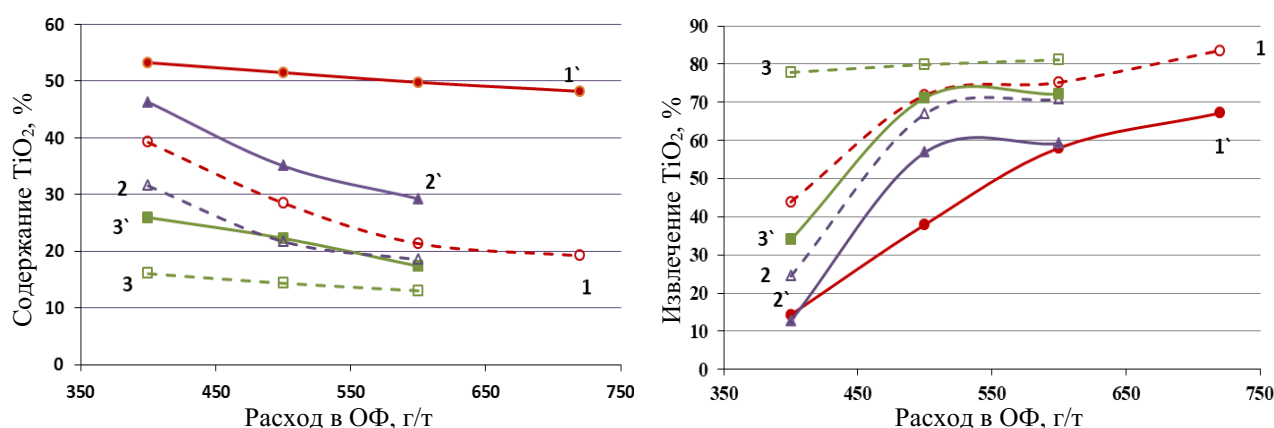


Рис. 3. Характеристика пенных продуктов основной флотации (1–3) и второй перечистки (1'–3') с реагентами: C_8 -ГК (1, 1'); C_9 - C_{13} -ГК (2, 2'); C_{15} - C_{17} -ГК (3, 3')

Из данных рис. 3 видно, что лучшие показатели получения перовскитового концентрата обеспечиваются использованием реагента C_8 -ГК. Повышение расхода этого собирателя обеспечивает значительный рост извлечения полезного компонента как в пенный продукт основной флотации, так

и в концентрат. При этом сам реагент отличается прочностью закрепления на перовските по сравнению с породными минералами. Разница в содержании TiO_2 в пенном продукте ОФ и концентрате при использовании C_8 -ГК максимальна среди исследуемых реагентов, что обеспечивает получение концентратов требуемого качества ($\sim 50\% TiO_2$) на всем диапазоне рассмотренных расходов (табл.).

Результаты флотации перовскитовой руды с использованием гидроксамовых кислот

Продукт	Выход, %	Содержание TiO_2 , %	Извлечение TiO_2 , %	Расход, г/т
Собиратель C_8 -ГК				
Концентрат	2,91	53,25	14,35	500
Хвосты	67,59	6,17	38,62	
Концентрат	7,87	51,50	37,96	600
Хвосты	50,89	2,00	9,53	
Концентрат II переч.	12,51	49,80	58,09	750
Хвосты	40,44	1,77	6,68	
Концентрат II переч.	15,58	48,21	67,18	820
Хвосты	37,02	1,53	5,06	
Собиратель C_{15} - C_{17} -ГК				
Концентрат II переч.	14,95	25,96	34,04	500
Хвосты	10,68	2,34	2,19	
Концентрат II переч.	36,94	22,30	71,19	600
Хвосты	6,04	2,9	1,51	
Концентрат II переч.	47,40	17,39	72,15	750
Хвосты	2,74	2,8	0,67	
Собиратель C_9 - C_{13} -ГК				
Концентрат II переч.	3,04	46,31	12,80	450
Хвосты	70,09	8,74	55,70	
Концентрат II переч.	19,94	32,05	56,88	600
Хвосты	42,84	3,66	13,95	
Концентрат II переч.	22,03	29,27	59,15	750
Хвосты	33,86	2,62	8,14	

Сравнение показателей основной флотации и второй перечистой операции (получение концентрата) показало, что увеличение длины углеводородного радикала приводит к значительному снижению селективности действия собирателя. Для реагента на основе кислот таллового масла (C_{15} - C_{17} -ГК) наблюдается высокий выход пенных продуктов, в которые вместе с перовскитом переходит значительное количество породных минералов. Извлечение TiO_2 в пенный продукт основной флотации при использовании C_{15} - C_{17} -ГК на уровне 80 % и практически не зависит от расхода собирателя. Но перечистки идут плохо, собиратель достаточно прочно закрепляется на всех минералах, что определяет низкое качество полученных концентратов. Дальнейшее уменьшение расхода реагента приведет только к снижению извлечения полезного компонента. Очевидно, что наличие неопределенных связей в структуре молекулы гидроксамовых кислот увеличивает активность реагента, но в значительной степени нарушает селективность действия (см. табл.).

Реагент на основе кислот кокосового масла (C_9 - C_{13} -ГК) действует более селективно. Однако для него характерно достаточно резкое снижение качества получаемого концентрата с ростом расхода собирателя. При этом извлечение TiO_2 в пенный продукт основной флотации и концентрат примерно одинаково, начиная с расхода 500 г/т. Проведение дополнительных перечистных операций с целью повышения качества концентрата приведет к потере извлечения полезного компонента (см. табл.).

Все рассмотренные реагенты представляют собой алифатические гидроксамовые кислоты с углеводородным радикалом разной длины и степени неопределенности, что и определяет их различные флотационные свойства. На первый взгляд, следовало бы ожидать более высокую эффективность действия для соединений с углеводородным радикалом, обеспечивающим более высокую степень

гидрофобизации минерала. Однако из полученных результатов видно, что в этом случае более сильное гидрофобное взаимодействие радикалов не позволяет эффективно десорбировать собиратель с поверхности породных минералов в перемешивающих операциях.

Выводы

Рассмотрены реагенты из класса гидроксамовых кислот, отличающиеся длиной и степенью непредельности углеводородного радикала. Показано, что октангидроксамовая кислота, характеризуется максимальной эффективностью при флотации перовскитовой руды.

Реагенты с более высоким углеводородным радикалом, полученные на основе кокосового и таллового масел, активно флотируют как перовскит, так и пороодообразующие минералы и не обеспечивают получение качественного перовскитового концентрата.

Список источников

1. Тигунов Л. П., Быховский Л. З., Зубков Л. Б. Титановые руды России: состояние и перспективы освоения. М.: ВИМС, 2005. 104 с.
2. Кучумова А. Российский титан: от легенд к реальности // Добывающая промышленность. 2022. № 3. С. 110–119.
3. Садыхов Г. Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2020. Т. 63, № 3–4. С. 178–194. doi:10.17073/0368-0797-2020-3-4-178-194.
4. Найфонов Т. Б., Белобородов В. И., Захарова И. Б. Флотационное обогащение комплексных титановых и цирконовых руд. Апатиты, 1994. 155 с.
5. Potter N. J., Ferguson M. R. M., Kamenetsky V. S., Chakhmouradian A. R., Sharygin V. V., Thompson J. M., Goemann K. Textural evolution of perovskite in the Afrikanda alkaline-ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia // Contributions to Mineralogy and Petrology. 2018. Vol. 173, № 12. 100. doi:10.1007/s00410-018-1531-9.
6. Андронов Г. П., Филимонова Н. М., Хошуля М. С. Разделение титансодержащих минералов магнитной сепарацией // Вестник МГТУ. 2019. Т. 22, № 1. С. 109–119. doi:10.21443/1560-9278-2019-22-1-109-119.
7. Хошуля М. С., Герасимова Л. Г., Николаев А. И. Новые технологические решения подготовки перовскита // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9, № 2–1. С. 196–200. doi:10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.196-200
8. Lin Y., Chen C., Wang W., Jiang Y., Cao X. Beneficial effects and mechanism of lead ions for bastnaesite flotation with octyl hydroxamic acid collector // Minerals Engineering. 2020. V. 148. 106199. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106199>.
9. Wanhala A. K., Doughty B., Bryantsev V. S., Wu L., Mahurin S. M., Jansone-Popova S., Cheshire M. C., Navrotsky A., Stack A. G. Adsorption mechanism of alkyl hydroxamic acid onto bastnaesite: Fundamental steps toward rational collector design for rare earth elements // Journal of Colloid and Interface Science. 2019. V. 553. P. 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.025>.
10. Duan H., Liu W., Wang X., Gu X., Sun W., Peng X., Yue H. Investigation on flotation separation of bastnaesite from calcite and barite with a novel surfactant: Octylamino-bis-(butanohydroxamic acid) // Separation and Purification Technology. 2021. V. 256. 117792. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117792>.
11. Cao S., Cao Y., Liao Y., Ma Z. Depression Mechanism of Strontium Ions in Bastnaesite Flotation with Salicylhydroxamic Acid as Collector // Minerals. 2018. 8 (2). 66. <https://doi.org/10.3390/min8020066>.

References

1. Tiginov L. P., Byhovskij L. Z., Zubkov L. B. *Titanovye rudy Rossii: sostoyanie i perspektivy osvoeniya* [Titanium Ores in Russia: Status and Prospects of Development]. Moscow, Vserossijskij nauchno-issledovatel'skij institut mineral'nogo syr'ja [All-Russian Research Institute of Mineral Raw Materials], 2005, 104 p. (In Russ.).

2. Kuchumova A. Rossijskij titan: ot legend k real'nosti [Russian titanium: from legends to reality]. *Dobyvayushhaya promyshlennost'* [Extractive industry], 2022, No. 3, pp. 110–119. (In Russ.).
3. Sadyhov G. B. Fundamental'nye problemy i perspektivy ispol'zovaniya titanovogo syr'ya v Rossii [Fundamental problems and prospects of using titanium raw materials in Russia]. *Izvestiya vysshih uchebnyh zavedenij. Cernaya metallurgiya* [Izvestiya. Ferrous Metallurgy], 2020, Vol. 63, No. 3, pp. 178–194. (In Russ.). doi:10.17073/0368-0797-2020-3-4-178-194.
4. Najfonov T. B., Beloborodov V. I., Zaharova I. B. *Flotacionnoe obogashchenie kompleksnyh titanovyh i cirkonovyh rud* [Flotation beneficiation of complex titanium and zircon ores]. Apatity, 1994, 155 p. (In Russ.).
5. Potter N. J., Ferguson M. R. M., Kamenetsky V. S., Chakhmouradian A. R., Sharygin V. V., Thompson J. M., Goemann K. Textural evolution of perovskite in the Afrikanda alkaline-ultramafic complex, Kola Peninsula, Russia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 2018, Vol. 173, No. 12, 100. doi:10.1007/s00410-018-1531-9.
6. Andronov G. P., Filimonova N. M., Hohulya M. S. Razdelenie titansoderzhashchih mineralov magnitnoj separaciej [Separation of titanium-bearing minerals by magnetic separation]. *Trudy Murmanskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Bulletin of Murmansk State Technical University], 2019, Vol. 22, No. 1, pp. 109–119. (In Russ.). doi:10.21443/1560-9278-2019-22-1-109-119.
7. Hohulya M. S., Gerasimova L. G., Nikolaev A. I. Novye tekhnologicheskie resheniya podgotovki perovskita [New technological solutions for the preparation of perovskite]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2018, Vol. 9, No. 2–1, pp. 196–200. (In Russ.). doi:10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.196-200.
8. Lin Y., Chen C., Wang W., Jiang Y., Cao X. Beneficial effects and mechanism of lead ions for bastnaesite flotation with octyl hydroxamic acid collector. *Minerals Engineering*, 2020, V. 148, p. 106199. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106199>.
9. Wanhala A. K., Doughty B., Bryantsev V. S., Wu L., Mahurin S. M., Jansone-Popova S., Cheshire M. C., Navrotsky A., Stack A. G. Adsorption mechanism of alkyl hydroxamic acid onto bastnaesite: Fundamental steps toward rational collector design for rare earth elements. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, Vol. 553, pp. 210–219. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.06.025>.
10. Duan H., Liu W., Wang X., Gu X., Sun W., Peng X., Yue H. Investigation on flotation separation of bastnaesite from calcite and barite with a novel surfactant: Octylamino-bis-(butanohydroxamic acid). *Separation and Purification Technology*, 2021, Vol. 256, p. 117792. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117792>.
11. Cao S., Cao Y., Liao Y., Ma Z. Depression Mechanism of Strontium Ions in Bastnaesite Flotation with Salicylhydroxamic Acid as Collector. *Minerals*, 2018, Vol. 8, no. 2, p. 66. <https://doi.org/10.3390/min8020066>.

Информация об авторах

Ю. С. Каменева — младший научный сотрудник;

Е. В. Черноусенко — старший научный сотрудник;

Г. В. Митрофанова — кандидат технических наук, доцент, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

Yu. S. Kameneva — Junior Researcher;

E. V. Chernousenko — Senior Researcher;

G. V. Mitrofanova — PhD (Eng.), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 27.11.2023; одобрена после рецензирования 05.12.2023; принята к публикации 05.12.2023.
The article was submitted 27.11.2023; approved after reviewing 05.12.2023; accepted for publication 05.12.2023.