

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКИ АПАТИТСОДЕРЖАЩИХ РУД

Каменева Е.Е.

Институт геологии Карельского научного центра РАН

Апатитсодержащие руды традиционно используются для производства удобрений (простого и двойного суперфосфатов, аммофоса, нитроаммофоса, нитрофоски, преципитата и др.), а также кормовых и технических фосфатов.

В зависимости от направления использования государственными стандартами и техническими условиями регламентируется содержание P_2O_5 в концентрате, а также лимитируется содержание вредных примесей – магния, алюминия, железа, карбонатов и силикатов. Эти примеси должны быть удалены на стадии обогащения руды.

Эталоном апатитового концентрата являются апатитовых концентраты, получаемые из апатито-нефелиновых руд Хибинских месторождений. По качеству к ним приближаются апатитовые концентраты, полученные из комплексных руд Ковдорского апатит-магнетитового месторождения.

Запасы богатых апатитовых руд на севере России постепенно истощаются, и перспективы расширения минерально-сырьевой базы апатита связаны с вовлечением в промышленное освоение новых видов апатитсодержащего сырья. Это обстоятельство вызывает необходимость детального технолого-минералогического изучения руд перспективных месторождений с целью обоснования возможности получения апатитовых концентратов, соответствующих установленным требованиям и техническим условиям.

Специфическая особенность апатитсодержащих руд связана в первую очередь с тем, что фосфатное вещество концентрируется в единственном минерале – апатите, поэтому в качестве главного признака классификации руд на природные и технологические типы принят минеральный состав руд и содержание пятиоксида фосфора (Минерагения и прогноз..., 1991). Именно эта классификация используется в практике геологоразведочных работ при оценке вновь выявленных руд на обогатимость.

На ранних стадиях геологоразведочных работ целью технологических исследований является установление соответствия вещественного состава и технологических свойств нового объекта и руд промышленно освоенных месторождений методом аналогии. При этом выделяются природные типы руд по какому-либо признаку (составу, текстурно-структурным особенностям, минеральному, химическому составу и т.д.), после чего проводится аналогия (стадия поисковой разведки). Анализ показывает, что типы руд выделяются в зависимости от минерального состава и содержания P_2O_5 . Другие характеристики при не учитываются.

Технологические исследования проводятся в ограниченном объеме на материале малообъемных проб для каждого выделенного типа. В подавляющем большинстве случаев технологические исследования апатитсодержащих руд направлены:

- на изучение возможности получения апатитового концентрата требуемого качества;
- уточнение параметров технологии флотационного обогащения и реагентных режимов флотации.

В то же время, анализ многочисленной геологической и технологической литературы, посвященной апатитсодержащим рудам, показывает, что исследования минерального, химического состава и текстурно-структурных руд недостаточно для точной прогнозной оценки обогатимости. Это обусловлено тем, что кроме перечисленных факторов на результаты флотационного обогащения оказывают влияние факторы, связанные с особенностями самого апатита в составе руд. При этом следует учитывать, что химический состав одного и того же минерала изменяется в зависимости от характера и количества изоморфных примесей, а состояние его поверхности – от условий образования и структурных особенностей кристаллов. Это в свою очередь связано с генетическими особенностями того или иного месторождения.

Обобщение результатов технолого-минералогических исследований апатитсодержащих руд показывает, что они различаются по минеральному, химическому составу, текстуре и структуре, физико-химическим и другим свойствам не только в разных месторождениях, но и в пределах одного рудного тела. Известные классификации в той или иной мере учитывают перечисленные признаки, но степень важности их в отношении оценки технологических свойств до сих пор остается недостаточно раскрытой.

Проведенными минералого-технологическими исследованиями апатитсодержащих руд различного генезиса (apatito-нефелиновых руд Хибинских месторождений, комплексных магнетит-apatитсодержащих руд Ковдорского месторождения, апатит-карбонатных руд Тикшеозерского месторождения и комплексных апатит-силикатных руд Элисенваарского массива.) установлено, что основное влияние на их флотационные свойства оказывают три группы факторов: 1) минеральный состав руд, 2) текстурно-структурные особенности руд, 3) состав и свойства рудообразующего апатита. Совокупность этих факторов определяют конечные показатели флотации – качество концентрата и извлечение пятиоксида фосфора.

Состав и структурные особенности апатита. Апатит $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ – природный фосфат кальция. В зависимости от соотношения анионов различают фтор-, фторгидроксил-, окси-, хлор- и фторкарбоната-

патит. Чистые фтор-, хлор- и гидроксилapatитов встречаются редко, наиболее распространены фторгидроксил-, фторкарбонат- и фторхлорapatиты. В катионной группе апатита проявляется изовалентный изоморфизм $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$ и $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. Гетеровалентный изоморфизм наблюдается при вхождении в катионную группу лантаноидов, редких земель, урана, тория и трехвалентного железа.

Особенности изоморфизма апатита необходимо учитывать при оценке его флотационных свойств. В частности, с изоморфизмом связана дефектность структуры апатита, размеры кристаллической решетки, заряд поверхности – то есть те свойства, которые определяют его сорбционную активность и флотируемость. Существует взаимосвязь изоморфизма в катионной группе и флотируемости апатита исследователями (Бобрышев, 1982, Каменева, 1983).

Не менее важное значение для флотации апатита имеет характер расположения сорбиционноактивных ионов кальция в кристаллической решетке. Ионы кальция в структуре апатита имеют различное положение. Часть ионов Ca^{2+} (I) семерной координации располагается по стенкам гексагональных каналов, в центре каналов – ионы F^- , Cl^- , OH^- , каждый из которых связан с тремя ионами Ca^{2+} (I); другие ионы Ca^{2+} (II) образуют колонки между тетраэдрами PO_4^{3-} и имеют девятимерную координацию

При флотации на поверхности скола апатита вскрываются катионы кальция, причем катиона Ca_I^{2+} располагаются на поверхности скола и входят в координационные комплексы CaO_6 ; катионы Ca_{II}^{2+} – в углублениях между анионами (координационные комплексы CaO_9F). Таким образом, в адсорбционном процессе участвуют преимущественно катионы Ca_I^{2+} , совокупность которых определяет адсорбционную активность анионного собирателя. Этим фактом можно объяснить отсутствие однозначной зависимости между содержанием кальция в апатите и его флотируемостью.

В то же время изучение флотационных свойств хибинского апатита позволило выявить зависимость сорбционной активности апатита по отношению к оксигидрильным собирателям, изоморфизмом $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{TR}^{3+}$ и дефектностью кристаллической решетки типа $\text{F}^- \text{O} \text{F}^-$ (Каменева, 1983).

При исследовании апатита из разных месторождений методом ЭПР спектры радикала $\text{F}^- \text{O} \text{F}^-$ зафиксированы во всех исследованных образцах. Этот дефект структуры отождествляется с парамагнитным центром аксиальной симметрии, находящимся в положении иона кислорода и взаимодействующим с двумя соседними ионами фтора и интерпретируется как ион кислорода, захвативший «дырку», в положении иона фтора. Интенсивности спектра, определенные по амплитуде резонансной линии, для исследованных образцов апатита, различны, что свидетельствует об изменчивости концентрации указанного дефекта. Для исследованных образцов прослеживается соответствие дефектности структуры и суммарным содержанием редких земель. Это вывод нами интерпретируется следующим образом. При замещении позиций фтора ионом кислорода по типу $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$, приводящему к образованию ионного радикала $\text{F}^- \text{O} \text{F}^-$, сохранение электронейтральности структуры достигается за счет изоморфного замещения двухвалентного кальция трехвалентными ионами TR^{3+} : $\text{Ca}^{2+} \text{F}^- \rightarrow \text{TR}^{3+} \text{O}_F^{2-}$. Поскольку с ионами фтора и, следовательно, с замещающими их ионами кислорода в случае образования радикала $\text{F}^- \text{O} \text{F}^-$, координационно связаны катионы Ca_I^{2+} , можно априорно утверждать, что изоморфные катионы $\text{TR}_{\text{Ca}}^{3+}$ располагаются на поверхности скола.

Таким образом, увеличение концентрации дефектов $\text{F}^- \text{O} \text{F}^-$ приводит к увеличению относительной доли TR^{3+} и Ca^{2+} на поверхности. Следствием этого процесса является возрастание концентрации центров с избыточным положительным зарядом, что означает увеличение сорбционной активности в отношении иона собирателя. (рис. 1).

На флотацию сильное влияние оказывают «неизбежные» ионы. Присутствие этих ионов связывается с водорастворимыми минеральными примесями. Есть данные, объясняющие «неизбежные» ионы вскрытием жидких и газовой-жидких включений в минералах (Скамницкая, Каменева, 2005). По данным других исследователей, жидкие включения в апатите состоят в основном из концентрированного водного раствора, содержащего ионы Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- . В газовой фазе разными исследователями установлены H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , He (Дудкин, 1977).

В зависимости от присутствия этих ионов происходит либо активация, либо депрессия минералов, находящихся во флотационной пульпе. В частности, установлено, что присутствие в пульпе ионов SO_4^{2-} , Cl^- активизирует флотацию апатита, увеличение содержания Ca^{2+} резко снижает его извлечение (Голованов, 1976).

Минеральный состав руд. Согласно признанной в настоящее время геолого-технологической классификации апатитосодержащих руд выделяют пять типов: силикатно-окисный, силикатный, карбонатно-силикатный, карбонатный и гидросиликатно-гидроокисный (Минерагения и прогноз..., 1991).

Руды силикатного типа (апатито-нефелиновые руды Хибин, апатит-силикатные руды Элисенваарского массива) характеризуются значительным различием флотационных свойств рудных и породообразующих минералов, что является благоприятным фактором для технологического процесса обогащения. Для руд карбонатного типа (комплексные руды Ковдорского месторождения, апатитовые карбонатиты Тикшеозерского месторождения) в большинстве случаев характерна резко выраженная переменчивость соотношения содержания минеральных компонентов, разнообразие текстурно-структурных разновидностей и, соответственно, худшие технологические свойства (табл. 1, рис. 2).

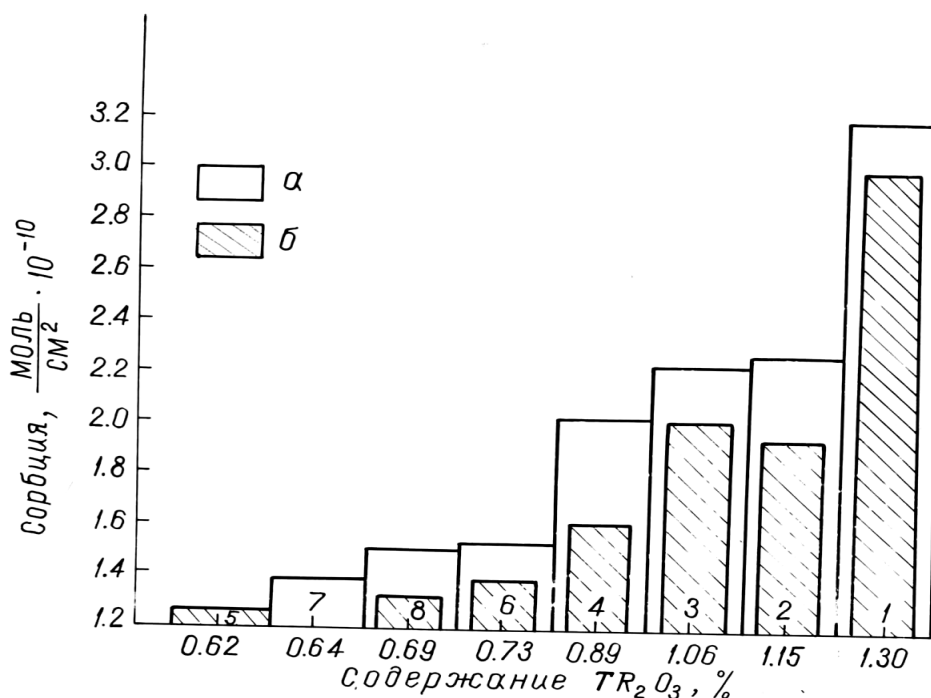


Рис. 1. Зависимость сорбции олеата натрия на поверхности апатита от содержания редких земель: а – при равновесной концентрации, в – после отмывки; 1-8 – разновидности апатита

Таблица 1

Минеральный состав апатитосодержащих руд

Место-рождение	Тип	Подтип	Минеральный состав	Содержание P ₂ O ₅ , %
1	2	3	4	5
Хибинская группа	Силикатный	Апатито-нефелиновый	Апатит (7-68), нефелин 19-65), сфен (3-18), эгирин (7-17), полевошпат (1-3), титаномагнетит(1-6).	12,0
Элисенваара		Апатит-силикатный (ладогалиты,невоиты)	Апатит (3-15%), сфен (1-4%), циркон (0,01-0,15%), амфибол (0-35%), роговая обманка (0-45%), пироксен (0-15%), карбонат (0-0,55%)	3,62
Ковдорское	Карбонатный	Апатит-карбонатный	Магнетит (18-60), апатит (5-31), форстерит (12-48), карбонаты (2-28), флогопит (2-6).	6,4
Тикшеозерское		Апатитоносные карбонатиты	Апатит (1-17%), кальцит (50-90%), доломит (7-25%), биотит (1-9%), магнетит (1-4%), силикатные минералы (0,5-7%)	4,51

Примечание. В графе 4 приведены пределы содержаний минералов по текстурным разновидностям руд.

При технологической оценке руд основным критерием является содержание апатита (пятиоксида фосфора). В то же время эта величина позволяет с достаточной степенью условности судить только о количестве апатитового концентрата, которое можно получить из руд данного типа (рис. 3); для предварительного выбора технологии обогащения необходим анализ данных по минеральному составу руд.

Сопутствующие минералы в составе апатитосодержащих руд оказывают влияние на выбор схемы обогащения и реагентного режима флотации.

Наибольшую технологическую трудность представляет собой флотационное разделение минералов, содержащих в кристаллической решетке ионы щелочноземельных металлов, проявляющих близкие свойства по отношению к анионоактивному собирателю – кальцита и доломита (карбонатные тип руды). При невысоком содержании карбонатных минералов (руды Ковдорского месторождения, содержание карбонатов в питании апатитовой флотации не превышает 30%) проблема получения высококачественного апатитового концентрата решается путем увеличения числа перемешиваний.

При значительном исходном содержании карбонатов (apatитовые карбонатиты Тикшеозерского месторождения – до 50-90% карбонатов) для эффективной флотации апатита необходимо применения сильнодействующего собирателя и селективного депрессора. Отделение апатита от карбонатов осложняется еще и тем, что последние легко переизмельчаются. Таким образом, снижение крупности исходного материала также нарушает селективность разделения апатита и кальцита, и эффективность разделения апатита и кальцита может быть повышена на основе применения нетрадиционных технических решений.

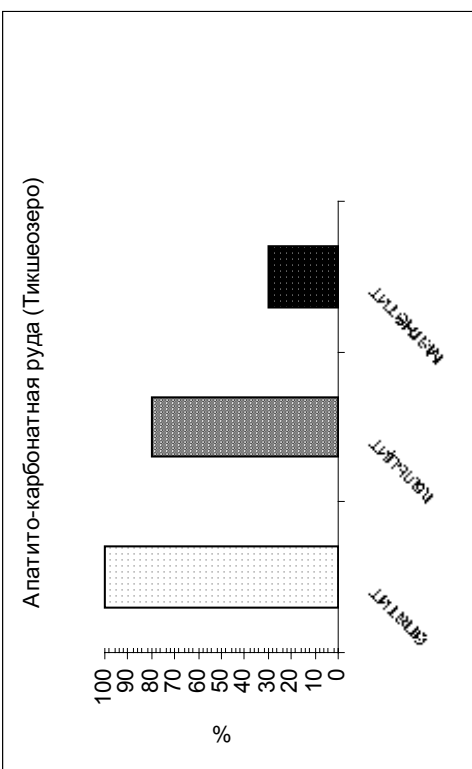
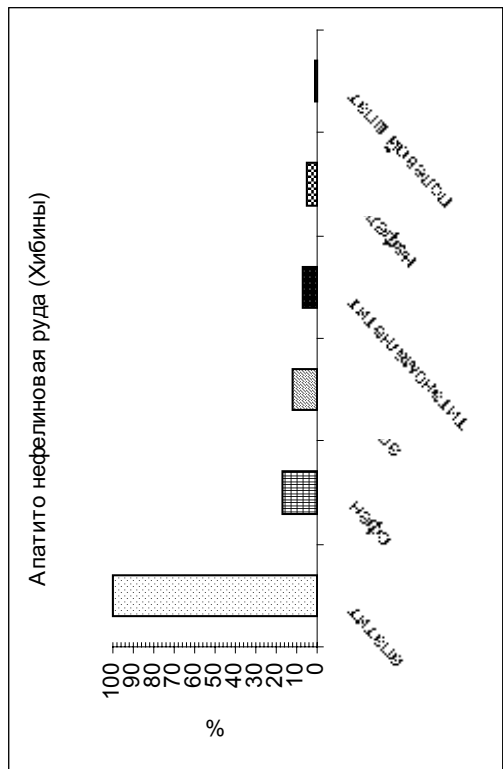
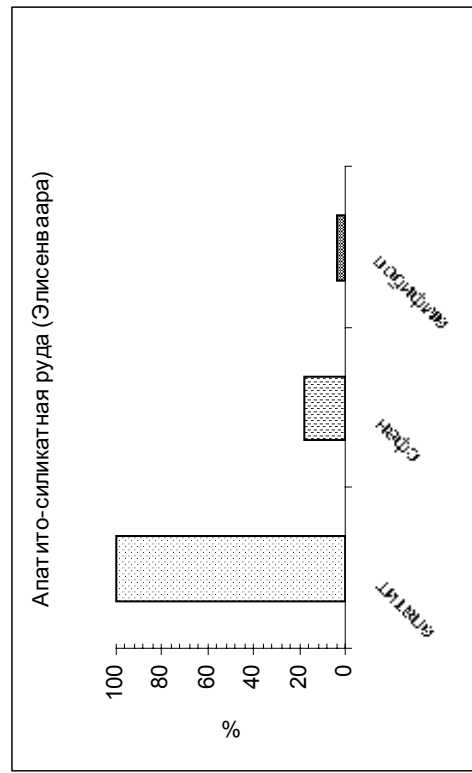
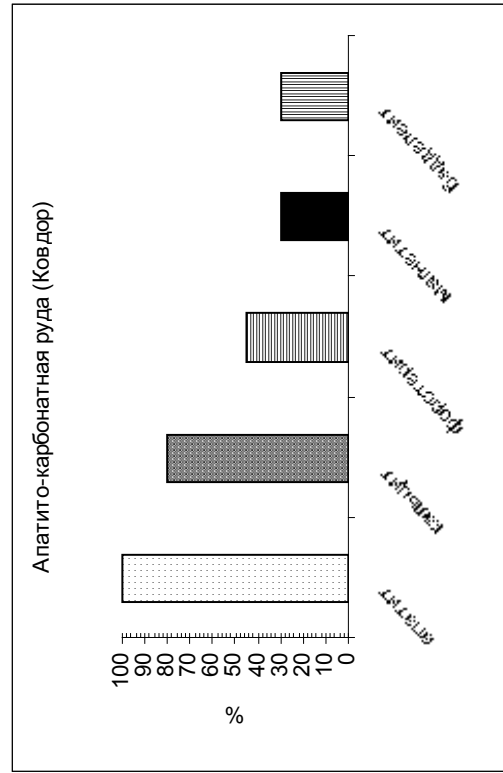


Рис. 2. Контрастность типов руд по флоттируемости минералов жирнокислотным собирателем

Руда Тикшеозерского месторождения содержит магнетит (до 4 вес%), поэтому перед флотацией апатита необходимо проводить магнитную сепарацию независимо от их исходного содержания. Магнетит проявляет слабые флотационные свойства по отношению к карбоксильному собирателю, и при флотации будут частично переходить в апатитовый концентрат.

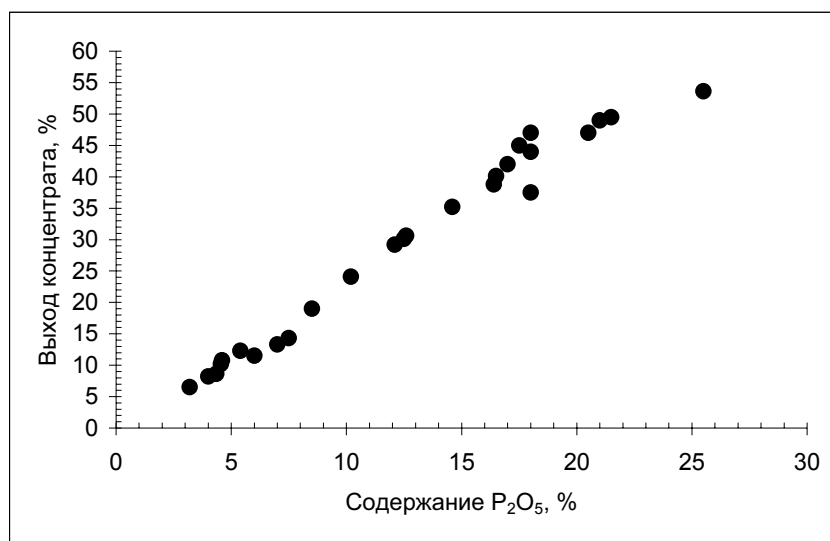


Рис. 3. Зависимость выхода апатитового концентрата от содержания P₂O₅ в руде

Текстурно-структурные особенности

При изучении текстурно-структурных особенностей апатитовых руд с точки зрения флотации важны следующие факторы – формы выделения апатита, степень раскрытия сростков апатита и сопутствующих минералов, наличие микровключений в зернах апатита и гранулометрический состав.

Формы выделения апатита в различных типах руд весьма разнообразны: от отдельных кристаллов призматического и игольчатого облика до поликристаллических округлозернистых, зернистых (сахаровидных) кристаллов. Размеры кристаллов меняются в широких пределах – от 0,005мм до 5-7мм. Наиболее высокую флотационную активность проявляют сахаровидные зерна апатита (Бобрышев, 198).

С точки зрения флотации наиболее благоприятными являются неоднородные текстуры, когда контрастность руды проявляется уже на стадии мелкого дробления, а при измельчении сростки раскрыты практически полностью. Изучение контрастности апатитовых руд, оцениваемой по показателю фазового раскрытия Ф, указывает на прямую связь этого показателя с содержанием апатита в руде: чем богаче руда, тем выше ее контрастность (рис. 4). Для более бедной руды, характеризующейся тонкой вкрапленностью апатита, требуется более тонкое измельчение.

В то же время, эксперименты показывают, что эффективно флотируется руда крупностью $-0,2+0,1$ мм. Более крупные и более мелкие фракции флотируются с низким извлечением (рис. 5). Пределы измельчения устанавливаются в зависимости от вкрапленности минералов, но ограничиваются крупностью 0,071мм. Теоретически возможно подобрать режим измельчения, при котором содержание крупных классов и шламов будет минимально, но при этом необходимо учитывать гранулометрическую границу раскрытия сростков, индивидуальную для каждого данного типа руды.

Поскольку содержание фракции $-0,071$ мм при флотации должно быть ограничено, апатиты с микровключениями вообще не могут быть раскрыты полностью.

Одновременно оценено влияние на технологические показатели флотации апатита присутствие тонких шламов. Показано, что проведение флотационного обогащения апатита на небесшламленном питании приводит к снижению технологических показателей. В этом случае кондиционный апатитовый концентрат (36 и более% P₂O₅) может быть получен только при введении дополнительных перечистных операций.

Выводы

В результате технолого-минералогического изучения апатитсодержащих руд различного генезиса обосновано, что основное влияние на флотационные свойства апатитсодержащих руд оказывают три группы факторов: 1) минеральный состав (парагенезис минералов, определяющий принадлежность руды в тому или иному технологическому типу и соотношение содержания основных рудообразующих минералов), 2) текстурно-структурные особенности (формы выделения апатита, степень раскрытия сростков апатита и сопутствующих минералов, наличие микровключений в зернах апатита и гранулометрический состав), 3) состав и

свойства рудообразующего апатита (изоморфные примеси в катионной группе, дефектность кристаллической структуры, оцениваемая по количеству парамагнитных центров F[•]-O-F[•]). Совокупность этих факторов определяет конечные показатели флотации – качество концентрата и извлечение пятиоксида фосфора.

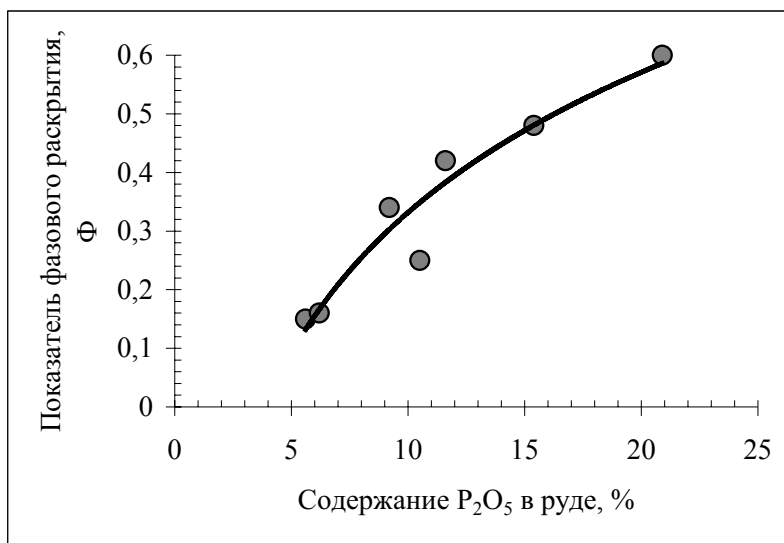


Рис. 4. Показатель фазового раскрытия в зависимости от крупности

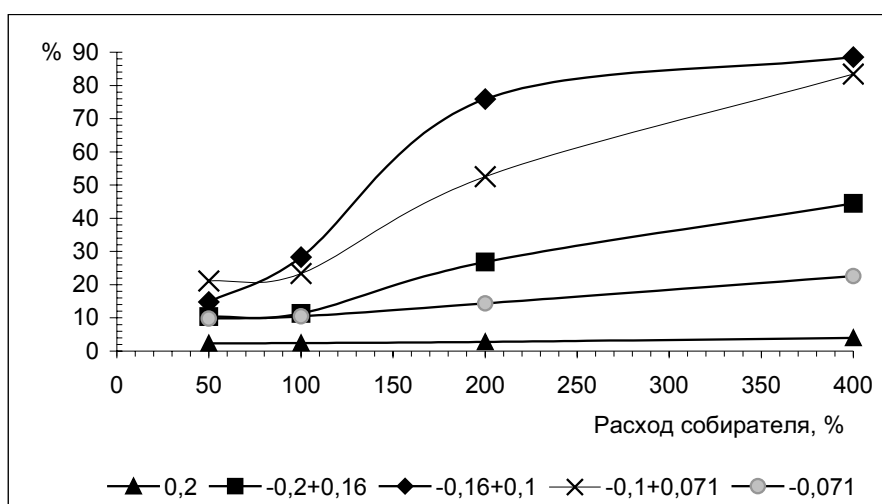


Рис. 5. Флотуемость апатитовой руды в зависимости от крупности

Неоднородность состава и технологических свойств апатитосодержащих руд вызывает необходимость учета всей совокупности факторов при геолого-технологическом картировании, прогнозной оценке обогатимости и решении практических задач, связанных с их обогащением.

Работа выполнена при поддержке РФФИ – Север (грант 05-05-97524).

ЛИТЕРАТУРА

- Белов Н.В. Об изоморфных замещениях в группе апатита. – Докл.АН, 22, №2, 1939.
 Бобрышев Г.И. Геолого-технологические основы эффективной эксплуатации апатит-нефелновых руд месторождений Хибин. – Автореферат дисс. ... канд.геол.-минер. Наук. – Л., 1982. – 23с.
 Голованов Г.А. Флотация Кольских апатитосодержащих руд. М, Химия, 1976. – 216с.
 Дудкин О.Б., Геохимия и закономерности концентрации фосфора в щелочных массивах Кольского полуострова. Л., Наука, 1977.
 Каменева Е.Е. Флотационная минералогия апатита / Основы минералургии. Теория и практика разделения минералов, – М., наука, 1983. – С.245-249.
 Минерагения и прогноз месторождений апатита. – сост. Р.М.Файзуллин. – М.: Недра, 1991. – 256с.
 Скамницкая Л.С., Каменева Е.Е. Изучение газовой-жидких включений в минералах с позиций технологической минералогии / Обогащение руд. – №2, 2005. – С.31-36.