

УДК 622.765.061.28

## О роли смоляных кислот при флотации апатита талловыми маслами в условиях водооборота

**В.А. Иванова, Г.В. Митрофанова**

*Горный институт КНЦ РАН*

**Аннотация.** Изучено влияние смоляных кислот на поверхностные свойства и состояние в растворе кальциевых солей жирных кислот, проведена оценка их флотоактивности и пенообразующей способности. Показано, что наблюдаемый синергетический эффект совместного действия смоляных и жирных кислот, как собирателя, обусловлен образованием совмещенных структур в объеме раствора и на границе раздела фаз.

**Abstract.** There has been studied the influence of pitch acids on the surface properties and state of fatty acids calcium salts in solution and has been assessed its flotation response and foaming capacities. It has been shown that observed synergistic effect of pitch and fatty acids joint action as a collector is brought about by formation of combined structures in solution and interphase boundaries.

**Ключевые слова:** флотация, апатит, талловые масла, жирные кислоты, смоляные кислоты, синергетический эффект, диспергирование кальциевых мыл, собирательные и пенообразующие свойства

**Key words:** flotation, apatite, tall oils, fatty acids, pitch acids, synergistic effect, calcium soaps dispersion, frothing and collective properties

### 1. Введение

Флотация апатито-нефелиновой руды на оборотной воде на фабриках ОАО "Апатит" осуществляется при температуре 16-20°C, которая принята оптимальной на основе результатов исследований и многолетнего опыта работы АНОФ-2. В длительный для северных регионов холодный период года такая температура обеспечивается за счет специального подогрева воды, что связано со значительными энергетическими затратами. Исследование процесса флотации при низкой температуре и разработка реагентных режимов, способных обеспечивать в этих условиях достигнутые технологические показатели, является актуальной задачей.

Ранее выполненными исследованиями (Иванова и др., 2005а, б) была показана принципиальная возможность селективной флотации апатита в холодной пульпе (8-10°C) при использовании фабричной собирательной смеси, включающей омыленные талловые продукты и алкилбензолсульфоокислоту, в сочетании с органическим регулятором – неололом АФ 9-10. Флотоактивность собирателя в холодной воде снижается, и для обеспечения одинакового со стандартными условиями извлечения  $P_2O_5$  в кондиционный апатитовый концентрат (39 %  $P_2O_5$ ) требуется увеличение расхода собирателя на ~20 %. Сохранение активности собирательной смеси при этом возможно за счет оптимизации ее состава, в частности соотношения жирных (ЖК) и смоляных (СК) кислот. В связи с этим представляло научный интерес изучить флотационные свойства этих основных компонентов фабричной собирательной смеси в условиях пониженной температуры пульпы и их взаимное влияние при флотации.

ЖК, содержание которых в сырых талловых маслах варьируется от 30 до 54 %, представлены в основном олеиновой, линолевой, линоленовой кислотами и некоторым количеством насыщенных кислот (Трофимов и др., 1983). Основной составляющей СК (до 75 %) является смесь абиетиновой и дегидроабиетиновой кислот. Роль и значение входящих в состав талловых масел групповых соединений при флотации изучались и ранее, однако исследования ограничивались стандартными температурными условиями – 18-20°C. Так, исследования, проведенные на отдельных групповых фракциях, выделенных из сырого таллового масла Сегежского ЦБК, показали (Алейников, 1958), что более высокими собирательными свойствами по отношению к флотации апатита обладают ЖК. СК характеризуются более низкой флотоактивностью и избирательностью действия и образуют, в отличие от характерных для ЖК флокулированных пен, типичные пленочно-структурные пены с большим содержанием воздуха. Различие в пенообразующих свойствах водных растворов натриевых солей ЖК и СК, исследуемых во флотационном аппарате при pH=10, особенно заметно проявлялось при наличии ионов кальция. Мыла ЖК образовывали только эмульсии воздуха, в то время как мыла СК наряду с эмульсиями воздуха образовывали пленочно-структурные двухфазные пены. Оптимальными флотационными свойствами обладали талловые масла с соотношением ЖК и СК в пределах 1,6-2,2.

Роль СК как составляющей части таллового масла изучалась (Арсентьев, Магарь, 1988) при обратной флотации железных руд в условиях достаточно высокого содержания ионов кальция в пульпе. По мнению авторов, совместное нахождение в составе талловых масел СК и ЖК обеспечивает синергизм

их действия. Наблюдаемый эффект объясняется солубилизацией кальциевых мыл высших карбоновых кислот в растворе СК и, как следствие, уменьшением скорости образования и укрупнения их осадков. Кроме того, СК рассматриваются как компонент, обуславливающий пенообразующие свойства талловых масел. Из результатов проведенных исследований следует, что оптимальные свойства талловых продуктов определяются соотношением активной собирательной (жирнокислотной) и активной пенообразующей (СК) частей.

Цель настоящей работы заключалась в оценке эффективности совместного действия ЖК и СК при различных температурах флотации и роли СК во флотационном процессе.

## 2. Результаты исследований и обсуждение

Для исследований были взяты образцы жирнокислотной фракции таллового масла (ЖКТМ) и смоляных кислот в виде канифоли ОАО "Сегежский ЦБК", характеристики которых приведены в табл. 1. При флотации они применялись в виде водных растворов их натриевых солей.

Таблица 1. Характеристика образцов ЖКТМ и канифоли Сегежского ЦБК

Реагент	Наименование показателя	Значение показателя
ЖКТМ	Кислотное число, мгКОН/г	195,0
	Иодное число, мг I <sub>2</sub> /100 г кислот	160,0
	Массовая доля смоляных кислот, %	1,0
	Массовая доля неомыляемых в-в, %	2,0
	Массовая доля воды, %	отсутствует
Канифоль (смоляные кислоты)	Кислотное число, мгКОН/г	174,7
	Массовая доля неомыляемых в-в, %	3,1

Флотационные испытания проводились на пробе апатито-нефелиновой руды текущей переработки, содержащей ~13,8 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Свойства ЖКТМ и канифоли оценивались по результатам основной апатитовой флотации, осуществляемой на оборотной воде АНОФ-2 при pH=9,8 в различных температурных режимах (19 и 10°C). Обратная вода содержала в мг/л: 16,5-2,0 Ca<sup>2+</sup>, 310-400 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, общих солей 780-880. В качестве депрессора сопутствующих апатиту минералов использовалось жидкое стекло при расходе 90 г/т (по силикат-глыбе). Свойства образуемой флотационной пены характеризовались коэффициентами пенообразования (Кп – отношение объема пены к весу пенного продукта) и разрушения (Кр – отношение Кп исходной и принудительно разрушенной пены).

Применение канифоли в виде монособирателя показало, что при расходах до 80 г/т практически не проявляются как собирательные (рис. 1), так и пенообразующие свойства. Дальнейшее увеличение расхода до 100-200 г/т приводит к некоторому повышению собирательной активности и сильному пенообразованию, заметно увеличивающемуся в холодной пульпе: Кп изменяется соответственно от 4,2 до 17,4 (19°C) и от 25,7 до 31,6 (10°C). Образующая пена характеризуется сравнительно низким Кр – 0,4-0,5. Аналогичные результаты по собирательной способности получены на индивидуальной абиетиновой кислоте. Выход пенного продукта при расходах 100 и 200 г/т составил, соответственно, 2,5 и 10,7 %.

ЖКТМ, обладая высокими собирательными свойствами, проявляют высокую чувствительность к снижению температуры. Их флотоактивность в холодной пульпе снижается в 1,5-2,0 раза (рис. 1, кривые 1, 2). Пенообразование в обоих температурных режимах низкое (Кп=1,5-2,1), и образуемая пена характеризуется высокой минерализацией – 41-45 %.

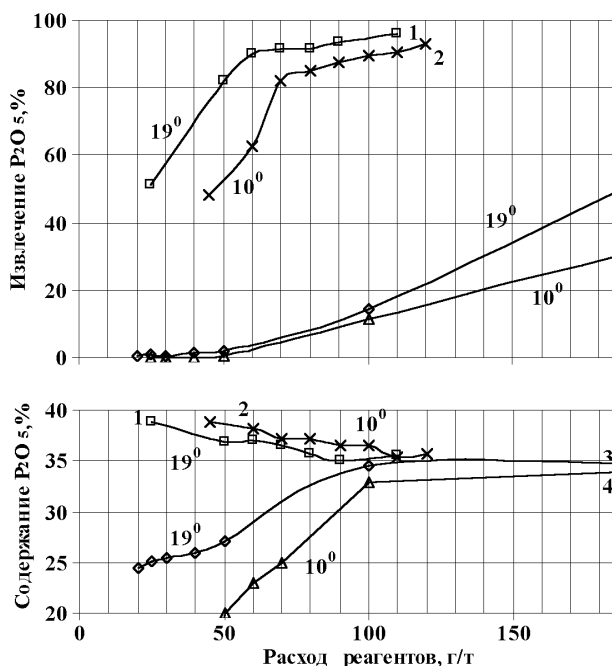


Рис. 1. Показатели основной апатитовой флотации с использованием в качестве монособирателя ЖКТМ (1, 2) и канифоли (3, 4) при различных температурах пульпы (°C)

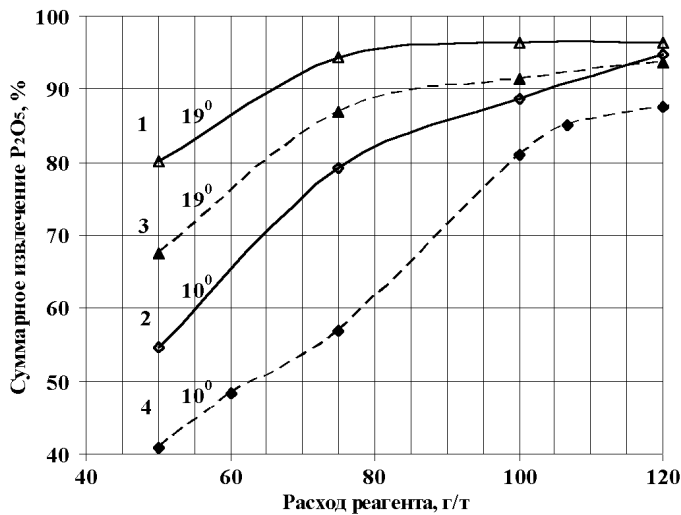


Рис. 2. Извлечение  $P_2O_5$  в пенный продукт основной флотации с использованием ЖКТМ и канифоли (3:1) при их совместном (1, 2) и раздельном (3, 4) применении при различных температурах пульпы ( $^{\circ}C$ )

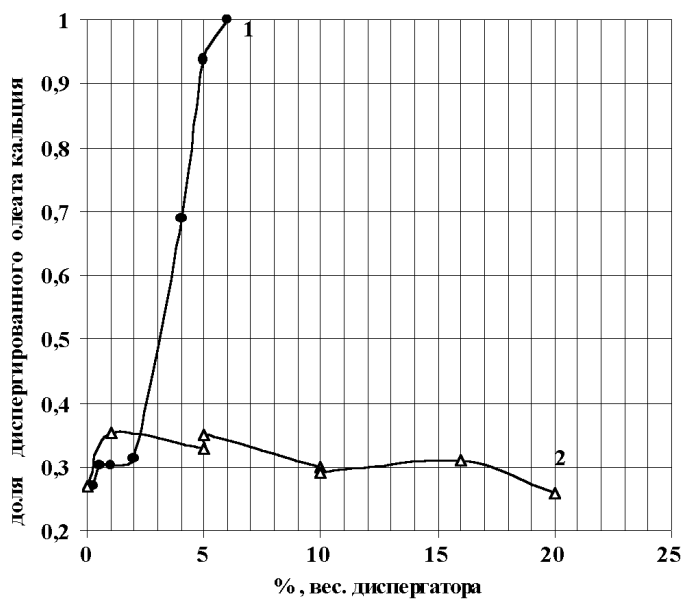


Рис. 3. Влияние неонла АФ 9-10 (1) и канифоли (2) на диспергацию олеата кальция: исходные концентрации (г-экв/л) олеата натрия –  $5 \cdot 10^{-3}$ ;  $Ca^{2+}$  –  $1,6 \cdot 10^{-2}$

Совместное применение ЖКТМ и канифоли при различных соотношениях (соответственно 1:1, 1,5:1 и 3:1) характеризуется неаддитивностью их действия по сравнению с суммарными показателями использования каждого из компонентов в отдельности. Полученные для всех изученных смесей закономерности однотипны, и для оптимальной из них (3:1) приведены на рис. 2. Из полученных данных видно, что извлечение апатита в пенный продукт основной флотации при использовании ЖКТМ и канифоли в виде смеси значительно превышает суммарное извлечение при их раздельном применении. Синергизм действия проявляется и в пенообразующих свойствах: объем пены увеличивается на 20-30 %. В условиях холодной температуры пульпы наблюдаемый эффект проявляется в большей степени.

Согласно полученным данным (рис. 1), канифоль как монореагент при расходах 12,5-30,0 г/т, что соответствует расходам смеси (3:1) 50-120 г/т (рис. 2, кривые 1, 3), не проявляет коллекторных и пенообразующих свойств. Поэтому для выяснения роли СК во флотационном процессе было изучено их влияние на различные физико-химические параметры системы. Учитывая высокое содержание ионов кальция в оборотной воде (до 20 мг/л) и возможность образования труднорастворимых кальциевых солей жирных кислот, была проведена оценка диспергирующего действия канифоли по отношению к олеату кальция по известной методике (*Schönfeldt*, 1968). Результаты представлены на рис. 3, где для сравнения приведено также действие известного диспергирующего реагента неонла АФ 9-10 (*Иванова и др.*, 2002). Из полученных данных по количеству коллоидно-растворенного олеата кальция следует, что в условиях проводимого эксперимента СК не оказывают диспергирующего действия. В то же время по сравнению с олеиновой кислотой сама канифоль характеризуется меньшей чувствительностью к ионам кальция. Так, если доля диспергированной кальциевой соли олеиновой кислоты в присутствии  $1,6 \cdot 10^{-2}$  г-экв/л  $Ca^{2+}$  составляет 27 % (рис. 3), то для солей СК (канифоль) эта величина составляет 71,5 %.

Изучены поверхностная активность натриевых и кальциевых солей олеиновой и абиетиновой кислот на границе раздела вода-воздух и способность к мицеллообразованию их водных растворов. Полученные методом Дю Нуи изотермы поверхностного натяжения представлены на рис. 4. Из полученных данных видно, что соли олеиновой кислоты обладают большей поверхностной активностью и проявляют более высокую склонность к мицеллообразованию. Между собой натриевые и кальциевые соли каждой из кислот в условиях данного эксперимента (25°C) близки по поверхностной активности, но отличаются по способности к структурированию в растворе: кальциевые соли как олеиновой, так и абиетиновой кислот имеют критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) на порядок меньшую по сравнению с их натриевыми солями (табл. 2). В то же время ККМ натриевой и кальциевой солей абиетиновой кислоты на порядок выше ККМ соответствующих солей олеиновой кислоты. Как и следовало ожидать, добавка к олеиновой кислоте абиетиновой в соотношении 3:1 приводит к увеличению значения ККМ смеси кальциевых солей в 3 раза (табл. 2), что связано с формированием смешанных мицеллярных структур. Образование совмещенных адсорбционных структур возможно и на границе раздела фаз "газ – жидкость" и "жидкость – минеральная частица".

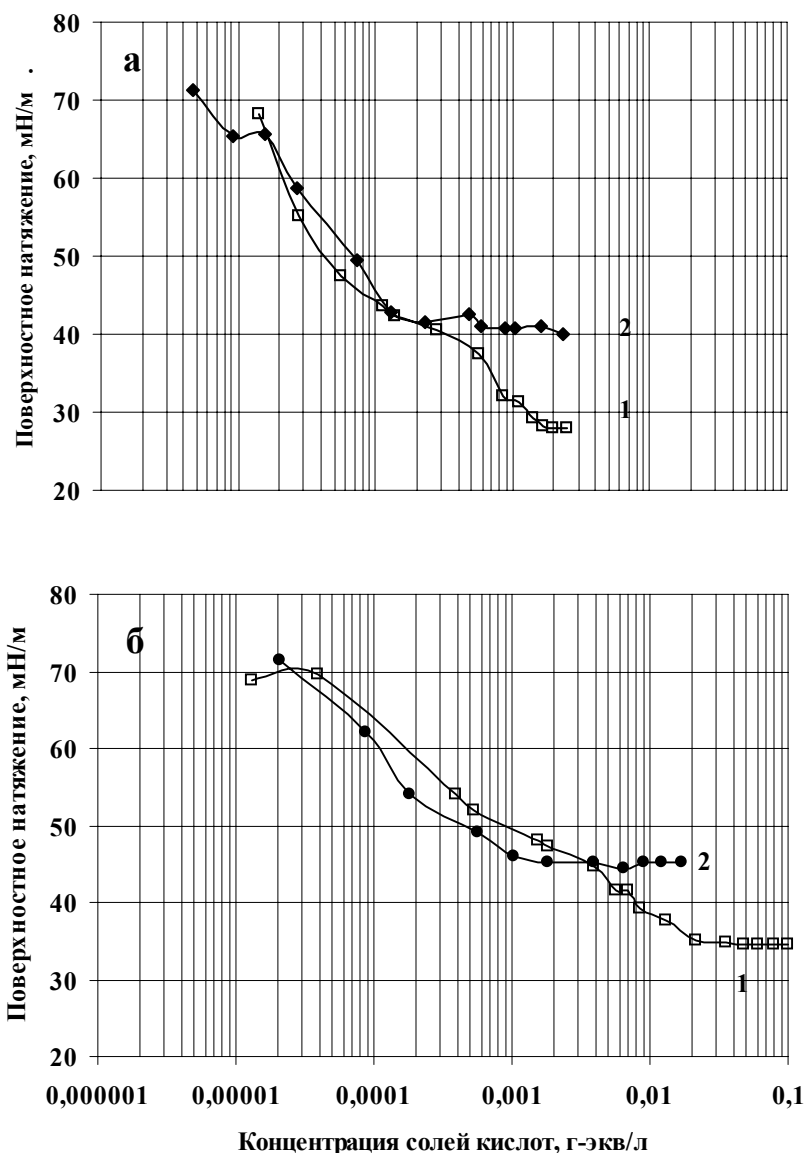


Рис. 4. Изотермы поверхностного натяжения растворов натриевых (1) и кальциевых (2) солей олеиновой (а) и абиетиновой (б) кислот при температуре 25°C

Таблица 2. ККМ натриевых и кальциевых солей олеиновой и абиетиновой кислот и их смеси 3:1

Наименование соединения	ККМ, г-экв/л
Олеат натрия	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Олеат кальция	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Абиетат натрия	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Абиетат кальция	$1,0 \cdot 10^{-3}$
Смесь 75 % олеата кальция +25 % абиетата кальция	$3,6 \cdot 10^{-4}$

Полученные результаты позволили обосновать пути повышения флотоактивности смеси при флотации в холодной пульпе. Это возможно за счет повышения содержания наименее чувствительных к изменению температуры смоляных кислот до ~25 %. Регулирование содержания смоляных кислот и их отношения с жирными кислотами возможно как добавками канифоли, так и увеличением содержания компонентов, обогащенных смоляными кислотами (Иванова и др., 2005а, б).

### 3. Заключение

Смоляные кислоты (СК) как составная часть таллового масла в значительной мере оказывают влияние на его флотационные свойства.

Показано, что, не проявляя самостоятельных пенообразующих и коллекторных свойств при концентрациях, соответствующих расходам в составе талловых масел, СК в смеси с жирными кислотами (ЖК) проявляют значительный синергетический эффект. Установлено, что СК не обладают диспергирующим действием по отношению к кальциевым мылам ЖК, однако значительно повышают их ККМ, что обусловлено образованием смешанных мицелл. Полученные результаты приводят к выводу, что синергетический эффект совместного действия СК и ЖК как собирателя-пенообразователя связан с образованием совмещенных адсорбционных структур на границе раздела фаз.

Регулирование содержания смоляных кислот в талловом масле позволяет повысить эффективность его использования, в том числе, и при флотации в холодной пульпе.

### Литература

- Schönfeldt N.** The action of various line soap dispersants. *J. Oil Chem. Soc.*, v.45, N 2, p.80-82, 1968.
- Алейников Н.А.** Флотация апатита талловым маслом. В сб. научных трудов КФАН СССР: Обогащение полезных ископаемых, вып. I. М., Металлургиздат, с.5-23, 1958.
- Арсентьев В.А., Магарь Н.Г.** Замена таллового масла хвойных пород древесины при обратной анионной флотации. *Горный журнал*, № 9, с.55-57, 1988.
- Иванова В.А., Митрофанова Г.В., Перункова Т.Н.** Флотация апатито-нефелиновой руды жирнокислотным собирателем на оборотной воде в условиях холодной пульпы. *Труды 8-го Международного симпозиума "Горное дело в Арктике"*. СПб., ОАО "Иван Федоров", с.294-299, 2005а.
- Иванова В.А., Митрофанова Г.В., Перункова Т.Н., Брыляков Ю.Е., Быков М.Е., Кострова М.А.** Влияние солей жесткости на технологические показатели флотации апатита. *Горный журнал*, № 11-12, с.62-64, 2002.
- Иванова В.А., Митрофанова Г.В., Перункова Т.Н., Таран А.Е.** Эффективные реагентные режимы флотации апатита в ОАО "Апатит" в условиях водооборота. В сб. научных трудов КНЦ РАН: Инновационный потенциал Кольской науки. Апатиты, КНЦ РАН, с.130-133, 2005б.
- Трофимов А.Н., Змачинский Б.С., Лобанова Л.В., Чупрова В.А., Ищериков Е.В., Алексеева Г.Г., Чащин А.М.** Характеристика качества талловых масел как сырья для получения канифоли и жирных кислот методом ректификации. *Гидролизная и лесохимическая пром-ть*, № 4, с.15-18, 1983.