

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.001

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД НА ИОННЫЙ СОСТАВ ФЛОТАЦИОННОЙ ПУЛЬПЫ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ФЛОТАЦИИ АПАТИТА

Александра Павловна Баева¹, Галина Викторовна Митрофанова²

^{1,2}Горный институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

¹Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета,
Апатиты, Россия

¹baevaaleksandra093@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-5925-5720>

²g.mitrofanova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1230-5381>

Аннотация

Приведены результаты флотации апатит-нефелиновой руды, изучено влияние минерального состава апатит-нефелиновых руд на ионный состав флотационной пульпы и технологические показатели флотации апатита. Показано депрессирующее действие $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ на флотацию апатита.

Ключевые слова:

флотация, апатит-нефелиновая руда, ионный состав пульпы, апатит

Благодарности:

за помощь в проведении экспериментов авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории флотационных реагентов и обогащения комплексных руд Горного института КНЦ РАН.

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № FMEZ-2022-0003.

Для цитирования:

Баева А. П., Митрофанова Г. В. Влияние минерального состава апатит-нефелиновых руд на ионный состав флотационной пульпы и технологические показатели флотации апатита // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 5. С. 5–11. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.001.

Original article

THE INFLUENCE OF THE MINERAL COMPOSITION OF APATITE-NEPHELINE ORES ON THE IONIC COMPOSITION OF THE FLOTATION PULP AND TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF APATITE FLOTATION

Alexandra P. Baeva¹, Galina V. Mitrofanova²

^{1,2}Mining Institute of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

²Apatity Branch of the Murmansk State Technical University, Apatity, Russia

¹baevaaleksandra093@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0006-5925-5720>

²g.mitrofanova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1230-5381>

Abstract

The results of flotation of apatite-nepheline ore are presented, the influence of the mineral composition of apatite-nepheline ores on the ionic composition of flotation pulp and technological parameters of apatite flotation is studied. The depressing effect of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ for apatite flotation.

Keywords:

Flotation, apatite-nepheline ore, ionic composition of pulp, apatite

Acknowledgment:

The authors express their gratitude for the help in conducting experiments to the staff of the laboratory of flotation reagents and enrichment of complex ores of the Mining Institute of the KNC RAS.

Financing:

State assignment on the topic of research No. FMEZ-2022-0003.

For citation:

Baeva A. P., Mitrofanova G. V. Influence of mineral composition of apatite-nepheline ores on ionic composition of flotation pulp and technological parameters of apatite flotation // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 5. P. 5–11. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.5.001.

Введение

Апатит-нефелиновые руды группы Хибинских месторождений являются главной сырьевой базой России для производства минеральных удобрений. Многолетние исследования минералогических особенностей [1–3] и обогатимости руд показали, что в некоторых случаях флотация апатита из руды идет с неудовлетворительными показателями, что проявляется или в низком извлечении апатита, или в наличии примесей в концентрате в количестве, превышающем установленные нормы. Как показывает опыт переработки апатит-нефелиновой руды, основные трудности возникают при обогащении так называемой «окисленной руды» из зон гипергенеза, в которой большинство слагающих ее минералов разрушаются с образованием вторичных продуктов. Наличие в такой руде глинистых и вторичных минералов, образованных под действием различных гидротермальных процессов, оказывает значительное влияние на процесс флотационного обогащения [4]. В результате этих изменений титанит замещается анастазом, эгирин-авгит и эгирин — гидроксидами железа и нонтронитом, титаномагнетит — разлагается с образованием гетита, гидрогетита и гидрогематита. Эти минералы разрушаются с образованием коллоидных растворов, из которых выпадают и осаждаются на других минералах (в том числе и на апатите) гидроксида железа [5]. За счет изменения нефелина в руде появляются глинистые минералы и гидрослюда, основными среди которых являются калиевые гидрослюда — либнерит и минералы группы монтмориллонита, способные выступать в роли ионообменников [6, 7]. Полевой шпат остается неизменным. Апатит в зонах гипергенеза не замещается другими минералами, однако часто зерна апатита покрыты бурыми пленками, из-за чего подобные руды называют охристыми.

В ходе исследований обогатимости широкого ряда разновидностей апатит-нефелиновой руды было установлено, что флотационная пульпа, полученная после измельчения руды на оборотной воде, содержит значительное количество ионов железа и алюминия. В настоящей работе представлены результаты изучения одной из таких проб.

Результаты исследований

Для исследования была взята проба апатит-нефелиновой руды (табл. 1 и 2) одного из Хибинских месторождений.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа пробы апатит-нефелиновой руды

Минерал	Содержание в пробе, мас. %	Минерал	Содержание в пробе, мас. %
Фторапатит	35,63	Титанит	3,19
Нефелин	4,69	Ильменит	0,46
Пироксены	3,59	Магнетит титанистый	0,66
Амфиболы	2,65	Лампрофиллит	1,12
Полевые шпаты	21,26	Слюда	13,93
Канкринит	1,30	Хлориты	0,38
Содалит	0,94	Глинистые минералы	2,02
Цеолиты	4,35	Оксиды железа	3,22
в т.ч. натролит	3,43	Кальсилит	0,59

Для анализа ионного состава пульпы навеску руды измельчали в лабораторной шаровой мельнице на оборотной воде обогатительной фабрики в условиях, аналогичных фабричному процессу измельчения до крупности, соответствующей содержанию класса +0,16 мм приблизительно 30 %. По окончании к полученной пульпе добавляли воду, в количестве, обеспечивающем необходимое разжижение в операции флотации. После перемешивания жидкую фазу отделяли, центрифугировали и пропускали через фильтр «синяя лента».

Таблица 2

Химический состав пробы апатит-нефелиновой руды, мас. %

P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ общ	TiO ₂	Fe _{общ}	K ₂ O	Na ₂ O
14,19	13,11	2,92	5,00	5,13	2,06

Оценку сорбционной емкости руды проводили на узком классе крупности $-0,16 + 0,071$ мм, выделенном рассевом из предварительно измельченной в сухом виде навески руды. Навеску массой 20 г заливали 50 мл 7,5 %-го раствора KCl, выдерживали при постоянном встряхивании в течение 2 часов. После жидкую фазу отделяли центрифугированием.

В жидкой фазе определяли содержание K⁺, Ca²⁺, Al³⁺ и Fe³⁺.

Измельчение в водной среде проводили в нескольких вариациях:

- на оборотной воде обогатительной фабрики (ионный состав воды приведен в табл. 3);
- на оборотной воде с добавлением 90 г/т жидкого стекла (депрессор, используемый в технологическом процессе) при pH = 9,5;
- на оборотной воде с добавлением 90 г/т жидкого стекла при pH = 11;
- на водопроводной воде.

Таблица 3

Ионный состав жидкой фазы пульпы

Показатель	Оборотная вода (ОВ)				Водопроводная вода
	ОВ	ОВ без ЖСт	ОВ + 90г/т ЖСт		
рН пульпы	9,6	9,5	9,5	11,0	8,6
Ca ²⁺ , мг/л	20,18	18,2	20,34	16,82	8,52
Al ³⁺ , мг/л	1,47	10,21	100,64	103,75	29,60
Fe, мг/л	0,72	5,3	70,13	70,6	16,40
K ⁺ , мг/л	30,44	36,92	76,56	70,9	31,36

Из результатов табл. 3 видно, что добавление жидкого стекла (Na₂SiO₃) способствует переходу в жидкую фазу значительного количества ионов алюминия, железа и калия, что может быть обусловлено как растворением вторичных минералов, так и ионообменными процессами, протекающими с их участием. Пульпа, полученная при измельчении на водопроводной воде, характеризовалась меньшим значением pH, что, очевидно, способствовало растворению алюминий- и железосодержащих минералов.

Для оценки возможности перехода поливалентных катионов в жидкую фазу в результате ионообменных процессов была проведена оценка сорбционной емкости руды, при этом в равных условиях был поставлен опыт на дистиллированной воде (табл. 4).

Таблица 4

Результаты обработки апатитовой руды в растворе KCl 7,5 % и в воде

Содержание, мг/л			Масса образца, г (условия опыта)	pH
Fe	Al ³⁺	Ca ²⁺		
0,829	0,494	194,40	20 (50 мл KCl 7,5 %)	7,67
0,705	0,612	188,32	20 (50 мл KCl 7,5 %)	11,10
11,90	18,05	6,48	20 (50 мл воды)	8,99

Из результатов табл. 4 видно, что исследуемая проба руды характеризуется высокой сорбционной емкостью — приблизительно 0,025 мг-экв/г, однако в результате десорбции в жидкую фазу вытесняются только ионы кальция. Было высказано предположение, что низкое содержание ионов алюминия и железа связано с низким значением pH, но добавление в раствор едкого натра до pH = 11 не привело к каким-либо значимым изменениям.

В опыте, поставленном на дистиллированной воде, были получены результаты по содержанию катионов, сравнимые с полученными в случае мокрого измельчения, то есть ионы алюминия и железа переходят в жидкую фазу пульпы в результате растворения минералов. При этом высокое содержание электролита (в данном случае KCl) подавляет это растворение.

Следует отметить, что исследуемая жидкая фаза, по визуальной оценке, содержала тонкие коллоидные частицы, избавиться от которых не удавалось даже при многократном центрифугировании. Поэтому некоторые пробы подлежали известному методу очистки гидроксидом алюминия (при определении в пробе железа), а также очистке ZnSO₄ (при определении содержания алюминия). После проведенной очистки мутность исчезла, результаты анализа приведены в табл. 5.

Таблица 5

Содержание ионов до и после очистки мутной жидкой фазы Al(OH)₃ и ZnSO₄

Показатель	На водопроводной воде		
	без очистки	очистка Al(OH) ₃	очистка ZnSO ₄
pH пульпы	8,6	—	—
Al ³⁺ , мг/л	29,60	—	25,0
Fe, мг/л	16,40	3,60	—

Как видно из табл. 5, после очистки Al(OH)₃ содержание железа значительно уменьшилось, относительно исходного содержания. Количество алюминия после очистки ZnSO₄ практически не изменилось. Таким образом, вероятнее всего, что именно коллоидные тонкие частицы гидроксидов железа и алюминия оказывают негативное влияние на процесс флотации «окисленных» руд.

Была проведена беспенная флотация чистого апатита крупностью –0,16 + 0,1 мм олеатом натрия в присутствии Fe(OH)₃ и Al(OH)₃. Полученные результаты представлены на рисунке.

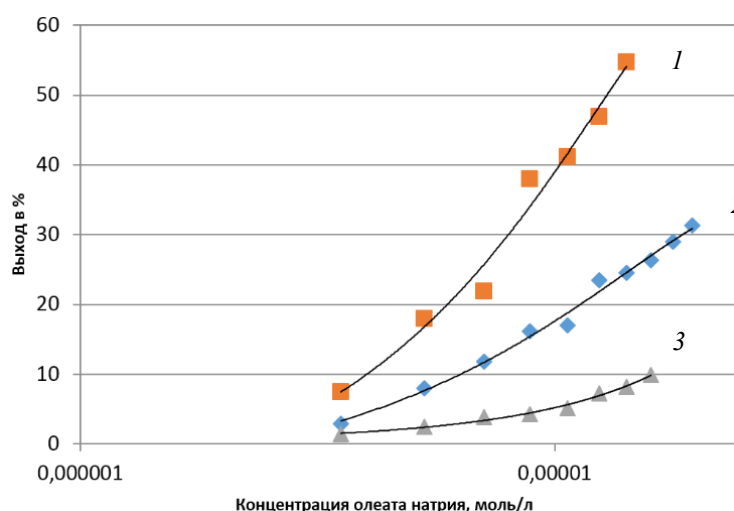


График зависимости флотации олеатом натрия и в присутствии Fe(OH)₃ и Al(OH)₃.
Результаты беспенной флотации апатита олеатом натрия (1), в присутствии Fe(OH)₃ (2) и Al(OH)₃ (3)

Из полученных результатов видно, что добавка в раствор тонких частиц гидроксидов алюминия и железа приводит к значительному подавлению флотации апатита, что и отражается при флотации непосредственно самой руды. В табл. 6 представлены результаты флотации исследуемой пробы апатит-нефелиновой руды в замкнутом цикле в лабораторных условиях, из чего видно, что на этой пробе удается получить качественный апатитовый концентрат с содержанием 39 % P_2O_5 только с извлечением 79,7 %. При этом имеются большие потери апатита с хвостами флотации.

Повышение расхода собирательной смеси (СС) приводит только к ухудшению качества концентрата. Чтобы снизить негативное влияние тонких коллоидных частиц, провели флотацию с предварительной дешламацией. Выход шламов составил примерно 12 % с содержанием 6,6 % P_2O_5 . Это позволило несколько повысить извлечение апатита, но оптимальные показатели флотации все же не были достигнуты.

Таблица 6

Результаты флотации пробы апатит-нефелиновой руды в замкнутом цикле

Расход реагентов, г/т		pH	Технологические показатели, %			
ЖСт	СС		Выход концентрата, %	Содержание P_2O_5 в концентрате, %	Извлечение P_2O_5 в концентрат, %	Содержание P_2O_5 в хвостах, %
130	170	9,6	36,9	38,13	95,4	1,07
130	150	9,6	33,2	38,63	91,5	1,78
130	130	9,7	29,1	39,02	79,7	4,07
С дешламацией						
130	90	9,6	31,9	38,92	89,0	1,32
130	80	9,6	29,6	39,37	85,0	2,15

Выводы

В результате проведенных исследований показано влияние таких добавок, как $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$, на флотацию апатита.

Установлено, что депрессирующее влияние на апатит оказывают тонкие коллоидные частицы $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$, образующиеся в пульпе в результате измельчения и частичного растворения вторичных минералов.

Список источников

1. Дудкин О. Б. Технологическая минералогия комплексного сырья на примере месторождений щелочных плутонов. Апатиты: КНЦ РАН, 1996. 133 с.
2. Дорфман М. Д. Минералогия пегматитов и зон выветривания в ийолит-уртитях горы Юкспор Хибинского массива. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 168 с.
3. Каменев Е. А., Минеев Д. А. Новые Хибинские апатитовые месторождения / ИМГРЭ, Севзапгеология, МГРЭ. М.: Недра, 1982. 182 с.
4. Корнеева У. В., Марчевская В. В. Проблемы обогащения апатит-нефелиновых руд Хибинских месторождений // Будущее Арктики начинается здесь: материалы II Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Мурманск: Изд-во Мурман. арктического гос. ун-та, 2018. С. 53–62.
5. Барский Л. А., Зиновьев Ю. З., Каменева Е. Е. Исследование флотационных свойств морфологических разновидностей апатитонефелиновых руд Хибинских месторождений // Переработка окисленных руд. М.: Наука, 1985. С. 211–216.
6. Цеолиты щелочных массивов / И. В. Пеков [и др.]. М.: Эксмо, 2004. 168 с.

7. Попов В. Г., Абдрахманов Р. Ф. Введение в обменно-адсорбционную концепцию формирования подземных вод: структура и ионообменные свойства глинистых минералов, кинетика процессов // Геологический сборник. 2014. № 11. С. 233–242.
8. Elbendary A., Aleksandrova T., Nikolaeva N. Influence of operating parameters on the flotation of the Khibiny Apatite-Nepheline Deposits // J. Materials Research and Technology. 2019. Vol. 8, No. 6. P. 5080–5090.
9. Чантурия В. А., Вайсберг Л. А., Козлов А. П. Приоритетные исследования в области переработки минерального сырья // Обогащение руд. 2014. № 2. С. 3–9.
10. Мухина Т. Н., Марчевская В. В., Калугин А. И. Совершенствование технологии флотационного извлечения апатита из апатит-нефелиновых руд Хибинского массива // Горн. журн. 2020. № 5 С. 34–39.

References

1. Dudkin O. B. *Tekhnologicheskaya mineralogiya kompleksnogo syr'ya na primere mestorozhdenij shchelochnyh plutonov* [Technological mineralogy of complex raw materials on the example of deposits of alkaline plutons]. Apatity, KNC RAN, 1996, 133 p.
2. Dorfman M. D. *Mineralogiya pegmatitov i zon vyvetrivaniya v ijolit-urtitah gory Yukspor Hibinskogo massiva* [Mineralogy of pegmatites and weathering zones in the ijolite-urtites of the Yukspor mountain of the Khibiny massif]. Moscow; Leningrad, Iz-vo Akademii nauk SSSR, 1962, 168 p.
3. Kamenev E. A., Mineev D. A. *Novye Hibinskie apatitovye mestorozhdeniya* [New Khibiny apatite deposits]. Moscow, Nedra, 1982, 182 p.
4. Korneeva U. V., Marchevskaya V. V. Problemy obogashcheniya apatit-nefelinovyh rud Hibinskih mestorozhdenij [Problems of enrichment of apatite-nepheline ores of Khibiny deposits]. *Sbornik materialov II Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem «Budushchee Arktiki nachinaetsya zdes'»* [Collection of materials of the II All-Russian Scientific and Practical Conference with international participation "The future of the Arctic begins here"]. Murmansk, Izdatel'stvo Murmanskogo arkticheskogo gosudarstvennogo universiteta, 2018, pp. 53–62.
5. Barskij L. A., Zinov'ev Yu. Z., Kameneva E. E. Issledovanie flotacionnyh svoystv morfologicheskikh raznovidnostej apatitonefelinovyh rud Hibinskih mestorozhdenij [Investigation of flotation properties of morphological varieties of apatitonepheline ores of Khibiny deposits]. *Pererabotka okislennyh rud* [Processing of oxidized ores]. Moscow, Nauka, 1985, pp. 211–216. (In Russ.)
6. Pekov I. V., Turchkova A. G., Lovskaya E. V., Chukanov N. V. *Ceolity shchelochnyh massivov* [Zeolites of alkaline massifs]. Moscow, Eksmo, 2004, 168 p.
7. Popov V. G. Abdrahmanov R. F. Vvedenie v obmenno-adsorbcionnuyu koncepciyu formirovaniya podzemnyh vod: struktura i ionoobmennye svoystva glinistykh mineralov, kinetika processov [Introduction to the exchange-adsorption concept of groundwater formation: structure and ion-exchange properties of clay minerals, kinetics of processes]. *Geologicheskij sbornik* [Geological Collection], 2014, No. 11, pp. 233–242. (In Russ.)
8. Elbendary A., Aleksandrova T., Nikolaeva N. Influence of operating parameters on the flotation of the Khibiny Apatite-Nepheline Deposits. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, Vol. 8, No. 6, pp. 5080–5090.
9. Chanturiya V. A., Vajsberg L. A., Kozlov A. P. Prioritetnye issledovaniya v oblasti pererabotki mineral'nogo syr'ya [Priority research in the field of processing of mineral raw materials]. *Obogashchenie rud* [Ore dressing], 2014, No. 2, pp. 3–9. (In Russ.)
10. Muhina T. N., Marchevskaya V. V., Kalugin A. I. Sovershenstvovanie tekhnologii flotacionnogo izvlecheniya apatita iz apatit-nefelinovyh rud Hibinskogo massiva [Improving the technology of flotation extraction of apatite from apatite-nepheline ores of the Khibiny massif]. *Gornyj zhurnal* [Mining Magazine], 2020, No. 5, pp. 34–39. (In Russ.)

Информация об авторах

А. П. Басва — инженер-технолог

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

Information about the authors

A. P. Baeva — Engineer Technologist

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

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 03.04.2023; принята к публикации 10.04.2023.

The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 03.04.2023; accepted for publication 10.04.2023.