

УДК 622.765.061; 544.77.032.1

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ
НИЗКООКСИЭТИЛИРОВАННЫХ АЛКИЛФЕНОЛОВ
КАК РЕГУЛЯТОРОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ФЛОТАЦИИ НЕСУЛЬФИДНЫХ РУД**

В. А. Иванова, Г. В. Митрофанова, Т. Н. Перункова

*Горный институт КНЦ РАН, E-mail: ivanovava@goi.kolasc.net.ru,
ул. Ферсмана, 24, 184209, г. Апатиты, Россия*

Приведены результаты исследований по повышению эффективности применения при флотационном обогащении руд в качестве регуляторов труднорастворимых низкооксиэтилированных изононилфенолов. Разработаны способы повышения их растворимости, основанные на использовании в качестве солюбилизатора-эмульгатора щелочных солей непердельных карбоновых кислот. Показано, что их добавка к этоксилатам изононилфенола позволяет получать при более низких температурах устойчивые водные мицеллярные растворы или эмульсии, применение которых обеспечивает повышение стабильности технологического процесса и эффективности их действия как реагентов-регуляторов при селективной флотации фосфорсодержащих руд жирнокислотным собирателем. Эффективность разработанных способов подтверждена внедрением одного из них, позволившем повысить технологические показатели обогащения руды, уменьшить трудо- и энергоемкость, время приготовления растворов и получить значительный экономический эффект.

Флотационные реагенты, фосфорсодержащие руды, регуляторы селективной флотации, этоксилаты изононилфенола, растворимость, солюбилизация, эмульгирование, устойчивость растворов

DOI: 10.15372/FTPRPI20180313

Неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ) в виде оксиэтилированных (или этоксилатов) изононилфенолов находят все более широкое применение при флотации нессульфидных руд, таких как апатит- и флюоритсодержащих, а также аналогичного техногенного сырья. Оптимальный состав этоксилатов, используемых в качестве регуляторов селективной флотации жирнокислотным собирателем, соответствует содержанию в них 6–12 этоксильных групп [1–8].

Положительная роль указанного состава этоксилатов, характеризующихся хорошей эмульгируемостью в воде или образованием устойчивых мицеллярных растворов, сводится к повышению дисперсности кальциевых мыл жирнокислотного собирателя, газовой фазы флотационной пульпы, модификации пены и усилению контрастности свойств разделяемых минералов, что приводит к повышению селективности процесса флотации, снижению расхода собирателя и обеспечивает получение более высоких технико-экономических показателей обогащения.

Практика флотации в условиях водооборота сложных по вещественному составу руд, какими являются апатит-карбонат-силикатные, апатит-штаффелитовые разновидности, на апатит-бадделеитовой обогатительной фабрике (АБОФ) АО “Ковдорский ГОК” (Мурманская область) показала, что при использовании собирателя в виде жирных кислот таллового масла бо-

лее эффективно применение в качестве регулятора смеси (1 : 1) этоксилатов изононилфенола с усредненным числом этоксильных групп 10 (Неонол АФ 9-10) и 2 (Берол 259 или М 246 фирмы AkzoNobel, Швеция) [3, 9].

Низкооксиэтилированные изононилфенолы с усредненным числом этоксильных групп 2–4 не растворимы в воде и в смеси (1 : 1) с Неонол АФ 9-10 в обычных температурных условиях не образуют устойчивых эмульсий. Их применение в натуральном виде затруднено ввиду высокой вязкости продуктов. Промышленный способ приготовления 1.5 % эмульсии смеси Неонол АФ 9-10 (Н 9-10) и Берол 259 (Н 9-2) предусматривал необходимость поддержания температуры 75–80 °С, что обуславливало значительные временные, энерго- и трудозатраты. Однако и эти условия не обеспечивали необходимую устойчивость эмульсии, что негативно отражалось на стабильности процесса селективной апатитовой флотации [3].

Используемый способ приготовления противоречил и свойствам одного из компонентов смеси — Н 9-10, характеризующегося температурой помутнения 67 °С, и нагрев выше этой температуры приводил к дегидратации его молекул и снижению растворимости. Кроме того, жестко установленное массовое соотношение компонентов смеси (1 : 1) не является оптимальным для различных типов руд и ограничивает проявление каждым из них специфических флотационных свойств.

Цель настоящей работы — разработка способа повышения растворимости и получение устойчивых мицеллярных растворов низкооксиэтилированных изононилфенолов в качестве регуляторов селективной флотации апатитсодержащих руд.

В коллоидной химии известен способ повышения растворимости труднорастворимых в воде органических соединений, основанный на явлении солюбилизации и широко используемый в различных отраслях промышленности. При этом эффективность процесса зависит как от природы солюбилизатора ПАВ, так и от структуры и состава растворяемого вещества. Из опыта применения смеси Неонолов с массовым соотношением 1 : 1 следует, что Н 9-10, мицеллярнорастворимый в воде компонент, по отношению к этоксилату изононилфенола с двумя этоксильными группами (Н 9-2) является недостаточно эффективным солюбилизатором-эмульгатором. Хотя известно, что по отношению к другим веществам, например вторичным алкилсульфатам [10], углеводородам [11, 12], Н 9-10 проявляет эффективные эмульгирующие свойства.

Изучена устойчивость образующихся эмульсий смеси Н 9-10 и Н 9-2 при различных мольных соотношениях. Методика исследования заключалась в следующем. Готовили эмульсию объемом 550 мл с концентрацией 1–2 мас. %. Для этого в стакан емкостью 1 000 мл помещали соответствующее количество Н 9-10 и Н 9-2, добавляли 250 мл дистиллированной воды с заданной температурой. Раствор интенсивно перемешивали в течение 20 мин, после чего доливали оставшееся количество воды и продолжали перемешивание еще 15 мин с поддержанием заданной температуры. Готовый раствор тут же разливали по 100 мл в одинаковые стаканчики и выдерживали в статических условиях при заданной температуре от 0.25 до 5 ч. По истечении заданного времени с середины объема раствора отбирали 10 мл, раствор выпаривали, осадок высушивали при температуре 100–105 °С до постоянного веса. По весу осадка рассчитывали процентную суммарную концентрацию Н 9-10 и Н 9-2.

На рис. 1 представлены данные по устойчивости 1.0–1.5 % эмульсий смеси Н 9-10 и Н 9-2, приготовленных при мольных соотношениях от 1 : 0.45 до 1 : 2.12 и температуре 40 °С. Из полученных данных следует, что устойчивые эмульсии образуются при мольных соотношениях Н 9-10 и Н 9-2, не превышающих 1 : 1.32 или 1 : 0.6 по массе. Увеличение мольной доли Н 9-2 приводит к резкому снижению стабильности эмульсии вплоть до разделения фаз. При этом, исходя из значений остаточных концентраций водной фазы (0.1–0.35 %), в органическую фазу наряду с Н 9-2 переходит в значительной мере и Н 9-10.

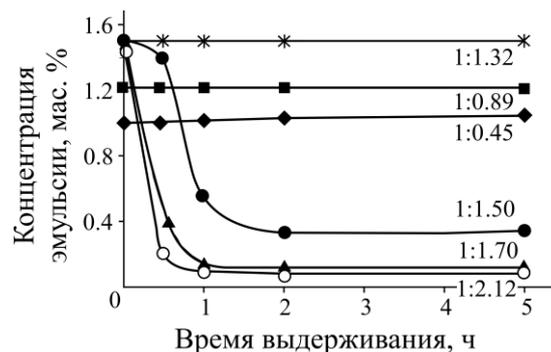


Рис. 1. Устойчивость 1.0–1.5 % эмульсий смеси Н 9-10/Н 9-2 при различных мольных соотношениях компонентов в статических условиях при температуре 20°C

Таким образом, причиной неустойчивости эмульсий Н 9-10/Н 9-2 при их мольном соотношении, большем чем 1 : 1.32, является то, что, несмотря на принадлежность этих компонентов к одному классу химических соединений, Н 9-10, растворимое в воде вещество с высокой способностью к мицеллообразованию ($K_{CM} = 1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), является слабым солюбилизатором-эмульгатором по отношению к Н 9-2: на 1 моль Н 9-10 приходится 1.32 моля Н 9-2.

Аналогичные закономерности получены и для 2 % эмульсий.

Известно [13], что к мицеллообразующим ПАВ, способными быть эффективными солюбилизаторами малорастворимых органических соединений, относятся щелочные соли жирных кислот с длиной цепи $C_{12}-C_{20}$, алкилсульфаты, алкилсульфонаты. Так, высокую солюбилизующую способность по отношению к углеводородам проявляют мыла предельных жирных кислот [14], а по отношению к различным по составу пенообразователям (Т-66, кубовые остатки производств бутилового спирта и спиртов C_7-C_9) — алкил($C_{10}-C_{16}$)сульфаты и алкил($C_{12}-C_{14}$)сульфонолы [15]. Наиболее легко солюбилизуются органические соединения, содержащие полярную группу, например алифатические спирты в водных дисперсиях олеата натрия [16]. Наличие в их молекулах полярной и неполярной частей приводит к тому, что солюбилизруемые молекулы могут включаться в структуру мицеллы с ориентацией, аналогичной молекулам мицеллообразующих ПАВ, и образованием мицелл смешанного состава. К таковым следует отнести исследуемые низкооксиэтилированные изононилфенолы.

Не менее важна стабилизирующая роль солюбилизатора типа щелочных солей жирных кислот в процессе эмульгирования труднорастворимых органических соединений, которая сводится к понижению поверхностного натяжения на границе раздела дисперсной фазы и дисперсионной среды и к образованию защитных адсорбционных покрытий, препятствующих коалесценции капель эмульсии [16].

Изучена возможность увеличения растворимости низкооксиэтилированных изононилфенолов на примере Н 9-2 и Н 9-4 с применением в качестве солюбилизатора-эмульгатора натриевого мыла жирных кислот таллового масла (далее ЖКТМ), представляющих собой смесь натриевых солей непредельных олеиновой, линолевой, линоленовой и предельных состава $C_{15}-C_{17}$ (10–12%) кислот. ЖКТМ широко используются в качестве собирателя при флотации фосфатных руд. Их применение в качестве солюбилизатора-эмульгатора по отношению к труднорастворимым этоксилатам изононилфенола неизвестно, однако это может иметь практическое значение, поскольку позволяет при флотации фосфатных руд не расширять ассортимент используемых реагентов.

В таблице приведены результаты по устойчивости растворов смеси Н 9-2 и ЖКТМ, приготовленных при температуре 40 °С при различных мольных соотношениях.

Устойчивость растворов смеси Н 9-2 и ЖКТМ при различных мольных соотношениях

Исходная концентрация смеси, мас. %			Мольное соотношение Н 9-2 / ЖКТМ	Концентрация (мас. %) раствора после выдерживания в течение, ч					Характеристика раствора
Н 9-2 + ЖКТМ	в том числе			0.5	1	2	3	5	
	Н 9-2	ЖКТМ							
1.0	2.0	3.0	0.5 : 1	2.96	2.96	2.89	2.85	2.86	Устойчивые мицеллярные растворы
	1.0	2.0	1 : 1	1.91	1.94	1.94	1.95	1.97	
	0.5	1.5	2 : 1	1.43	1.47	1.49	1.53	1.60	
	0.2	1.2	5 : 1	1.14	1.14	1.16	1.14	1.12	
	0.1	1.1	10 : 1	1.08	1.06	1.08	1.05	1.05	Устойчивые мицеллярные эмульсии
	0.05	1.05	20 : 1	0.93	0.92	0.89	0.87	0.97	
	0.024	1.02	41 : 1	0.91	0.89	0.85	0.85	0.84	

Из представленных данных следует, что добавки к Н 9-2 жирных кислот таллового масла в количестве 2.5 – 10.0 % обеспечивают образование устойчивых мицеллярных эмульсий, более 10 % — получаются устойчивые мицеллярные растворы. Выявлено, что мыло ЖКТМ по отношению к Н 9-2 проявляет достаточно высокие солюбилизующие и эмульгирующие способности: 1 моль мыла ЖКТМ способен растворить до 5 молей и заэмульгировать до 40 молей Н 9-2.

По отношению к Неол АФ 9-4 (Н 9-4), который в воде также не растворяется и не эмульгируется, использование мыла ЖКТМ оказывает аналогичное действие: его добавки в количестве 2.0 – 5.0 мас. % обеспечивают образование при 40 °С стабильных 1.25 – 1.5 % эмульсий Н 9-4 (рис. 2). При этом эмульгирующая способность жирных кислот таллового масла по отношению к Н 9-4 выше: на 1 моль приходится 76 молей Н 9-4. Для приготовления более концентрированной эмульсии (2.6 мас. %) требуется добавка 3.5 – 4.0 мас. % ЖКТМ. Температура приготовления эмульсий 40 °С.

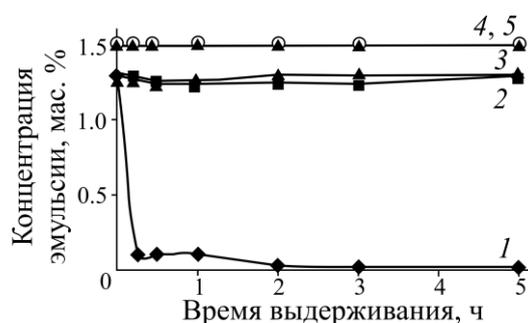


Рис. 2. Устойчивость эмульсий Н 9-4 в статических условиях при температуре 20°С: 1 — 1.25 % эмульсия без добавления ЖКТМ; 2, 3 — 1.25 % эмульсия с добавлением соответственно 1 и 2 мас. % ЖКТМ; 4, 5 — 1.5 % эмульсия с добавлением 1 и 2 мас. % ЖКТМ

На основе полученных результатов исследована возможность усовершенствования способа приготовления раствора фабричного регулятора — смеси Н 9-10 и Н 9-2 при массовом соотношении 1 : 1 за счет добавок ЖКТМ. Готовили при 40°С 1.5 – 2.0 % эмульсии с добавками ЖКТМ в количестве от 0.08 до 6.6 мас. % от загрузки смеси этоксилов и испытывали их на устойчивость по описанной методике. Для сравнения аналогичные измерения выполнены с 1.5 % эмульсией, полученной по способу приготовления в фабричных условиях при температуре 75 – 80°С.

Представленные на рис. 3 результаты показывают, что по сравнению с фабричным способом (кривая 1) добавление ЖКТМ приводит к резкому повышению устойчивости эмульсий и при добавках 0.33–0.66 мас. % обеспечивает получение при температуре 40 °С эмульсий, сохраняющих устойчивость в течение 5 ч и более. Устойчивость сохраняется и при снижении температуры эмульсии до 10 °С. Данный способ исключает необходимость использования высокой температуры, позволяет сократить в ~ 2 раза время приготовления промышленных объемов раствора реагента.

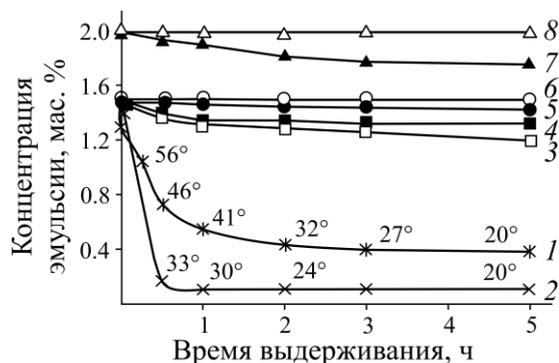


Рис. 3. Устойчивость 1.5–2.0 % растворов смеси (1 : 1) Н 9-10 / Н 9-2 в статических условиях при температуре 20°С: 1, 2 — при температуре приготовления соответственно 75 и 40°С без добавок ЖКТМ; 3–8 — при температуре приготовления 40°С и добавках ЖКТМ соответственно (мас. %): 0.08, 0.16, 0.33, 0.66, 0.25, 0.5

Таким образом, определены различные способы приготовления и применения труднорастворимых низкооксиэтилированных изононилфенолов с усредненным содержанием этоксильных групп от 2 до 6, использование которых зависит от функций этих соединений во флотационном процессе.

Способ 1 предусматривает получение при ~ 40°С 1.0–1.5 % эмульсий этоксилатов изононилфенола с усредненным числом этоксильных групп от 2 до 6 с добавкой 2.5–10.0 мас. % мыла ЖКТМ и самостоятельное их применение.

Способ 2 включает растворение при ~ 40°С и применение труднорастворимых этоксилатов изононилфенола в 1–2 %-м растворе мыла ЖКТМ при соотношениях (мас. %) от 10/90 до 40/60, что определяется показателями флотации.

Способ 3 предполагает использование низкооксиэтилированных изононилфенолов в смеси с этоксилатами большей степени оксиэтилирования при соотношении от 1 : 1 до 4 : 1 и добавками от 1 до 5 мас. % мыла ЖКТМ.

Разработанные способы апробированы в сравнении с фабричным в лабораторных, опытно-промышленных и промышленных условиях при флотации апатита из сложных по минеральному составу апатит-карбонат-силикатных и апатит-штаффелитовых руд Ковдорского месторождения. Внедрение одного из них (способ 3) на АБОФ АО “Ковдорский ГОК” взамен существовавшего позволило стабилизировать процесс флотации и повысить извлечение апатита в концентрат на ~ 2.0 %, уменьшить трудозатраты и энергоемкость при приготовлении растворов, создать более комфортные условия труда в реагентном отделении и получить значительный экономический эффект. Разработанный способ приготовления успешно показал себя при переходе на более высокую концентрацию раствора регулятора — 2.5 %, что позволило обеспечить потребности производства.

ВЫВОДЫ

Натриевые соли жирных кислот таллового масла (Na-ЖКТМ), представляющие собой смесь непредельных олеиновой, линолевой, линоленовой и предельных состава C₁₅–C₁₇ кислот, являются эффективными солибилizаторами и эмульгаторами труднорастворимых в водной среде низкооксиэтилированных изононилфенолов.

Разработаны с использованием Na–ЖКТМ способы приготовления устойчивых водных мицеллярных растворов или эмульсий этоксилатов изононилфенола с числом этоксильных групп от 2 до 6 и их смесей с более высокооксиэтилированными изононилфенолами, применение которых обеспечивает повышение стабильности технологического процесса и эффективности их действия как реагентов-регуляторов селективной флотации несulfидных руд при использовании жирнокислотного собирателя.

Преимущество данных способов заключается в возможности снижения температуры с 75–80 до ~40 °С и сокращения при этом трудо- и энергоемкости и времени приготовления растворов.

Предлагаемые способы применения труднорастворимых этоксилатов изононилфенола могут быть использованы в различных отраслях промышленности и распространены на аналогичные по свойствам этоксилаты других алкилфенолов и органических соединений (спирты, амины и другие).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2207915 С2 РФ. Способ флотации апатитовых руд в условиях водооборота / А. В. Григорьев, Ю. Е. Брыляков, В. А. Иванова, А. Ш. Гершенкоп, Г. А. Шлыкова // Оpubл. в БИ. — 2003. — № 19. — С. 8.
2. 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 // Горн. журн. — 2002. — № 11–12. — С. 62–64.
3. Иванова В. А., Митрофанова Г. В. Повышение эффективности флотации апатитсодержащих руд и техногенного сырья // Проблемы и тенденции рационального и безопасного освоения георесурсов: сб. докл. Всерос. науч.-техн. конф., посвященной 50-летию Горного института КНЦ РАН. — Апатиты; СПб.: ООО “Реноме”, 2011. — С. 546–551.
4. Иванова В. А., Митрофанова Г. В. Действие оксиэтилированных алкилфенолов при разделении кальцийсодержащих минералов // Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья: материалы Междунар. совещ. “Плаксинские чтения – 2013”. — Томск: ТПУ, 2013. — С. 473–476.
5. Курков А. В., Пастухова И. В. Новые подходы выбора флотационных реагентов для обогащения комплексных руд сложного состава // Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья: материалы Междунар. совещ. “Плаксинские чтения – 2011”, Верхняя Пышма, 19–24 сентября 2011. — Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2011. — С. 33–36.
6. Киенко Л. А., Саматова Л. А. Повышение эффективности действия карбоксильных собирателей для флотации тонковкрапленных карбонатно-флюоритовых руд // Новые технологии обогащения и комплексной переработки труднообогатимого природного и техногенного минерального сырья: материалы Междунар. совещ. “Плаксинские чтения – 2011”, Верхняя Пышма, 19–24 сентября 2011. — Екатеринбург: Форт Диалог-Исеть, 2011. — С. 239–242.

7. Бармин И. С., Белобородов В. И., Сединин Д. Ф. Повышение эффективности флотации апатита с применением оксиэтилированных моноалкилфенолов // ГИАБ. — 2011. — № 4. — С. 229–231.
8. Бармин И. С. Повышение эффективности флотации апатита из техногенного месторождения складированных хвостов // VIII Конгресс обогатителей стран СНГ: сб. материалов. — Т. 2. — М.: МИСиС, 2011. — С. 338–341.
9. Пат. RU 2342199 С1. Способ обогащения апатитсодержащих руд / И. В. Мелик-Гайказов, В. Ф. Попович, И. С. Бармин, В. И. Белобородов, И. Б. Захарова, Н. М. Филимонова, Г. П. Андронов // Оpubл. в БИ. — 2008. — № 36. — С. 7.
10. Пат. RU 2127301 С1. Вторичные (2,3-алкил)сульфатные поверхностно-активные вещества в смешанных поверхностно-активных частицах / М. Б. Прентисс (US), М. С. Вильям (US) // Оpubл. в БИ. — 1999. — № 7. — С. 451.
11. Пат. RU 2119048 С1. Способ обработки неоднородного нефтяного пласта / Ю. Л. Вердеревский, С. Н. Головкин, Ю. Н. Арефьев, Л. А. Шешукова, Р. Х. Муслимов, Н. Х. Борисова // Оpubл. в БИ. — 1998. — № 26. — С. 224.
12. Пат. RU 2220279 С2. Инвертная кислотная микроэмульсия для обработки нефтегазового пласта / В. Б. Заволжский, В. А. Котельников // Оpubл. в БИ. — 2001. — № 36. — С. 520.
13. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. — М.: МГУ, 1982. — 348 с.
14. Демченко П. А., Думанский А. В. Влияние строения углеводов на солюбилизацию их в растворах натриевых мыл предельных жирных кислот // ДАН СССР. — 1960. — Т. 134. — № 2. — С. 374–375.
15. Тюрникова В. И., Колчманова А. Е., Богомолов В. М., Наумов М. Е., Рабилизиров М. Н. Влияние ПАВ на эмульгирование пенообразователей // Переработка минерального сырья. — М.: Наука, 1976. — С. 117–122.
16. Маркина З. Н., Гракова Т. С. Солюбилизация олеофильных алифатических спиртов в водных дисперсиях мицеллообразующих ПАВ // Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ. — Ташкент: ФАН Узб. ССР, 1977. — С. 173–187.

Поступила в редакцию 7/III 2018