

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(НИТУ «МИСиС»)

На правах рукописи

ЛЫГАЧ АРТЕМ ВИКТОРОВИЧ

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОГО ОБОГАЩЕНИЯ
ЖЕЛВАКОВЫХ ФОСФОРИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАГЕНТОВ
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ

Специальность 25.00.13 - «Обогащение полезных ископаемых»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель - Игнаткина Владислава Анатольевна,
доктор технических наук, доцент, профессор кафедры "Обогащение и переработка
полезных ископаемых и техногенного сырья" НИТУ «МИСиС»

Москва – 2019

Оглавление

Введение	5
ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ ЖЕЛВАКОВЫХ РУД	13
1.1. Практика обогащения желваковых фосфоритов	13
1.2. Обзор научно-исследовательских работ по глубокому обогащению желваковых фосфоритов	34
1.3. Флотационное обогащение фосфорсодержащих руд	40
Выводы к главе 1	48
ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ПРОБ МЫТОЙ ФРАКЦИИ ФОСФОРИТНОЙ РУДЫ ЕГОРЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ИХ ИЗМЕЛЬЧЕНИЮ	50
2.1. Методики физико-химических и технологических исследований вещественного состава и обогатимости проб фосфоритной руды Егорьевского месторождения и флотационных свойств основных ее минералов	50
2.2. Разделка и подготовка проб концентратной фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения для минералого-технологических исследований	53
2.3. Выявление оптимальных параметров измельчения первичного мытого концентрата, обеспечивающих максимально возможное раскрытие сростков фосфорита с другими минералами	60
Выводы к главе 2.	65
ГЛАВА 3. ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ЖЕЛВАКОВЫХ ФОСФОРИТОВ ЕГОРЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	67
3.1. Геолого-минералогическая характеристика фосфоритных руд Егорьевского месторождения	67

3.2. Изучение вещественного состава проб мытой фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения	77
Выводы к главе 3	101
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЛОТАЦИОННОГО ФОСФОРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА, ПРИГОДНОГО ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НА КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ ИЗ ПРОБ ПЕРВИЧНЫХ МЫТЫХ КОНЦЕНТРАТОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ПРИ ПРОМЫВКЕ И МОКРОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ИСХОДНОЙ ФОСРУДЫ ЕГОРЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	105
4.1. Обоснование и выбор флотационного метода дообогащения первичного мытого фосконцентрата, как наиболее перспективного для желваковой руды Егорьевского месторождения	105
4.2. Изучение флотационных свойств основных минералов, содержащихся в Егорьевских желваковых фосфоритах. Теоретические предпосылки флотации фосфата из тонкоизмельченных полидисперсных пульп с повышенным содержанием тонких шламов и повышенной жесткостью их жидкой фазы	115
4.3. Изучение взаимосвязи между реагентами - дефлокулянтами, агрегативной устойчивостью коллоидно-дисперсных систем, электрокинетическими свойствами поверхности минералов и процессом флотации фосфатов из тонкодисперсных полиминеральных суспензий.	131
Выводы к главе 4	161
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОГО ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТНОЙ РУДЫ ЕГОРЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕЙ ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА, ПРИГОДНОГО ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ, ФОСФОРИТНОЙ МУКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ БОЛЕЕ 19% P_2O_5 , ГЛАУКОНИТОВОГО	164

КОНЦЕНТРАТА, СОДЕРЖАЩЕГО 5-6% K_2O , ФОСФОР-КАЛИЙНОГО УДОБРЕНИЯ С СУММОЙ ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ БОЛЕЕ 13% И КВАРЦСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОДУКЦИИ

5.1. Исследования и разработка условий флотации фосфата из проб первичного фосконцентрата, полученных после промывки и классификации руды желваковых фосфоритов Егорьевского Месторождения. Разработка эффективной рецептуры реагентов и технологической схемы дообогащения мытого фосконцентрата	164
5.2. Разработка рациональной технологии дообогащения мытой фракции руды желваковых фосфоритов Егорьевского месторождения	177
5.3. Разработка технологии комплексного обогащения желваковых фосфоритов с получением высококачественного фосфоритного концентрата, стандартной фосмуки, глауконитового концентрата, фосфор- калийного удобрения и кварцевого песка	185
Выводы к главе 5	193
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	196
ЛИТЕРАТУРА	199
ПРИЛОЖЕНИЯ	213

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследований

Одним из основных направлений экономического и социального развития народного хозяйства России является рост производства фосфорсодержащих минеральных удобрений, т.к. от этого в значительной мере зависит продовольственная безопасность нашей страны. Для решения этой задачи необходимо создание соответствующей сырьевой базы для производства фосфорсодержащих удобрений за счет разработки эффективной технологии обогащения труднообогатимых, бедных фосфором руд с получением из них концентратов, пригодных для химической переработки. Химическая промышленность предъявляет высокие требования к качеству перерабатываемого фосфорсодержащего сырья не только по полезному компоненту, но и по вредным примесям, таким как оксиды железа и алюминия, карбонаты и др. В связи с этим при освоении бедных фосфором месторождений фосфоритных руд необходимо создание таких технологий их обогащения, которые учитывали бы все требования производства минеральных удобрений к фосфорсодержащему сырью в процессе его переработки на кондиционную фосфорную кислоту и водорастворимые концентрированные минеральные удобрения. В этом аспекте перед технологами обогатителями ставится задача разработать эффективную технологию обогащения руд месторождений желваковых фосфоритов, обеспечивающей получение из них не только 19% по P_2O_5 фосмуки, но и концентратов с содержанием P_2O_5 свыше 28%, т.е. пригодных для химической переработки на концентрированные минеральные удобрения. Учитывая, что запасы таких руд в нашей стране значительные, то решение проблемы их освоения для производства концентрированных минеральных удобрений приобретает большое значение. Поэтому создание технологии глубокого обогащения желваковых фосфоритов с получением из них высококачественных фосфоритных концентратов является весьма актуальной задачей, а для одного из крупнейших, т.е. Егорьевского месторождения желваковых фосфоритов, и первоочередной.

Цели и задачи

Разработать на основании изучения вещественного состава фосфорсодержащих желваковых руд, реагентного режима флотационного извлечения из них фосфата и закономерностей взаимодействия многофункционального реагента с поверхностью фосфата, глауконита и кварца; наиболее рациональную технологию комплексного обогащения таких руд с получением из них фосфатного концентрата, содержащего более 28% P_2O_5 и менее 3% Fe_2O_3 , а также товарных продуктов: фосфоритной муки, глауконитового и кварцсодержащего концентратов.

Для достижения цели были решены следующие научные задачи:

1. Выполнен анализ современного состояния проблемы переработки бедного фосфатного сырья на основе научных публикаций, патентных материалов, отчетов о НИР по результатам изучения комплексной обогатимости таких руд и разработке технологии их глубокого обогащения.
2. Изучен вещественный состав проб мытой фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения на основе результатов химического, гранулометрического, фазового и сросткового, минералогического анализов.
3. Выявлены причины трудной обогатимости тонкоизмельченных проб мытой фракции фосфоритовой руды Егорьевского месторождения и разработаны рекомендации по их устранению;
4. Изучены режимы измельчения различных по качеству проб мытой фосфоритной руды Егорьевского месторождения, обеспечивающие раскрытие сростков фосфата с другими сопутствующими ему минералами (глауконитом и кварцем), содержащимися в этих пробах;
5. Изучено влияние реагентного режима на флотацию мономинеральных фракций основных минералов, содержащихся в желваковых фосфоритах Егорьевского месторождения;

6. Установлен механизм действия многофункционального реагента «Фосфол-12Т», который обеспечивает контрастность технологических свойств фосфорита и породных минералов при флотации.
7. Разработана на основе выполненных технологических исследований рациональная технология флотационного обогащения мытой фракции фосфоритовой руды Егорьевского месторождения с получением высококачественного фосфоритового концентрата ($>28\% \text{ P}_2\text{O}_5$, при его извлечении $\sim 80\%$ от флотации) пригодного для химической переработки на концентрированные водорастворимые фосфорсодержащие удобрения;
8. Разработаны рекомендации к технологии комплексного глубокого обогащения желваковых фосфоритов с получением высококачественного фосконцентрата, содержащего более $28\% \text{ P}_2\text{O}_5$, фосфоритной муки, содержащей более $19\% \text{ P}_2\text{O}_5$, глауконитового концентрата, содержащего $5\text{-}6\% \text{ K}_2\text{O}$, фосфоркалийного удобрения с суммой питательных веществ более 14% и различной кварцсодержащей продукции.

Научная новизна работы

1. Установлен механизм действия многофункционального фосфорсодержащего реагента «Фосфол-12Т», который заключается в адсорбции реагента на активных центрах поверхности фосфата совместно с жирнокислотным собирателем, что обеспечивает его селективную флотацию. На алюмосиликатах и кварце адсорбция реагента «Фосфол-12Т» приводит к пептизации их шламовых частиц за счет электростатического эффекта. Установленные эффекты позволяют повысить контрастность флотационных свойств фосфата и породных минералов, содержащихся в тонковкрапленных желваковых фосфоритах.

2. Установлены параметры реагентного режима при флотации фосфата из тонкоизмельченной пульпы, обеспечивающие пептизацию в ней тонких шламов и селективную флотацию фосфата. Флотационная селекция последнего из полидисперсной пульпы происходит при концентрации дефлокулянта «Фосфол-12Т» от 300 до 375 г/т в зависимости от содержания в ней P_2O_5 .

Практическая значимость работы

1. Разработан новый реагентный режим селективной флотации фосфатов из тонкоизмельченной мытой фракции фосфоритной руды в присутствии тонких шламов и повышенной жесткости жидкой фазы флотационной пульпы, в основе которого положена с одной стороны пептизация шламов глауконита и кварца с помощью флотационного реагента многофункционального действия – «Фосфол-12Т», а с другой стороны повышение флотоактивности фосфата.
2. Выявлены оптимальные условия тонкого измельчения мытой фракции фосфоритной руды перед ее флотацией, обеспечивающей раскрытие сростков фосфата с породными минералами.
3. Разработана технология прямой селективной флотации фосфата из тонкоизмельченной мытой (концентратной) фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения с применением принципиально новой рецептуры флотационных реагентов с многофункциональными свойствами, обеспечивающих получение из труднообогатимого сырья высококачественного фосфоритового концентрата, содержащего более 28% P_2O_5 и менее 3% Fe_2O_3 , т.е. пригодного для химической переработки с получением из него концентрированных водорастворимых удобрений.

Методология и методы исследований

В работе для химического анализа использованы фотометрический, гравиметрический, титрометрический и ICP методы. Для полуколичественной оценки элементного состава, включая РЗМ, применялись ICP Elan-6100 (Perkin

Elmer, США) и оптико-электронный спектрометр Optima-4300 DV (Perkin Elmer, США).

Минералогический анализ выполнен с использованием: стереоскопического микроскопа Leica MZ12₅ (Германия), стереоскопического бинокулярного микроскопа МБС -10 (Россия), поляризационного микроскопа ПОЛАМ Л-311 (Россия), рентгеновского дифрактометра X`Pert PROMPD (Panalytical, Нидерланды) и на MLA 6100 Quanta 650 (Австралия).

ИК спектроскопия и МНПВО ИК спектроскопия выполнены на «Specord M-80» с программой «Soft spectra» для изучения поверхностных соединений. Измерения электрокинетического потенциала (ЭКП) поверхности минералов проведены на приборе «Malvern Zetasizer Nano».

При технологических исследованиях использовались методы ситового анализа классификации, флотации, седиментации, сгущения (осаждения). Методы ситового сегментационного анализа применялись для гранулометрического анализа. Флотационные исследования мономинералов выполнены на механической флотомашине с объемом камеры - 50 мл, а технологические флотационные исследования по флотации фосфата – на механической флотомашине с объемом камеры 1000 и 500 мл.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты изучения вещественного состава, которые позволили выявить причины трудной обогатимости мытых желваков.
2. Параметры режима измельчения проб мытых желваков, обеспечивающие наиболее полное раскрытие сростков.
3. Результаты флотационных исследований мономинеральных фракций.
4. Результаты исследований влияния расхода многофункционального реагента Фосфол-12Т на агрегативную устойчивость суспензии из тонкоизмельченной фракции руды желваковых фосфоритов и на электрокинетические свойства поверхности фосфата, глауконита и кварца, т.е. на величину дзета-потенциала их тонкодисперсных частиц.

5. Установленный механизм действия многофункционального реагента Фософл-12Т, обеспечивающий контрастность флотации фосфорита от глауконита и других породных минералов.

6. Разработанную на основе технологических исследований рациональную технологию флотационного обогащения мытой фракции фосфоритовой руды Егорьевского месторождения с получением высококачественного фосфоритового концентрата.

7. Рекомендации по комплексной технологии переработки фосфоритовой руды Егорьевского месторождения.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аппаратуры, аттестованных методик проведения исследований, значительным объемом экспериментальных данных, полученных с применением статистических методов обработки материалов, а также результатами укрупнено-лабораторных исследований.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на научных симпозиумах, «Неделе горняка» (МГГУ, МГИ НИТУ МИСиС 2014-2019 гг.), международной научно-практической конференции в НИУИФе (2015 г.), Конгрессе стран СНГ (2017, 2019 (?) г.) и «Плаксинские чтения» (2016-2018 гг.) и кафедре «Обогащения полезных ископаемых» МГИ НИТУ МИСиС (2018 г.).

Реализация исследований

Разработаны рекомендации для вовлечения в переработку фосфоритов Егорьевского месторождения. Разработанная технология обеспечивает получение фосконцентратов, пригодных для химической переработки.

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 8 работах, из них 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК.

1. Лыгач А.В., Игнаткина В.А., Лыгач В.Н. Новые технологии переработки фосфорсодержащих руд. Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2016. –С1. 345-358
2. Лыгач А.В., Игнаткина В.А., Лыгач В.Н. О состоянии и перспективах использования Егорьевских желваковых фосфоритов в Воскресенском муниципальном районе Московской области. Горный информационно-аналитический бюллетень. -2018. –2. 5-12
3. Лыгач А.В. Фосфориты центральных регионов России – важнейший потенциальный источник для производства простых и сложных минеральных удобрений. Горный информационно-аналитический бюллетень. -2018. –6. 29-37
4. Лыгач А.В., Игнаткина В.А. Изучение флотационных свойств основных минералов, содержащихся в желваковых фосфоритах Егорьевского месторождения. Горный информационно-аналитический бюллетень. -2018. –8. 163-175
5. Лыгач А.В. Технология получения фосфатных концентратов для химической переработки на сложные концентрированные удобрения и желваковых фосфоритов песчанистого типа (на примере Чилисайского месторождения). Недропользование XXI век. -2018 г. 70-77
6. Ладыгина Г.В., Лыгач А.В. Разработка технологии обогащения труднообогатимых желваковых фосфоритов. Материалы международной научно-практической конференции НИУИФ. М. 2015 г. – с. 123-127
7. Лыгач А.В., Игнаткина В.А., Лыгач В.Н. Флотационное обогащение бедных желваковых фосфоритовых руд. «Материалы международной конференции. «Ресурсосбережения и охрана окружающей среды при обогащении и переработки минерального сырья» (Сборник трудов конференции)». С. - П. 2016 г. 529-532
8. Лыгач А.В., Игнаткина В.А., Лыгач В.Н., Макавецкос А.Р. Исследование вещественного состава фосфоритов Егорьевского месторождения. М.: «Сборник материалов XI конгресса стран СНГ». 2017 г. 305-309

Личный вклад автора

Состоит в анализе и обобщении открытых научных информационных источников по теме диссертации, в подготовке и проведении исследований по изучению вещественного состава, рудоподготовке, флотации, пептизации шламов; в анализе результатов измерения ЭКП и ИК спектроскопии; в формулировании механизма действия многофункционального реагента Фосфол-12Т с поверхностью разделяемых минералов, выполнении расчетов материальных балансов продуктов обогащения и их анализа, в обработке и анализе результатов флотационных лабораторных и технологических исследований, написании диссертации.

Исследование механизма действия полиоксиэтилированных соединений выполнено при поддержке гранта РФФИ № 17-05-00241.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 188 наименований и 2 приложений. Диссертация изложена на 220 страницах, включая 33 таблицы и 33 рисунка.

ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ И ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ ЖЕЛВАКОВЫХ РУД

1.1 Практика обогащения желваковых фосфоритов

Фосфатные руды представлены двумя основными группами природных образований - фосфоритами и апатитами. Гораздо реже – алюмо- и железофосфатами, а также гуано. Главным минеральным компонентом фосфатных руд являются разновидности фосфатов группы апатита: фторапатит преимущественно в эндогенных (апатитовых) месторождениях, фторкарбонатапатит (франколит) в экзогенных (фосфоритовых) месторождениях. К вредным, или балластным, минералам фосфатных руд, осложняющим их обогащение и технологическую переработку, относятся доломит, кальцит, кварц, халцедон, глинистые и слюдистые минералы, пирит, гидрооксиды железа и некоторые другие минералы [1-18] .

Свыше 90% мировых запасов фосфатного сырья связано с фосфоритовыми рудами. Месторождения фосфоритов подразделяются на семь геолого-промышленных типов, формирование которых происходило в морских, континентально-морских и континентальных условиях (таблица 1.1). Основная часть запасов, ресурсов и добычи фосфоритов приходится на месторождения морской группы, которая включает почти все ведущие геолого-промышленные типы: зернистых, микрозернистых, желваковых и ракушечных руд [1,4,6-8,13-15] .

Таблица 1.1 - Промышленные типы месторождений фосфоритовых руд

Геолого-промышленные типы месторождений	Морфология и параметры рудных тел	Среднее содержание P_2O_5 в рудах, %	Технологические показатели обогащения, в %		Масштабы месторождений по запасам P_2O_5 ,*) млн. т	Способ отработки	Примеры месторождений (выделены разрабатываемые и разрабатывавшиеся)
			Извлечение P_2O_5 в концентрат	Содержание P_2O_5 в концентрате			
Зернистый	Пласты мощностью 0,5-3,0 до 15 м пологого залегания, протяжённостью несколько десятков километров	от 15 – 18 до 32	60 – 85	28 – 35	От средних до весьма крупных	Открытый, подземный	<i>Хурибга и др.</i> (Марокко), <i>Бу-Краа</i> (Зап. Сахара), <i>Абу-Тартур</i> (Египет), <i>Джерой-Сардаринское</i> (Узбекистан)
Микрозернистый	Пласты мощностью 2-13м (до 25-30м) с крутым и опрокинутым моноклиальным залеганием, протяженностью несколько (до десятков) км	от 18 – 20 до 28 – 31	60 – 70	25 – 30	От средних до весьма крупных	Открытый, подземный	<i>Каратауская группа</i> (Казахстан), <i>Харанур</i> (Россия), <i>Куньян</i> (КНР), <i>Бурэнхан</i> (Монголия), <i>Мелроуз</i> , <i>Дуклак</i> (США), <i>Дачис</i> (Австралия)
Ракушечный	Пласты мощностью 1-4 до 12 м пологого и горизонтального залегания; выдержаны на десятки км	4 – 14	70 – 75	28 – 31	От мелких до крупных	Открытый	<i>Кингисеппское</i> (Россия) <i>Маарду</i> , <i>Кабала</i> , <i>Тоолсе</i> , <i>Азери</i> (Эстония)
Конкреционный «желваковый»	Пласты мощностью 0,3-1,5м пологого и горизонтального залегания; выдержаны от первых до десятков км	5 – 18	63 – 68	19 – 23	От мелких до крупных	Открытый	<i>Вятско-Камское</i> , <i>Егорьевское</i> , <i>Полпинское</i> (Россия), <i>Чилисайское</i> (Казахстан)
Песчано-зернистый	Пласты мощностью 0,5-5м (в среднем 2м) пологого и горизонтального залегания; выдержаны на десятки км	4 – 14	65 – 68	23 – 28	Мелкие и средние	Открытый	<i>Унечское</i> (Россия), <i>Осыковское</i> (Украина)
Галечниково-зернистый	Пласты мощностью до 10-12м пологого и горизонтального залегания протяженностью первые	от 10 – 12 до 30	55 – 68	32 – 35	От средних до крупных	Открытый	<i>Поулк</i> (Флорида, США), <i>Ли Крик</i> (С. Каролина, США)

	десятки км						
Остаточно-метасоматические	Сложные и линейные залежи с неправильными контурами; размеры в плане 0,5-1,5 км, на глубину до 50 м и более	14 – 30	65	22 – 30	Мелкие и средние	Открытый	<i>Ашинское, Обладжанское, Телекское, Белкинское (Россия), месторождения штата Тенесси (США), о-ва Науру (Океания)</i>

Примечание *) Весьма крупные (уникальные) – более 100; крупные – 100 – 30; средние – 30 – 10; мелкие – менее

Среди месторождений фосфоритовых руд главную роль играют зернистые фосфориты – они составляют более 70% запасов фосфоритовых и почти 65% фосфатных руд мира. На долю микрозернистых фосфоритов приходится около 12% мировых запасов фосфора (P_2O_5). Фосфоритовые галечники, в которых заключены 5% запасов фосфора в мире, известны лишь в пределах Береговой равнины на Атлантическом побережье США, но они являются здесь главным источником фосфора. Желваковые, ракушечные, песчано-зернистые и остаточнометасоматические фосфориты играют меньшую роль, на каждый из этих типов приходится не более 1 – 2% мировых запасов. [1,4,7,13-15]

Желваковые (конкреционные) фосфориты приурочены к мезокайнозойской глауконит-терригенной формации Восточно-Европейской платформы, охватывающей мощный комплекс верхнеюрско-меловых и палеогеновых отложений. Наиболее крупные скопления располагаются в Волжском, Днепровско-Донецком и Актюбинском фосфоритоносных бассейнах. Промышленные рудные залежи приурочены, в основном, к позднеюрско-меловым образованиям. Они образуют в плане субгоризонтальные, пластообразные или линзовидные вытянутые тела большой площади и протяженности. Продуктивные тела (горизонты) состоят из конкреционных стяжений – желваков и галек фосфоритов размером от 1–2 мм до 5–15 см в поперечнике (редко более), сгруженных в глауконит-кварцевом песке с линзами и прослоями глин. Нередко желваки сцементированы в фосфоритовую плиту. Мощность рудных горизонтов варьирует в пределах от 0,25 – 0,5 м и редко – до 2,0 м; пески вместе со слоями фосфоритов образуют фосфоритоносную серию мощностью до 8 м. По содержанию P_2O_5 эти руды относятся к бедным [1-6,11,16,17].

Желваковые фосфориты разделяются на три подтипа: глинистые, глауконитовые и песчанистые. Особенности минералогического и химического состава фосфоритов и получаемых из них мытых концентратов приведены в таблице 1.2 [1,3-5,12,16,17].

Таблица 1.2 - Состав руды и мытого концентрата месторождений желваковых фосфоритов

Месторождение, тип фосфоритов	Химический состав, %						Минеральный состав, %					
	P ₂ O ₅	CO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	фосфат	глауконит, гидрослюды	кварц, полево- й шпат	кальцит	пирит, гидрооксиды железа	гипс, сульфаты
Вятско- Камское, глинистый	$\frac{10-14}{23,7}$	$\frac{2,5}{5,0}$	$\frac{16,0}{24,5}$	$\frac{0,8-16,0}{16,0}$	$\frac{9,0-11,2}{4,8}$	$\frac{5,4-8,2}{8,2}$	$\frac{31-43}{65,5}$	$\frac{35-5}{15,0}$	$\frac{7-15}{4,0}$	< 3	$\frac{< 3,5}{0,4}$	-
Егорьевское, глауконитовый	$\frac{11-15}{22,5}$	$\frac{2,5}{6,0}$	$\frac{18-24}{24}$	$\frac{0,7-2,0}{2,0}$	$\frac{8,5-12,5}{5,8}$	$\frac{4,7-7,0}{7,0}$	$\frac{33-46}{67,5}$	$\frac{42-50}{9,8}$	$\frac{8-18}{8,2}$	$\frac{< 3}{0,2}$	$\frac{< 3}{3,2}$	< 3
Полпинское, песчанистый	$\frac{6,2}{16,2}$	1,2	9,4	0,2	$\frac{1,9}{2,0}$	3,0	$\frac{19}{47,6}$	$\frac{9,0}{6,5}$	$\frac{70}{26,2}$	-	0,9	-
Чилисайское, песчанистый	$\frac{9,8-11,0}{17,5}$	$\frac{1,0}{7,7}$	$\frac{17-28}{28}$	$\frac{0,5-10,0}{10,0}$	$\frac{1,8-3,5}{1,6}$	$\frac{2,5-4,2}{4,2}$	$\frac{28-36}{47,5}$	$\frac{7-18}{0,7}$	$\frac{40-52}{28,6}$	$\frac{< 8}{0,4}$	$\frac{< 0,1}{2,2}$	< 6

Примечание: в числителе – руда, в знаменателе – мытый концентрат

Глинистые желваковые фосфориты характеризуются весьма мелкими размерами минеральных компонентов (около 0,05 мм) и преобладанием P_2O_5 (65 – 85 % относительных) в желваках. Этими фосфоритами сложено крупнейшее Вятско-Камское месторождение и нижний пласт Егорьевского месторождения [3-5,16,17].

Глауконитовые или глинисто-глауконитовые желваковые фосфориты характеризуются повышенным содержанием глауконита (15 – 20 %), меньшей долей P_2O_5 – (18 – 24 %) в желваках. Этот подтип фосфоритов развит в Волжском бассейне и, кроме того, слагает верхние горизонты Егорьевского месторождения [3-5,16,17].

В песчанистых желваковых фосфоритах основным балластным минералом является кварц – 20 – 50%, в значительных количествах присутствует кальцит – 2 – 8 % и гипс – 3 – 7 %. Данный подтип фосфоритов развит в сеноманском ярусе Днепровско-Донецкого бассейна, а также в сантон-кампанском ярусе Актюбинского бассейна. Эти фосфориты, хотя и более бедны по содержанию P_2O_5 , но, являясь менее железистыми, наиболее перспективны для обогащения с получением концентратов для химической переработки [3-5,16,17].

Фосфат желваковых фосфоритов встречается в трех разновидностях: криптокристаллической, микрокристаллической и радиально-лучистой. Минералогически фосфат представлен высококарбонатным фторкарбонатапатитом (курскитом). Главная особенность фосфата желваковых фосфоритов – высокая степень изоморфного замещения группы PO_4^{3-} на CO_3^{2-} . Содержание CO_2 в фосфате достигает 6 – 6,5 %, а P_2O_5 понижено до 29 – 34%. Входящая в молекулу уголекислота как бы расшатывает её, делает фосфат более растворимым, в связи с чем желваковые фосфориты являются хорошим сырьём для производства фосфоритной муки, издавна использующейся в России и других странах, как простейшее экологически чистое фосфорсодержащее удобрение [3-5,12,16,17].

Общей особенностью желваковых фосфоритов является тонкое прораствание фосфата с другими минералами и, как следствие, высокое содержание в желваках полуторных оксидов железа и алюминия. Поэтому технология обогащения этих руд с получением концентратов, пригодных для кислотной переработки в удобрения является весьма трудной задачей [1,33-5,12,17].

Низкое качество фосфатных руд желвакового типа не позволяет использовать их для производства минеральных удобрений без обогащения. Обогащаемость таких руд систематически изучалась многими научно-исследовательскими организациями. Результатом чего были разработаны и внедрены технологические схемы обогащения желваковых фосфоритных руд на обогатительных фабриках Подмосквонного ГХК, Брянского фосзавода и Верхне-Камского рудника, а также была создана технология обогащения желваковых песчанисто-галечниковых фосфоритов Чилисайского месторождения и разработан проект соответствующего промышленного горно-обогатительного предприятия. [4,20-32]

Желваковые фосфоритные руды российских месторождений долгое время в советский период являлись основным видом сырья для производства фосфоритной муки. На базе Егорьевского, Полпинского и Вятско-Камского месторождений действовали мощные предприятия, производившие ежегодно 4,7 млн т фосмуки (1023 тыс. тонн P_2O_5). Однако в связи с переходом на рыночную экономику и распадом главных потребителей удобрений - государственных сельскохозяйственных предприятий (колхозов, совхозов) производство фосмуки практически прекратилось. В последние годы наметились тенденции роста сельскохозяйственной деятельности в Центральной России (производства зерновых, овощных культур, животноводства). В связи с этим возобновление производства фосмуки, а также решение проблемы дообогащения её для использования в производстве концентрированных удобрений на базе вышеуказанных месторождений при использовании современной техники и технологии становится актуальной задачей.

Технология обогащения желваковых руд создавалась с учетом особенностей их вещественного состава и структурно-текстурных особенностей. Исследованиями было установлено избирательное распределение фосфата по классам крупности: в желваках (в классах крупнее 1-0,5 мм) концентрируется основная масса фосфата; мелкие классы (-1+0,5 мм) обеднены фосфором (содержание P_2O_5 в них 3-5%). Крупные классы представляют собою фосфатный (мытый) концентрат, который после сушки и размола является готовым продуктом - фосфоритной мукой [3-5,12,14,17-20].

Фосфоритную муку изготавливают из фосфоритовых концентратов, полученных главным образом из желваковых фосфоритовых руд. Пригодность фосфорита того или иного месторождения для применения его в виде фосфоритной муки определяется отношением содержания в нем P_2O_5 в лимонорастворимой форме к содержанию P_2O_5 в общей форме и рядом других параметров и обычно уточняется соответствующими агрохимическими испытаниями [3-5,15-17,23,25,28].

Положительное воздействие фосфоритной муки на растения определяется особенностями микроструктуры фосфата этих фосфоритов - курскита, а именно наличием в составе фосфата достаточно большого количества изоморфных CO_3^{2-} групп, замещающих группу PO_4 . Вследствие этого в кристаллической решетке фторкарбонатапатита особенно много структурных дефектов, обуславливающих лучшую его растворимость в кислотах, в том числе в слабой (2%-ной) лимонной кислоте, по сравнению с апатитом и другими франколитами. Лимонная кислота по своему воздействию примерно эквивалентна кислотам почвы, поэтому величина относительной доли лимонно-растворимой P_2O_5 служит одним из эмпирических критериев доступности фосфатов растениям. Если доля лимонно-растворимой P_2O_5 превышает 25%, растения могут извлекать достаточные количества фосфора непосредственно из природных фосфатов. В желваковых фосфоритах эта доля равна 25-33% (в каратауских - 14-18%, а в хибинском апатите - 4-9%). На кислых, подзолистых, серых лесных и выщелаченных

черноземных почвах фосфор из желваковых фосфоритов постепенно переходит в растворимые формы и усваивается растениями. [3-5,15,16,25,28]

Для достижения необходимого качества фосмуки из наиболее бедных желваковых руд требуется доводка получаемого из них измельченного мытого концентрата флотационным методом. С целью доизвлечения фосфата из отходов промывки или получения из них продуктов на основе попутных минералов с ценными потребительскими свойствами испытывались различные методы обогащения такие как флотация, магнитная сепарация, обжиг и из различные комбинации.

Наиболее крупным предприятием по обогащению желваковых фосфоритов и производству фосмуки в СССР был Подмосковский горно-химический комбинат (с 90-х годов ОАО «Фосфаты»), а в последующие годы Воскресенский ЗАО «ГОП». Сырьевой базой его являлись руды Егорьевского месторождения, залегающие в виде 2-х продуктивных пластов, разделенных толщей кварц-глауконитовых фосфатизированных песков. Средняя мощность нижнего слоя - 0,19-0,33 м, верхнего - 0,6-1,3 м, а мощность кварц-глауконитовой толщи - 0,13-7,8 м, в среднем - 2 м. Содержание P_2O_5 в фосфоритной руде колеблется в пределах 8-15% при среднем содержании около 11 %. Фосфатные желваки имеют размер от 0,5 до 5 см, иногда достигают 10-35 см [4,15,23,25,28].

Фосфоритные руды Егорьевского месторождения являются платформенными желваковыми фосфоритами осадочного происхождения. Они характеризуются переменным минеральным составом, весьма тонким вкраплением и взаимопрорастанием минералов, наличием легкорастворимых солей и минералов, обуславливающих сложный ионный состав жидкой фазы пульпы. Кроме того, в таких рудах, как правило, содержатся повышенное количество полуторных окислов и тонких шламов, и достаточно низкое содержание полезного компонента (9 – 13% P_2O_5). При этом, основная масса сростков фосфата с глауконитом и кварцем раскрывается при измельчении мытой руды до крупности 0,071 мм. В этом случае, содержание класса -0,04мм достигает

60%, что предопределяет ведущую роль в глубоком обогащении таких фосфатов флотационного метода.

Желваковые фосфориты Егорьевского месторождения относятся к группе глауконитовых. Содержание в руде фторкарбонатапатита 42 и 33% (соответственно в верхнем и нижнем слое), глауконита 30 и 33%, кварца 8 и 14%, гидрослюд 8 и 9%, гидроокислов железа 5 и 2%, пирита, кальцита, полевых шпатов, гипса и органических веществ ~ по 1-1,5 %. В глауконитовых песках содержится ~ 15% фторкарбонатапатита; 49% глауконита; 15,5% гидрослюд; ~11% кварца.

Главными химическими компонентами руд верхнего и нижнего пластов являются P_2O_5 – 14 и 11%, SiO_2 - 32,4 и 43,4%; Fe_2O_3 - 11 и 7,7%; CaO - 21,8 и 19,8%; Al_2O_3 - 8,6 и 5,7%, CO_2 - 3,0 и 2,6%; SO_3 - 1,0 и 0,8%. Таким образом, важнейшими примесными компонентами руд Егорьевского месторождения являются железистые и алюминийсодержащие минералы.

Основным методом таких руд является промывка и классификация. Причем обогащению промывкой на предприятии подвергались селективно добываемые фосфоритные пласты верхнего и нижнего слоев, а глауконитовые пески направлялись в отвал. Руда, дробленая до -100 мм, промывалась в бутаре, затем обезвоживалась, дополнительно промывалась и классифицировалась на грохотах по кл. 1-0,5 мм. Размер граничного зерна устанавливался в зависимости от гранулометрического и химического состава руд с тем, чтобы получить требуемое качество мытого концентрата [4,25,28,52].

За годы эксплуатации предприятия содержание P_2O_5 в обогащаемой руде снизилось - до 8-9%. Такая технология обогащения Егорьевских фосфоритов обеспечивала получение из них мытого концентрата с содержанием P_2O_5 более 19%; Fe_2O_3 - 8,4% при извлечении P_2O_5 от 60 до 65%. Отходы обогащения таких руд содержали 5-7% P_2O_5 , а фосмука, получаемая размолем мытого концентрата, представляла собой кондиционную низкосортную фосфоритную муку.

На протяжении многих лет различными НИИ, а в последние годы ООО «НТЦ ИКИМСО» и МГИ НИТУ МИСиС проводились исследования по

совершенствованию технологии первичного обогащения желваковых фосфоритов с использованием более сложных технологических схем, включающих ряд других методов - флотацию, магнитную сепарацию, обжиг и др. Исследовались также сухие методы первичного обогащения с оттиркой руды и селективной классификацией концентрата на узкие классы крупности. Целью этих работ являлось получение высококачественного фосфоритного концентрата (в полном или частичном объеме от общего концентрата), который соответствовал бы по качеству требованиям производства концентрированных фосфорных удобрений. Кроме того, подвергались дообогащению отходы промывки с тем, чтобы дополнительно извлечь фосфат, снизить объем отвального продукта и повысить общее извлечение фосфата. С этой целью проводилось также обогащение всей фосфатной толщи, включая 2 продуктивных пласта и слой глауконитовых песков [4,20,23,24,31,32,38,41-43,52-69]. В результате на их основе были разработаны различные варианты комбинированных технологических схем обогащения такого типа руд. По одному из вариантов схемы дополнительное извлечение фосфата из отходов промывки руды достигалось магнитной сепарацией обесшламленного класса -0,5 мм и флотацией доизмельченной до 0,18 мм немагнитной фракции. Опытными-промышленными испытаниями показана возможность суммарного извлечения P_2O_5 до 81-83% в кондиционную фосмуку. Флотация фосфата из немагнитной фракции осуществлялась в присутствии реагентов: соды, сульфатного мыла, керосина и жидкого стекла. Отделение промывки на предприятии работало сезонно - в весенне-летний период, а флотационная фабрика – круглогодично на отходах промывки (эфилях) [4,20-22,25,27,32,43-51,59,63-64].

С целью получения из Егорьевских фосфоритов наряду с фосмукой концентратов высокого качества для химической переработки испытывали варианты схемы с обжигом, а также с магнитной сепарацией крупных классов (+0,5 мм) промывки (после дробления, измельчения и обесшламливания) и последующей флотацией немагнитной фракции. Полученный концентрат содержал до 27-28% P_2O_5 и 3,3-3,5% Fe_2O_3 при извлечении P_2O_5 42-44%. По

показателям качества он пригоден для химпереработки. [4,24,36,38,41-50,53,55,57,61,66-69]. Добогащение отходов промывки -0,5 мм обеспечивало получение фосмуки с содержанием 20-21% P_2O_5 при извлечении 15-20%. Общее извлечение фосфора в оба продукта 72-74%.

В последние годы в НИТУ МИСиС разработаны новые более селективные флотореагенты для флотации фосфата и желваковых фосфоритов, что открывает перспективу возобновления обогатительного производства на базе Егорьевского месторождения желваковых руд с получением из них наряду с фосмукой высококачественных фосфоритовых концентратов, пригодных для выпуска сложных удобрений с достаточно высоким общим извлечением P_2O_5 .

При добыче и обогащении желваковых фосфоритов образуются отходы кварц-глауконитовых песков и глауконитсодержащие хвосты обогащения. В этих отходах одним из основных минералов наряду с фосфатом и кварцем является глауконит (от 65 до 75%). Глауконит представляет собой, в основном, водный алюмосиликат калия, магния и железа. Минерал глауконит содержит в своем составе ряд ценных элементов, таких как калий, магний и микроэлементы. Поэтому он может рассматриваться как один из компонентов для получения бесхлорных калийных и фосфорно-калийных удобрений. Преимуществом удобрений на основе глауконита перед традиционными калийсодержащими удобрениями является полное отсутствие в них вредных примесей и, в частности, хлора. Кроме того, ионообменная способность удобрений, полученных на основе глауконитов, может обеспечить связывание вредных примесей в почвах (мышьяк, стронций).

Исследования по получению бесхлорных калийсодержащих удобрений выполнялись на хвостах обогащения желваковых фосфоритов, кварц-глауконитовых песков и полупродуктах, выделенных из мытого фосфатного концентрата Егорьевского месторождения. Поскольку глауконит это - высокожелезистая гидрослюда обладает повышенной магнитной восприимчивостью $63 \cdot 10^{-6}$ см³/г в отличие от фосфата и кварца, удельная магнитная восприимчивость которых $4 \cdot 10^{-6}$ см³/г и $0,2 \cdot 10^{-6}$ см³/г, что является

основанием для выделения глауконита в магнитном поле повышенной напряженности [3,4,15,26,28]. В результате разработана технология извлечения глауконита магнитной сепарацией с получением глауконитовых концентратов с содержанием 5-6% K_2O различного назначения, в частности для получения бесхлорных простых калийных, фосфорнокалийных и органо-фосфорно-калийных удобрений и мелиорантов пролонгированного действия с различной долей питательных веществ; а также пигментов, адсорбентов тяжелых металлов и т. д. [4,24,47,48,50,56,62].

Таким образом, для практической реализации в условиях Воскресенского ЗАО «ГОП» была предложена простая и гибкая малоотходная технология обогащения желваковых фосфоритов Егорьевского месторождения, которая позволяла получать из рядового мытого фосконцентрата вместо традиционной низкосортной фосмуки в ассортименте несколько видов товарных продуктов разного качества, крупности, технологических свойств и назначения, а возможность извлечения и использования наряду с фосфатом глауконита, содержащегося в рудах, позволит существенно повысить комплексность и эффективность использования минерального сырья месторождений желваковых фосфоритов, и на их основе создать малоотходные производства.

Предложенные технические решения получения из фосфоритов Подмосковья различной фосфор- и глауконитсодержащей продукции могут быть применимы для руд других месторождений желваковых фосфоритов. Для улучшения качественных показателей обогащения желваковых фосфоритов испытывался термический метод - обжиг при различной температуре. Исследованиями процесса обжига было показано принципиальное изменение структуры и физико-химических свойств главных минеральных фаз - фосфата (курскита) и глауконита. При температуре 100-500 °С из фосфата выделяется гигроскопическая и кристаллизационная вода, при 700 °С начинается выделение фтора, а при 800-900 °С заканчивается выгорание органического вещества и разложение фторкарбонатапатита с образованием апатита. Параметры кристаллической решетки фторкарбонатапатита, размер удельной поверхности

кристаллов и показатели преломления после удаления органики приближаются по своим значениям к апатиту за счет собирательной кристаллизации фосфата [3-5,15,16,38,41,59,60].

В процессе обжига глауконита, зерна которого представляют собой микроагрегаты высокожелезистой гидрослюда с примесью фосфата, органического вещества и пирита, он теряет межплоскостную влагу, претерпевают изменения состава железистые примеси. В связи с этим изменяются магнитные, флотационные свойства глауконита, агрегатотивная устойчивость его частиц и физико-химические свойства их поверхности [3-5,15,41,47,48,50].

Введение обжига мытого концентрата или его немагнитной фракции перед флотационным обогащением позволяет улучшить качество питания флотации, повысить содержание P_2O_5 во флотоконцентрате и показатели химической его переработки. Исследования выполнялись в опытно-промышленном масштабе и подтвердили результаты лабораторных экспериментов [4,41,59,60]. Наиболее высокие показатели обогащения достигнуты при высокотемпературном обжиге мытого концентрата (850 °С). После такого обжига содержание P_2O_5 в мытом концентрате возросло до 30% (данные полупромышленных испытаний).

Кроме Подмосковского бассейна большие запасы желваковых фосфоритных руд сосредоточены в Предуралье — в Вятско-Камском фосфоритном бассейне. Фосфоритная серия состоит из желваково-плитных слоев малой мощности 0,3-0,15 м, мощность серии в среднем 0,6 м. В Северной части месторождения фосфатные слои разделяются прослоями глауконитовых песков [1,6-9,13,14].

Руды Вятско-Камского месторождения представляют собой скопление желваков фосфата и фосфатизированных раковин в кварц-глауконитовом песке. Главными слагающими минералами являются фосфат (44%), глауконит (25%), кварц (20%) и гидроокислы железа (8%). Карбонаты (кальцит и сидерит) составляют ~5%. Полевые шпаты и пирит присутствуют в количестве по 1,5-2%.

Фосфатный минерал - фторкарбонатапатит представлен зернами, пропитанными пелитоморфными примесями глинистого материала, пиритной пыли и гидроокислов железа. Среднее содержание P_2O_5 в желваках - 22,5%. Фосфатно-глинистый материал присутствует в свободном виде и в сростках с карбонатами и глауконитом. При измельчении таких руд до -0,18 мм в сростках находятся до 20% фосфата, в основном с глауконитом.

Главными химическими компонентами желваковых руд этого месторождения являются P_2O_5 11-14% (среднее 12,4%); Al_2O_3 - 5-6%; Fe_2O_3 ~7,5%; FeO - 1,5%; SiO_2 - 30-31%; CO_2 4-4,5%.

Вятско-Камские желваковые фосфоритные руды обогащаются методом промывки и классификации с получением фосфоритной муки после сушки и размола мытого концентрата крупностью +1 мм. Мытый концентрат содержит 21-22% P_2O_5 ; 4,7-5,8% Fe_2O_3 ; 3,5-4,7% Al_2O_3 ; 4,7-5,4% CO_2 . Извлечение P_2O_5 при промывке 68% (среднее). [3,4,12,15,27,30-32,36,38,41,53,54,56,61,64-66] Руда в процессе обогащения подвергается 2-хстадиальной промывке в барабанных грохотах и корытных мойках с дополнительной отмывкой глинистых шламов от желваков на обезвоживающих грохотах.

С целью снижения содержания полуторных окислов R_2O_3 и получения концентратов, пригодных для сернокислотного производства растворимых удобрений на базе руд Вятско-Камского месторождения, испытывались методы магнитной сепарации, флотации и обжига мытой руды. Обогащением по комбинированным схемам получали два концентрата: первый - наиболее качественный для химпереработки и второй - менее качественный (шламовый) - фосмука. Различные варианты сочетания этих методов в схемах позволяли получать из мытой руды северных участков Вятско-Камского месторождения концентраты для химпереработки с содержанием от 26 до 29% P_2O_5 при извлечении 40-41,8% и фосмуку, содержащую от 19,5 до 20,5% P_2O_5 с извлечением 31-33%. Общее извлечение P_2O_5 составляло 71-72%. Примесь Fe_2O_3 в концентрате I находилась в пределах 3,0-3,5%, а в фосмуке 5,8-5,9%.

Наиболее высокие показатели дообогащения мытого концентрата (содержание P_2O_5 в концентрате 30%, R_2O_3 - 4%) отмечались при обжиге 700-850°C, когда окисляются органические вещества, удаляется конституционная влага из фосфата и глауконита и изменяются структурно-физические и флотационные свойства минералов, активируется флотация фосфата при сохранении слабой флотируемости глауконита и кварца [4,41,42].

Технология обогащения мытых концентратов желваковых фосфоритов Вятско-Камского и Егорьевского месторождений с помощью окислительного обжига при температуре 900-1000 °C в полупромышленных условиях показала возможность получения конечных продуктов с содержанием не более 0,5% FeO и до 5,8-6,0% Fe_2O_3 , содержание P_2O_5 в них составляло соответственно 24,3 и 25,8%, что отвечало требованиям азотнокислотной переработки на концентрированные сложные удобрения. Нарботанные опытные партии таких концентратов первично-термического обогащения были с положительными результатами испытаны в процессе их химпереработки [4,38,41,59-61].

Обжиг довольно широко используется в зарубежной практике обогащения зернистых и песчанистых фосфоритов, особенно при обогащении более бедных руд. Так, в Западных штатах США, где уже выработаны богатые фосфориты, обогащают руды с содержанием 18-24% P_2O_5 по сложным схемам с многократным грохочением, гидроциклонированием, тщательной оттиркой и отмывкой поверхности зерен, после чего руду флотируют и обжигают. Обжиг повышает содержание P_2O_5 в концентратах на 2-3%, т.е. до 31-33%. [34,41]

В безводных районах Афро-Азиатской фосфоритоносной провинции богатые руды часто обогащают сортировкой, сухой оттиркой и сухой классификацией с последующим дообогащением первичных концентратов обжигом, который повышает качество конечной продукции на 1-2% P_2O_5 [4,12,18,19,33-36,39].

Полпинское месторождение фосфоритных руд Центральной России относится к песчанистому типу желваковых фосфоритов. Руда содержит желваки и гальки фосфоритов размером 1-7 см, находящиеся в кварц-

глауконитовом песке. Месторождение представлено 2-мя пластами фосфоритных желваков, заключенных в глауконитовом песке, которые залегают на глубине 4,5-7 м и разделены пропластком песка мощностью до 1 м. Руда состоит из фосфата (20%), кварца (67%), глауконита (4,4%) и полевого шпата (3,2%). По содержанию P_2O_5 руды относятся к наиболее бедным желваковым фосфоритам. Они содержат 6% P_2O_5 ; 3% Al_2O_3 ; 1,9% Fe_2O_3 ; 9% CaO и 73,5% SiO_2 . Na_2O+K_2O содержатся в количестве 1,6%; CO_2 -1,2%; H_2O -1,7% [3-5,9,12,13-17,36,39,41,42].

Простой минеральный и химический состав руды создает благоприятные условия для ее первичного обогащения. Основная масса кварцевого песка удаляется в мелкие классы при промывке и классификации дробленной руды по 1-2 мм. Фосфатные желваки и обломки плиты сосредоточены в верхних классах (-50+2 мм), содержание P_2O_5 в которых возрастает до 15-16%. При измельчении мытого концентрата до -0,15 мм до 40% фосфата высвобождается из сростков. Большая часть фосфата остается в виде зерен, загрязненных микровключениями кварца, пленками глинисто-фосфатного вещества и др. Получаемая при первичном обогащении мытая фракция такой руды имеет низкое содержание P_2O_5 в мытом концентрате (~16%) что препятствует его использованию в качестве фосмуки без дополнительного обогащения. В связи с этим на Брянском фосфоритном заводе была реализована технология первично-флотационного обогащения руды с получением концентрата с содержанием P_2O_5 21 - 22% [4,21,48,49].

Чилисайское месторождение расположено в центральной зоне Актюбинского фосфоритного бассейна и занимает водораздельное пространство в верховьях рек Темир и Илек. В состав месторождения входят Кандагачский, Карагандинский, Таласпайский и др. участки, известные ранее как самостоятельные месторождения. Район обжитой, характеризуется благоприятными экономическими условиями; месторождение пригодно для открытой добычи.

Фосфориты Чилисайского месторождения приурочены к сантон-кампанским отложениям верхнего мела, относятся к песчанистому типу и образуют один пласт. Мощность фосфоритового пласта меняется от 0,2 до 1,6 м, составляя в среднем 0,8–0,9 м. Мощность вскрышных пород меняется от 0 до 15 м (по кондициям) и составляет в среднем около 3 м. По литологическому составу фосфоритовый пласт неоднороден. В полном его разрезе присутствуют (сверху – вниз): крепкая кроющаяся фосфоритная плита и относительно рыхлые желвачный и галечный слои. На некоторых участках месторождения фосплита встречается также среди желвачного слоя. Плитный слой, представляющий собой сцементированные желваки фосфорита, имеет мощность от 0 до 0,4 м, составляя в среднем 0,2 м; распространен на 40 – 50 % площади месторождения.

Химический состав фосфоритов, по результатам детальной разведки следующий: содержание P_2O_5 изменяется от 4,3% до 17,5%, при среднем значении по месторождению 10,01%; SiO_2 изменяется в пределах 24,6 – 75,8%, чаще 52 – 57%; TiO_2 - 0,1 – 0,65%; Fe_2O_3 - 1,2 – 12,5%, среднее по месторождению – 3,2%; Al_2O_3 - 1,0 – 7,8%, чаще 3,5 – 4,5%; FeO - 0,5-1,4%; CaO - 11,5 – 32,7%; MgO - 0,03 – 1,85%; MnO - следы – 0,29%; Na_2O - 0,5 – 0,78%; K_2O - 0,85 – 1,60%; H_2O - 0,86 – 2,28%; SO_3 - 0,23 – 4,57%; CO_2 - 0,8 – 11,5%, среднее по месторождению 3,04%; F - 0,4 – 1,69%; Cl - следы – 0,05%. [3,4,12,15,42] Среднее содержание P_2O_5 в извлекаемой руде – 9,1%.

Минеральный состав фосфоритной руды Чилисайского месторождения характеризуется преобладанием кварца и фосфата, слагающих основную её часть. Из других минералов присутствуют полевые шпаты, глауконит, гидрослюда и глинистые минералы, кальцит, гидроокислы железа, гипс и другие, в том числе, акцессорные минералы (таблица 1.3). Фосфат Чилисайского месторождения представлен курскитом, в молекуле которого до 25% атомов фосфора замещено углеродом, вследствие чего максимальное содержание P_2O_5 в курските составляет 33-33,5% [3,4,15,4].

Таблица 1.3 - Минеральный состав гранулометрических классов фосфоритов
Чилисайского месторождения*, %

Минералы	Гранулометрические классы (мм)							
	+50	-50 +24	-24 +10	-10 +5	-5 +2	-2 +1	-1	Исходная руда
Фосфат	54,31	57,47	56,95	55,11	51,52	39,57	17,62	36,93
Кварц	25,40	22,91	25,73	26,04	27,50	42,43	48,47	37,26
Кальцит	0,58	0,31	0,49	0,42	0,14	1,23	3,41	1,72
Гипс	2,58	2,19	1,01	1,96	4,08	4,13	3,65	2,89
Глауконит, гидрослюда, глинистые минералы	9,74	10,17	8,96	10,17	10,84	8,43	20,04	14,62
Полевые шпаты	0,99	1,05	0,96	1,08	1,18	0,94	1,46	1,23
Лимонит	2,36	1,36	1,19	1,2	1,26	1,38	1,31	1,32
Пирит	0,28	0,32	0,11	0,06	0,1	0,15	0,11	0,14
Прочие (по разности)	3,81	4,72	4,60	3,96	3,38	1,74	3,98	3,89
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100

Примечание:*) – по данным изучения трёх лабораторных технологических проб

Как следует из приведенных данных, фосфатные образования концентрируются преимущественно в относительно крупных гранулометрических классах (более 1 ÷ 2 мм), в то время как основные примесные компоненты – кварц, кальцит и глинистые минералы – сосредоточены в более тонких классах. Вследствие этого здесь, как и на других месторождениях желваковых фосфоритов в качестве первой обогатительной операции предусмотрена гранулометрическая классификация предварительно дезинтегрированной руды с выделением в первичный концентрат класса +1 мм (или +2 мм).

Фосфоритовые руды Чилисайского месторождения характеризуются изменчивым минеральным и химическим составом. Такие компоненты химического состава, как Fe_2O_3 , Al_2O_3 и CO_2 рассматриваются в качестве технологически вредных примесей, влияющих как на результаты обогащения руды, так и на процессы последующей переработки фоссырья в конечную продукцию (минеральные удобрения). В зависимости от содержания вредных компонентов выделяются геолого-технологические разновидности руд: легкообогатимая *слабожелезистая* с содержанием Fe_2O_3 менее 3%, CO_2 менее 3,5%; *железистая* со средним содержанием Fe_2O_3 – 3,8%; *карбонатная и карбонатно-железистая* с содержанием CO_2 – 4,5 – 5,2%, Fe_2O_3 – 2,7 – 3,6% .

Главным методом обогащения руд Чилисайского месторождения является первичный метод промывки и избирательной классификации промытой руды с выделением отвальных мелких и тонких классов -1(-2) мм. В результате получают первичные концентраты с содержанием P_2O_5 в пределах 18,6-16,95% при извлечении 88-73,6%. Примесь Fe_2O_3 в первичных концентратах составляла от 2,78 до 1,6%; Al_2O_3 - от 2,8 до 1,8%; SO_3 - 3,45-1,05%; CO_2 – 5,03-2,65, потери при прокаливании – от 9,3 до 5,96%. Фосфатный минерал - курскит, выделенный из такого мытого концентрата, содержал 29,0% P_2O_5 ; 3,19% Н.О.; 4,78% CO_2 ; 1,71% SO_3 ; H_2O + органическое вещество – 3,8%. В нем присутствует тонкодисперсная примесь гидрослюдистого материала (11-15%), рассеянного в зернах фосфата.

Тонковкрапленный характер Чилисайской руды и необходимость тонкого ее измельчения определили главный метод глубокого обогащения этих руд для получения концентратов высокого качества - флотационный. Но наличие большого количества тонких шламовых частиц в пульпе, а также присутствие в ней минерала повышенной растворимости (гипса) являются основным препятствием для селективного извлечения из нее фосфата. Для решения этой проблемы был разработан реагентный режим дофлотации фосфата из таких пульп с использованием жидкого стекла и реагента ВЖС (реагента высших жирных спиртов с активной составляющей – монокарбоновыми жирными кислотами фракции C_{10} - C_{20}). Общим результатом этих исследований явилась разработка универсальной схемы флотационного дообогащения различных по качеству руд Чилисайского месторождения. Путем флотации их тонкоизмельченных мытых концентратов были получены фосфоритные концентраты, содержащие от 22,9 до 26,0% P_2O_5 при извлечении от 92,0 до 83,0% от флотации Эти концентраты содержали менее 1,0-1,3% MgO ; 2,3-1,8% Fe_2O_3 ; 2,7-1,5% Al_2O_3 . Содержание CO_2 составляло 6,5-4,2%; п.п.п. - 12-8,05% [4, 26, 28, 29, 42].

Эффективность разработанной первично-флотационной технологии обогащения Чилисайской руды была подтверждена опытно-промышленными

испытаниями на опытной фабрике Чилисайского фосрудника. Полученный концентрат содержал 24% P_2O_5 , извлечение от фосмуки составляло 86,5%, а от исходной руды, содержащей 9,9% P_2O_5 с учетом потерь при промывке было на уровне 63,6%.

На основании этих исследований были выданы исходные данные для проектирования первой очереди Чилисайской обогатительной фабрики. В основании технологической схемы обогащения Чилисайской руды на этой фабрике была заложена первично-флотационная технология с получением фосфоритных концентратов с содержанием 24,0 P_2O_5 при извлечении 86,0% от флотации.

В связи с серьезными экономическими преобразованиями последних десятилетий в странах СНГ и научно-техническим прогрессом в обогащении минерального сырья вопрос повышения качества фосфатного сырья для производства удобрений становится все более актуальным. Поэтому возобновление научно-исследовательских работ по получению из Чилисайских руд высококачественных фосфатных концентратов для производства концентрированных удобрений весьма своевременно и целесообразно.

В этом направлении ООО «НТЦ «ИКИМСО» и кафедрой обогащения МГИ НИТУ МИСиС по заказу ТОО «Казцинк» была выполнена работа по изучению вещественного состава и обогатимости пробы фосфоритной руды. В результате была разработана комбинированная первично-флотационная технология обогащения такой руды, обеспечивающая получение из нее флотационного фосконцентрата, содержащего ~27% P_2O_5 при извлечении в P_2O_5 концентрата на уровне 80%, т.е. концентрат, пригодный для кислотной переработки, что было подтверждено тестовыми его испытаниями в ЛенНИИГипрхимом (Приложение [А](#)).

Из приведенного краткого анализа состояние сырьевой базы желваковых фосфоритов и обзора научно-исследовательских работ по изучению вещественного состава и обогатимости, а также практики работы обогатительных фабрик, перерабатывающих такие руды, было выявлено, что основными

методами, используемыми при их обогащении, являются в основном, первичные методы, т.е. промывка, оттирка и избирательная классификация. Иногда для повышения качества фосмуки, или для доизвлечения фосфата из отходов промывки исходной руды использовалась флотация, или флотация в сочетании с магнитной сепарацией. Кроме того, из обзора НИР по обогащению желваковых фосфоритов различных месторождений следует, что технологии первичной переработки таких руд, в том числе и глубокого их дообогащения, а также доизвлечению фосфата из отходов обогащения, посвящено достаточно большое количество НИР и ОКР. При этом, были разработаны и испытаны на ОПУ с положительными результатами различные комбинированные технологические схемы обогащения таких руд с применением различных методов их обогащения. Однако, вследствие объективных и субъективных причин, ни одна из этих технологий внедрены не были. Ниже рассмотрены наиболее эффективные из этих технологий глубокого обогащения желваковых фосфоритов, которые хронологически разрабатывались и испытывались в различные периоды времени.

1.2 Современное состояние теории и практики глубокого обогащения руд желваковых фосфоритов

В мировой и российской фосфатной промышленности практически все фосфатные руды, имеющие различные качества, подвергаются обогащению с получением товарных концентратов, которые перерабатываются на удобрения или химические продукты.

Степень обогатимости фосфатных руд зависит от качества сырья (содержания P_2O_5), текстурных и структурных его особенностей, характера взаимоотношения минералов, степени раскрытия сростков, минералогической природы фосфатного минерала, свойств сопутствующих минералов, наличия органических примесей в руде.

С учетом указанных факторов, желваковые фосфориты, в которых фосфатный минерал представлен более низкокачественной природной

генерацией, т.е. с более высокой степенью изоморфизма, меньшим содержанием P_2O_5 и большим содержанием вредных примесей, характеризуются более трудной обогатимостью и более низкими технологическими показателями обогащения. При разработке технологии обогащения таких руд требуется применение развитых технологических схем, включающих несколько методов обогащения, особенно в случае глубокой их переработки и комплексного использования сырья. Ниже рассмотрены наиболее эффективные из этих технологий глубокого обогащения желваковых руд, а именно:

- В 1933-1997 гг. были проведены исследования по дообогащению мытой фракции желваковой руды с различных участков Егорьевского месторождения. Исследования проводились на пробах исходной руды и мытого концентрата крупностью +4 мм и +0,25 мм. В результате было установлено, что для успешной флотации фосфата необходимо измельчать исходный материал перед флотацией до 0,1 мм для полного раскрытия сростков, при минимальном образовании шламовых частиц. Флотация фосфата в этих опытах осуществлялась с использованием оксигидрильного собирателя из соснового масла. По такой технологии в опытно-промышленном масштабе из мытой фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения была наработана для технологического опробования, т.е. химической переработки, опытная партия флотационного фосконцентрата с содержанием 27,6% P_2O_5 и 4,54% R_2O_3 . Содержание же пятиокси фосфора в хвостах флотации, при этом, составляла 11% [52, 71-78].

Кроме того, в этот период времени (1936 г.) были проведены полупромышленные испытания флотационной схемы дообогащения мытой концентратной фракции желваковых фосфоритов в присутствии тонких шламов, т.е. без ее обесшламливания. В результате была показана принципиальная возможность флотации фосфата без предварительного отмучивания тонких шламов [51-53, 71-78]. Однако сильное пенообразование и плохое разрушение пены создали серьезные трудности при дообогащении мытого концентрата. В процессе этой работы по схеме основной флотации с тремя перечистками пенных продуктов и контрольной операцией из мытого концентрата, содержащего 25,0%

P_2O_5 и 6,8% R_2O_3 , получен концентрат с содержанием 27,5% P_2O_5 и 4,5% R_2O_3 , а также хвосты, содержащие 10,7% P_2O_5 .

Одновременно (1937 г.) были проведены исследования по флотации фосфата с предварительным обжигом дробленого мытого концентрата крупностью -15 мм при температуре 700°C. После измельчения обожженного продукта до крупности – 1 мм и сгущения слива классификатора в сгустителе, проводилась флотация. По схеме основной флотации с тремя перечистками получен концентрат для химической переработки (концентрат 1) с содержанием 30,0% P_2O_5 и 4,0% R_2O_3 , при извлечении 34,5 P_2O_5 от исходной руды и концентрат 2 с содержанием 21,1% P_2O_5 при извлечении 26,4% [73-76].

- В 1966-1973 гг. были проведены лабораторные опыты по извлечению глауконита методом магнитной сепарации из измельченного до крупности -1 мм и обесшламленного мытого фосконцентрата. Из этого концентрата, содержащего 22,8% P_2O_5 и 6,7% Fe_2O_3 была выделена при напряженности магнитного поля 12000 эрстед немагнитная фракция с содержанием 27,0% P_2O_5 и 3,3% Fe_2O_3 при извлечении P_2O_5 37,8% от исходной руды. Отсеянные из исходного мытого концентрата тонкие шламы с содержанием до 20,0% P_2O_5 при извлечении 18,6% представляли собой фосфоритную муку третьего сорта [47, 55, 57, 80]. Кроме того, были проведены лабораторные опыты по флотации фосфата из фракции, крупностью +0,5 мм, выделенной из дробленой до -15 мм мытой руды. В результате, из измельченной до крупности 0,175 мм концентратной фракции +0,5 мм в открытом цикле после основной флотации и двух перечисток, был получен флотационный концентрат с содержанием 27,7% P_2O_5 и 2,4% Fe_2O_3 при извлечении 32,0% P_2O_5 от исходной руды. Полученные в процессе этих опытов фракция -0,5 мм и промежуточные продукты, содержащие 19,0% P_2O_5 при извлечении 26,5% от руды, были рекомендованы использовать в качестве фосфоритной муки [4, 23, 38, 45, 46, 82-84].

В этот же период времени были выполнены исследования по изучению влияния обжига на флотационные свойства минералов, содержащихся в желваковых фосфоритах, и на технологию глубокого их обогащения [3, 4, 15, 17,

41], которые показали на положительную роль обжига в технологии глубокого обогащения желваковых фосфоритов.

- В 1975-1976 гг. были проведены лабораторные исследования по изучению обогатимости фосфоритной руды Егорьевского месторождения различной разновидности, а именно: глинисто-глауконитовой, кварц-глауконитовой и выветрелой. Исследования проводились с использованием методов промывки, магнитной сепарации, обжига и флотации. В результате после промывки исходных проб руды, содержащих 10,0-14,5% P_2O_5 и 8,9-9,5% Fe_2O_3 был получен мытый концентрат, содержащий 22,4-24,2% P_2O_5 и 4,4-5,2% Fe_2O_3 при извлечении P_2O_5 в мытый концентрат 68,3-85,8% от исходной руды. Магнито-флотационная доводка таких мытых концентратов обеспечивала получение флотационного фосфоритного концентрата, содержащего от 27,5 до 28,2% P_2O_5 и от 2,6 до 3,0 Fe_2O_3 при извлечении P_2O_5 от 44,0 до 49,0% от исходной руды [4, 26-28, 43, 44, 49, 64, 85, 86].

В этот период времени (1976 г.) были выполнены лабораторные опыты по разработке наиболее рациональной первично-флотационной технологии глубокого обогащения фосфоритной руды Вятско-Камского месторождения с получением фосфоритных концентратов для химической переработки. В результате был усовершенствован процесс промывки исходной руды, а также определены рецептура флотационных реагентов для флотации фосфатов и параметры процесса флотационного дообогащения мытой фракции исходной руды. Результаты выполненных исследований легли в основу регламента для ТЭО целесообразности производства концентратов пригодных для химической переработки на удобрения, а также и проекта временных кондиций по переоценке запасов этого месторождения, утвержденных ранее на фосфоритную муку.

- 1970-1980 гг. были проведены сначала полупромышленные испытания и укрупненные лабораторные исследования магнитно-флотационной схемы обогащения фосфоритной руды Вятско-Камского месторождения на валовой пробе, весом 60 тонн. Из руды, содержащей 9,7% P_2O_5 по первично-магнитно-флотационной схеме, получен концентрат, с содержанием от 26,5 до 28,0% P_2O_5

при извлечении от 35,0 до 42,0% от исходной руды. В процессе этих испытаний была наработана опытная проба фосконцентрата, содержащая 26,0% P_2O_5 и передана в ЛенНИИгипрохим для технологического опробывания с целью выявления целесообразности переработки фосфоритов этого месторождения на высококачественные удобрения. Полученные положительные результаты этих исследований в ГИГХСе послужили предпосылкой для проведения опытно-промышленные испытания первично-магнитной схемы обогащения фосфоритной руды Вятско-Камского месторождения на пробе весом 200 тонн. Из руды, с содержанием 13,6% P_2O_5 получен мытый концентрат, содержащий 19,0% P_2O_5 , из которого выделена немагнитная фракция, с содержанием до 26,0% P_2O_5 при извлечении ~44,0% от исходной руды, а также тонкодисперстная фосмука (шламы+магнитная фракция) с содержанием более 19% P_2O_5 и извлечением более 40%. [4,32,46-49,66]

Кроме рассмотренных выше исследований по выявлению возможности получения из желваковых фосфоритов фосконцентрата, пригодного для химической на высококачественные удобрения большие аналогичные исследования проводились и с фосфоритовыми рудами Чилисайского месторождения, которая достаточно подробно рассмотрена выше. Результатами этих исследований явилась опытная обогатительная фабрика по обогащению таких руд, которая обеспечивала получение флотационных фосконцентратов, содержащих 24,0-26,0%.

Из всех рассмотренных выше технологий глубокого обогащения руд желваковых фосфоритов [32,46-49,86-90], наиболее приемлемой из них для того времени, как показали лабораторные исследования и опытно-промышленные испытания с желваковыми рудами, является первично-магнитно-флотационная технология глубокого обогащения таких руд, которая включала следующие операции [4, 8,8, 8,9]:

- промывку и классификацию исходной руды (первичное обогащение) с получением мытого концентрата (кл. + 0,5 мм) и отходов промывки (кл.-0,5мм), дробление до 10 мм и измельчение мытого концентрата до – 1 мм, его

обесшламливание (первая стадия) и мокрую магнитную сепарацию обесшламленного мытого концентрата. Затем измельчение немагнитной фракции (НМФ) до – 0,15 мм и ее обесшламливание (вторая стадия), флотацию фосфата из обесшламленной немагнитной фракции с получением фосконцентрата для химической переработки с последующим его сгущением, фильтрацией и сушкой.

В соответствии с этой технологией, промывка исходной фосфоритной руды, содержащей 9,7% P_2O_5 обеспечивает получение мытого концентрата с содержанием 21% P_2O_5 при извлечении 60% от исходной руды. Магнитная сепарация позволяет не только повысить содержание P_2O_5 в материале, направленном на флотацию до 1,7% P_2O_5 , но и вывести из процесса значительное количество глауконитовых шламов. Это позволяет стабилизировать процесс флотации и устойчиво получать концентрат, с содержанием более 27% при технологическом извлечении 35% от исходной руды.

Однако, наиболее высокие по качеству фосфоритного концентрата при глубоком обогащении желваковых руд были получены при использовании в технологических схемах обогащения таких руд обжига. Это обеспечивало получение из обожженных мытых их фракций фосконцентратов на уровне 30% P_2O_5 при достаточно высоком в извлечении P_2O_5 . К сожалению такие технологические схемы были более сложными и дорогими, в связи с чем они не были внедрены.

Наиболее перспективной технологией глубокого обогащения желваковых фосфоритов, с получением из них фосконцентрата для химической переработки на высококачественные минеральные удобрения, разработана в 2014 – 2016 г. НТЦ «ИКИМСО» и кафедрой обогащения МГИ НИТУ МИСиС. В основе этой технологии положена дофлотация фосфата из тонкоизмельченного первичного мытого концентрата в присутствии тонких шламов и повышенной жесткости жидкой фазы флотационной пульпы с использованием собирателей многофункционального действия. Эта технология проверена с положительными результатами на пробе руды песчанистых желваковых фосфоритов Чилисайского

месторождения и на трех пробах мытого фосконцентрата Егорьевского месторождения [91-98].

1.3 Флотационное обогащение фосфоритов

Одним из основных методов обогащения фосфоритовых руд является флотация, широко применяемая, как в нашей стране, так и за рубежом [4, 32, 42, 44, 50, 63, 75, 92-142].

Фосфаты относятся к малорастворимым солеобразным минералам, которые, согласно классификации Эйгельса М.А., относятся к четвертому классу минералов по флотируемости [4, 99]. Ионный характер связи в кристаллических решетках этих минералов обуславливает возможность активного взаимодействия катионов этих минералов с анионами собирателя. Гетерополярные собиратели с карбоксильной группой образуют трудно растворимые соединения с щелочноземельным катионом и являются активными собирателями для апатита и фосфорита. Флотация карбоксильными собирателями чаще всего ведется в щелочной среде, в присутствии соды. При этом, в качестве депрессора минералов пустой породы (силикатов, окислов) используется жидкое стекло [4, 46, 101-112, 115, 120-124].

Фосфатное вещество апатитовых и фосфоритовых руд различно. Предполагается, что фосфаты образовались в рудах путем изоморфного замещения части фосфора в апатите углеродом и одного атома кислорода группой OH , или атомом фтора. При этом, состав фосфатного вещества фосфоритов изменяется в зависимости от степени замещения фосфора углеродом, вследствие чего происходит как бы модификация апатита. Флотация руд с более тонкодисперсными фосфатными минералами, такими, как фторкарбонатапатит, или курскит, протекает менее успешно, чем флотация руд с хорошо окристаллизованным апатитом. Поскольку фосфатное вещество в фосфоритах, в отличие от апатитовых руд, из-за наличия в них различного количества ионов CO_3^{2-} , может быть представлено в общем виде фторкарбонатапатитом, или его

основными модификациями фторкарбонат-гидроксилapatитом, или курскитом, то флотация последних, из различных месторождений фосфорсодержащих руд, протекает неоднозначно и весьма трудно, и в каждом конкретном случае, требует индивидуальной рецептуры реагентов. Кроме этого, трудности флотации таких фосфоритов связаны с наличием в них тонковкрапленных карбонатов, а также с весьма большой чувствительности флотационного процесса к присутствию шламов и ионному составу жидкой фазы пульпы. Особенно заметно нарушается селективность процесса флотации фосфата шламами и при наличии в руде растворимых соединений, коагулирующих шламы [4, 42, 97-103, 116, 120, 139, 141]. В схемах обогащения фосфоритов, несмотря на значительные потери фосфора, как правило, используется обесшламливание измельченных руд перед флотацией.

Фторкарбонатапатит, а для руд Егорьевского месторождения – курскит, имеют кристаллические особенности, характерные для желваковых фосфоритов. Основным отличительным признаком этой группы кальциевых фосфатов является глубокое изоморфное замещение тетраэдров PO_4^{3-} на CO_3^{2-} . При этом, для сохранения электронейтральности структуры таких минералов, необходима компенсация их положительных зарядов. Предполагают, что в этом случае способом такого восстановления электрического равновесия, может быть образование фосфата с дефицитом кальция и формулой $\text{Ca}_{10-n/2} [\text{PO}_4]_{6-n} (\text{CO}_3) \text{F}_2$. В этом случае, места катионов кальция занимает вода [3-5, 15, 16, 41, 42].

Недостаток кальция в фосфате способствует уменьшению его массы, а, следовательно, и его плотности. Для фторапатита эта величина равна $3,19 \text{ кг/м}^3$, а для фторкарбонатапатита она зависит от числа групп CO_3^{2-} в элементарной ячейки: при 1,2 групп CO_3^{2-} плотность равна $2,96 - 3,0 \text{ г/см}^3$, при 0,8 групп – $3,11 \text{ кг/м}^3$.

Такая структура фосфата оказывает влияние на физико-химические свойства минерала. Увеличение содержания CO_3^{2-} приводит к уменьшению параметра a_0 элементарной ячейки фторкарбонатапатита. Так для фторапатита $a_0 = 9,36 - 9,37 \text{ \AA}$, для курскита (1,5 атома углерода) – $9,32 \text{ \AA}$. Это приводит к

уменьшению размеров кристалла фосфата, что связано с ухудшением раскристаллизации минерала и понижением степени симметрии иона PO_4^{3-} . Содержание P_2O_5 в фосфатном веществе фторкарбонатапатита ниже, чем в апатите (32 – 33% против 42%). Отношение $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ для фосфата Егорьевского месторождения составляет 1,580 – 1,602, что свидетельствует о дефиците кальция по сравнению со стехиометрией. Основная масса фосфатного вещества представляет собой кристаллы, размером менее 0,05 мм. Фосфаты с повышенным содержанием углекислоты имеют и большую удельную поверхность. Эта величина связана с кристаллохимическими особенностями фосфата. Минимальные значения ($<1 \text{ м}^2/\text{г}$) характерны для хибинского апатита, максимальные – для фосфатного вещества желваковых фосфоритов (2,3 – 21,8 $\text{м}^2/\text{г}$) [3-5, 15, 16, 63].

Полная удельная поверхность (внутренняя и внешняя) фосфатных руд Егорьевского месторождения равна 4 – 10 $\text{м}^2/\text{г}$. Слабая окристаллизованность фосфата, дефицит кальция в элементарной ячейке, снижающий количество адсорбционных центров на поверхности, увеличение ее гидратированности, в связи с большой удельной поверхностью и повышенным содержанием воды, замещающей кальций в кристаллической решетке, большая гидратированность аниона CO_3^{2-} , по сравнению с PO_4^{3-} определяют пониженные флотационные свойства фторкарбонатапатита. Это находит прямое подтверждение в низкой селективности процесса флотационного обогащения фосфоритов и увеличение расхода реагента в десятки раз [4, 42].

Все вышесказанное непосредственно относится к бедным фосфоритам Егорьевского месторождения. Несмотря на различие кристаллических свойств фосфата, глауконита и кварца, которые находятся в тесной взаимосвязи с их флотируемостью, решение проблемы селективного разделения этих минералов, несмотря на указанные выше трудности, возможно при условии полного раскрытия сростков и использовании флотационных реагентов со специфическими свойствами.

В отличие от некоторых других видов полезных ископаемых, содержащих природно-гидрофобные минералы, такие как уголь, сера, молибден, и др., способные к естественной флотации, фосфоритные руды практически не содержат таких минералов и для обеспечения избирательной способности апатита и фосфата к прилипанию к пузырькам воздуха требуется применение специальных реагентов, усиливающих их гидрофобизацию или гидрофилизацию, что способствует их селективному разделению. При этом следует отметить, что физико-химические и флотационные свойства как фосфатных, так и приместных минералов руд различных месторождений могут иметь существенные различия. Это связано с особенностями генезиса месторождений и вещественного состава сырья, макро- и микроструктурой руд и минералов, характером и тоном их взаимоотношения и т.д.

Поэтому для флотационного обогащения фосфатных руд разных месторождений необходим индивидуальный подбор реагентов и разработка соответствующих схем их флотационного обогащения, хотя имеются общие закономерности флотации таких руд. При этом существуют общие химические классы соединений, к которым принадлежат наиболее эффективные реагенты для флотации различных фосфатных руд, а также используются принципиальные типовые схемы флотации применительные к их разновидностям разных месторождений, нередко разных участков одного месторождения.

В виду того, что флотация достаточно дорогостоящий метод обогащения для такого сырья как фосфатное (концентраты имеют ограниченную цену), то перед этой операцией довольно часто предшествует предварительное обогащение таких руд более экономическими методами, такими как промывка, классификация и разделение в тяжелых средах, если для этого имеются физические предпосылки, т.е. соответствующее свойство разделяемых минералов. Предварительное обогащение сокращает объем материала, подвергаемое флотации и улучшает качества питания.

В настоящее время разработаны режимы прямой и обратной флотации фосфатных минералов. В отличие от прямой флотации, при которой фосфаты

переводят в пенный продукт, обратная флотация предполагает гидрофилизацию и концентрацию фосфатов в камерном продукте с переводом в пену примесных минералов.

Флотация фосфатных руд производится обычно с применением реагентов относящихся к традиционным химическим соединениям, которые используются для других видов несulfидных руд. Это связано с общностью породообразующих минералов, таких как кварц, халцедон, алюмосиликаты, а также карбонаты кальция и магния. Но главное в том, что фосфаты относятся к классу многочисленных полярных солеобразных минералов с многовалентными катионами и полиатомными кислородсодержащими анионами в кристаллической решетке.

В состав, имеющий промышленное значение минералов апатита входят катионы Ca^{2+} и анионы $[\text{PO}_4]^{3-}$, соотношение между которыми варьирует в зависимости от степени замещения в кристаллической решетке тетраэдров $[\text{PO}_4]^{3-}$ на группы $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{OH}]^-$, Cl^- .

В качестве собирателя при прямой флотации фосфатов наиболее часто используются различные анионоактивные ПАВ, с солидофильной группой, способной взаимодействовать с катионами поверхности фосфатов – катионами кальция. В практике флотации фосфатного сырья эти собиратели, обычно, являются техническими многокомпонентными продуктами, по возможности, дешевыми и малodeфицитными, ввиду больших мощностей флотационных фабрик при невысоких ценах на товарные концентраты [4, 41, 42, 116, 125, 136, 137, 141, 144].

Наиболее распространенными реагентами-собирателями для прямой флотации фосфатных минералов являются омыленные карбоновые кислоты. Первоначальная флотация фосфатов производилась олеиновой кислотой. Однако, из-за дефицитности и высокой стоимости этого реагента для флотации фосфатов, в основном, использовались менее дешевые и менее дефицитные флотореагенты этого типа. В 60-х годах для этих целей начали использовать продукт лесохимической переработки – сульфатное мыло, содержащее соли непердельных

жирных и смоляных кислот. Позднее, наиболее широкое применение получили таловые масла (сырое, дистиллированное), которые получались из сульфатного мыла и содержали в качестве активного вещества ненасыщенные карбоновые кислоты. С организацией производства ПАВ на основе нефтесинтеза начали получать побочные технические продукты, которые были пригодны для флотации фосфатных руд. После того, как таловое масло перешло в категорию дефицита, обогатители обратились к синтетическим карбоновым кислотам, получаемым окислением твердых и мягких парафинов и содержащих насыщенные карбоновые кислоты нормального и изостроения. В практике флотации фосфатных руд Российских месторождений использовались другие технические продукты – заменители талового масла. Это, в основном, кубовый остаток высших жирных спиртов [4, 42, 125].

Кроме анионных ПАВ в отдельных случаях для флотации фосфатных руд используются собиратели катионного типа (алифатические амины, их соли) при диссоциации которых образуется поверхностно активный катион, который закрепляется на поверхности кремнистых минералов, обеспечивая их гидрофобизацию. Кроме того для флотации апатита испытывались и другие классы химических соединений анионоактивных и амфотерных ПАВ, такие, как алкилфосфоновые, N-ацилированные аминокислоты и N-ациламиносульфокислоты. Они испытывались в укрупненном или в промышленном масштабе, но практического применения в России пока не получили, хотя за рубежом отдельные торговые марки реагентов этих классов в ряде случаев находят применение в области флотации фосфатного сырья [4, 132].

Карбоксильные собиратели обладают существенными пенообразующими свойствами. Поэтому применение реагентов пенообразователей при флотации фосфатных руд, обычно не требуется. Более того, при использовании этих реагентов, образующаяся при флотации фосфата трехфазная пена часто бывает устойчивой, вязкой, обильной. В этом случае применяются реагенты пеногасители, например, керосин, или другие неполярные соединения, которые, кроме функции пеногашения способствуют улучшению качества фосфатных

концентратов, т.к. усиливают гидрофобизацию поверхности фосфатных зерен за счет закрепления «солюмицелл», в которых коллоидно растворены углеводороды аполярных реагентов. За счет этого увеличивается прочность закрепления частиц на пузырьках воздуха, происходит селективная флокуляция частиц. Благодаря этому появляется возможность флотировать крупнозернистый фосфат после грубого измельчения руды (до – 0,3; - 0,5 мм) [4, 43].

При флотации фосфатов нередко используются специальные дополнительные реагенты разных классов, механизм действия которых раскрыт недостаточно, но положительное их влияние подтверждено практикой. Например, при флотации апатит-нефелиновых руд повышенной степени ошламования и «окисления» применяются реагенты ОП-4 и Неонол из класса оксиэтилированных ПАВ, которые регулируют пену, повышают извлечение P_2O_5 и качество апатитового концентрата. Аналогичные свойства наблюдаются у реагента М-246 (производство Швеции), которые успешно используются при флотации ковдорских магнетит-apatит-бадделеитовых руд [4, 106-108, 116, 125].

Ввиду близости флотационных свойств фосфата и породных минералов, таких как карбонаты, силикаты, алюмосиликаты и окислы для улучшения селекции процесса используются реагенты-модификаторы, способные депрессировать флотацию породообразующих минералов и снизить вредное влияние тонкодисперсных шламов. Для этой цели применяются реагенты, обеспечивающие избирательную гидрофилизацию поверхности отделяемых от фосфата минералов. Наиболее часто для этого применяют силикат натрия (жидкое стекло) и иногда пирофосфат натрия, крахмал и т.д. Действие этих реагентов многообразно: прежде всего, это подавление флотации сопутствующих, преимущественно кремнисто-силикатных и карбонатных минералов, а также пептизация шламов в пульпе, улучшение свойств флотационной пены [4, 29, 42].

Наиболее трудной проблемой является флотационное отделение фосфата от карбонатных минералов – кальция и доломита, имеющих одноименный двухвалентный катион кальция в кристаллической решетке. Селективное отделение карбонатов в условиях прямой фосфатной флотации достигается при

применении органических полимерных реагентов, таких как крахмал, за счет предпочтительной гидрофилизации поверхности карбонатных минералов. Прямая селективная флотация фосфатных минералов из руд осуществляется, обычно, в слабой щелочной среде, значение pH которой находится в интервале 7 – 9 и создается подачей соды каустической или кальцинированной [4, 42, 125].

При обратной флотации фосфата селективно флотируется с переводом в пену примесные минералы – карбонаты (если флотацию ведут в анионном режиме), или кремнистые минералы (если режим флотации катионный). Наиболее эффективное разделение карбонатов от фосфата достигается именно в режиме прямой карбонатной флотации (обратная флотация фосфата), которая осуществляется карбоновыми кислотами в слабо кислой среде, со значением pH 4,5 – 5,0, создаваемой фосфорной кислотой, или с сочетанием ее с серной. Но этот режим до последнего времени не имеет широкого распространения, ввиду высоких затратных показателей. Расход фосфорной кислоты для получения высокой селекции процесса достигал 5-7 кг/т. Однако, исследованиями, проводимыми в последние годы кафедрой Обогащения НИТУ МИСиС и НТЦ ИКИМСО, показана принципиальная возможность снижения расхода этой кислоты за счет изменения технологической схемы флотации и оптимизации условий контактирования пульпы с реагентом. Катионная флотация фосфатных руд также имеет ограниченные применения, чаще всего на стадии доводки фосфатных концентратов, полученных анионной флотацией. В этом случае после обезвоживания таких концентратов и отмывки поверхности минералов от анионоактивных собирателей, производится флотация аминами кварца, который засоряет фосфатный концентрат в процессе анионной флотации. Особенностью катионной флотации фосфатных руд является необходимость тщательного обесшламливания флотации, что неизбежно приводит к снижению извлечения P_2O_5 при обогащении [4, 111, 112, 123, 126, 127].

В настоящее время нами разработаны уникальные флотационные реагенты многофункционального действия, которые обеспечивают высокую селекцию

фосфатных минералов от пустой породы в присутствии тонких шламов и повышенной жесткости флотационной пульпы.

Таким образом, в литературном обзоре сформулированы основные представления по технологии глубокого обогащения фосфорсодержащих руд. Резюмируя их результаты, следует отметить на многообразие известных методов и технологических схем обогащения таких руд. На основании анализа последних, нами определены основные направления исследований по разработке наиболее рациональной технологии глубокой переработки желваковых фосфоритов. При этом основными идеями при решении этой задачи явились:

- определение оптимальной крупности помола мытой фракции изучаемых руд, обеспечивающей практически полное раскрытие сростков;

- флотационное извлечение фосфата из тонкоизмельченной не обесшламленной флотационной пульпы фосфата с применением новых флотационных реагентов, нечувствительных к наличию тонких шламов и солям жесткости, а также обладающих собирательными свойствами, а также регулирующих свойства пены, т.е. реагентов, обладающих многофункциональными свойствами;

- применение технологической схемы обогащения, особенностью которой является то, что перечистные операции осуществляются в открытом цикле, а промпродукты после предварительного сгущения направляются на флотацию фосфата в отдельную операцию флотации.

Выводы к главе 1

1. Желваковые фосфоритные руды российских и зарубежных месторождений различаются качеством руды (содержанием P_2O_5), качеством природной генерации фосфатного минерала – фторкарбонатапатита, характером вкрапленности минералов и особенностями структурно-морфологических их свойств. Следствием этого является различная степень обогатимости желваковых фосфоритов разных месторождений. Наиболее труднообогатимы бедные руды, фосфатный минерал которых представлен курскиком. Содержание P_2O_5 в них составляет не выше 30-33%, а присутствие пелитоморфных примесей

железослюдистых, кремнистых и органических примесей в зернах курскита снижает содержание P_2O_5 в минерале до 28-30%.

2. Желваковые фосфоритные руды всех типов месторождений, содержат около 10-13% P_2O_5 . Фосфатный минерал в этих рудах представлен курскитом. Тончайшее его взаимопроращение с примесными минералами – кварцем, глауконитом, слюдой и органикой, значительно осложняют технологию обогащения таких руд в связи с чем относят их к труднообогатимому сырью.

3. Особенностью структурно-химических и морфологических свойств желваковых фосфоритов всех типов является избирательное распределение фосфата по классам крупности – с максимальной концентрацией P_2O_5 в крупных и средних классах и обогащением мелких и тонких фракций кварцем, глауконитом, глинистыми и слюдистыми минералами. Благодаря этой особенности вещественного состава желваковых руд главным и универсальным методом их обогащения является первичный метод сухой или мокрой (промывки) классификации руды с получением первичного мытого фосконцентрата.

4. Перспективным обогатительным процессом для тонковкрапленных желваковых фосфоритов является флотация. Актуальным является разработка реагентных режимов для повышения контрастности разделения фосфорита и породных минералов.

5. Флотация и применение комбинированной технологии (промывка, классификация, магнитная сепарация, флотация, обжиг) позволят вовлечь в переработку месторождения бедных желваковых фосфоритов.

6. Результаты диссертационной работы имеют научную значимость и перспективу практической реализации.

ГЛАВА 2 МЕТОДИКИ ИЗУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ПРОБ МЫТОЙ ФРАКЦИИ ФОСФОРИТНОЙ РУДЫ ЕГОРЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ИХ ИЗМЕЛЬЧЕНИЮ

2.1 Методики физико-химических и технологических исследований вещественного состава мытой фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения и флотационных свойств основных ее минералов

Для изучения минерального, химического и гранулометрического состава мытой руды Егорьевского месторождения и содержащихся в ней основных породообразующих минералов, в работе использованы стандартные методы их усреднения и отбора проб к исследованиям. Для химического анализа использованы фотометрический, гравитационный, титриметрический и ICP методы. Для поликоличественной оценки элементного состава, включая РЗМ, применялись: масспектрометр с индукционно-связанной плазмой Елан-6100 (Perkin Elmer, США) и оптико-электронный спектрометр Optima-4300 DV (Perkin Elmer, США).

Изучение минерального состава проб проводилось в аншлифах, прозрачных шлифах и искусственных шлифах (протолочках кл. -0,2 мм) в сочетании с расчетным методом по результатам подробного химического анализа. Для минералогического изучения проб мытой фракции руды использованы оптико-минералогический анализ, рентгено-графический, количественный фазовый анализ с использованием внутреннего стандарта, а также изображения в отраженном свете, в обратно рассеянных электронах и комбинированное в характеристическом излучении.

Минералогический анализ выполнен с использованием: стереоскопического микроскопа Laica ML12₅ (Германия), стереоскопического биноккулярного

микроскопа МБС-10 (Россия), поляризационного микроскопа Полам Л-311 (Россия), рентгеновского дифрактометра X'Pert PROMPD (Panalytical, Нидерланды) и на MLA 600 Qvanta 650 (Австралия). Минералогические исследования мытой руды проводились на измельченных пробах крупностью - 0,10 (-0,15) и - 2,5 мм, а также на различных крупнокусковых желваках, наиболее представительной для данного месторождения. Степень раскрытия фосфоритных агрегатов определялась количеством соответствующих сростков, тип которых в пробах, в свою очередь, определялась по содержанию в них рудного минерала.

В работе использованы стандартные методики усреднения и опробования сыпучих материалов различной крупности. При этом минимальная масса представительных сокращенных проб принималась в соответствии с правилом их сокращения по формуле $Q = K \cdot d^2$ (для фосфоритных руд и фактической крупности материала проб -10+0 мм $K=0,1$).[147]

При подготовке технологических проб руды к их изучению вещественного состава и обогатимости рассевом на ситах определялся их гранулометрический состав по 11 классам крупности с последующим химическим анализом каждого класса.

Для определения наиболее полного раскрытия сростков фосфата на лабораторной шаровой мельнице 40-МЛ при Т:Ш = 1:8, были поставлены опыты по измельчению изучаемых проб при различном их времени измельчения. При этом измельчение осуществлялось стадийно, а число стадий подбиралось для каждого варианта помола экспериментальным путем, исходя из оптимального шламообразования и количества сростков фосфата другими минералами.

При разработке технологии глубокого обогащения фосфоритной руды Егорьевского месторождения в первую очередь были проведены опыты по изучению флотационных свойств основных минералов, содержащихся в желваковых фосфоритах, с использованием различных флотационных реагентов. Для этого, как из руды, так и из желваков, измельченных до крупности -0,5 мм, были выделены фосфат, глауконит, кварц и кальцит с максимально возможной степенью чистоты, которые затем измельчались и дотирались до крупности

0,074 мм. После этого они просеивались на ситах с отверстиями 0,074 и 0,040 мм. Подрешетные фракции крупностью $-0,74 +0,040$ мм являлись исходными продуктами чистых минералов для флотации, которые флотировались с использованием депрессоров (жидкое стекло, желатизированный крахмал), собирателей (олеиновая кислота, сырое таловое масло, жирно кислотная фракция талового масла), регулятор среды (кальцинированная сода, серная кислота), поверхностно-активные вещества с многофункциональными свойствами (неонол, «Фосфол-12 Т»). В процессе этих опытов были выявлены оптимальная величина pH для флотации фосфата и наиболее рациональные для фосфата рецептура и реагентные режимы.

Процесс флотации фосфата в значительной степени зависит от гранулометрического и ионного состава флотационной пульпы, а, следовательно, от агрегативной устойчивости ее дисперсной системы частиц, т.е. от коагуляции или пептизации в ней тонких шламов. Для выявления взаимосвязи между реагентом (Фосфол-12Т) и агрегативной устойчивостью дисперсной системы из мытой фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения были проведены по стандартной методике исследования по определению скорости осаждения тонкодисперсной твердой фазы желваковых фосфоритов, а также по измерению величины дзета-потенциала частиц фосфата и глауконита под действием различного количества вышеуказанного реагента. Опыты по определению агрегативной устойчивости дисперсных систем и величины дзета-потенциала, а также описание соответствующих методик и порядок работы на соответствующих установках приведены в главе 3.

В диссертационной работе использован метод инфракрасной спектроскопии, с помощью которого возможно получить информацию о структуре и положениях молекул относительно друг друга и относительно адсорбента [4, 41, 44, 119, 151]. В данной работе ИК-спектроскопия используется для выявления механизма взаимодействия флотационных жирнокислотных реагентов – собирателей и многофункционального реагента «Фосфол-12Т» с поверхностью основного минерала, содержащего в желваковых фосфоритах

Егорьевского месторождения. Эти исследования проводились с чистым минералом фосфатом по специальной методике в НИТУ МИСиС с использованием современной аппаратуры для ИК-спектроскопии, которые достаточно подробно описаны в главе 3.

Использование в диссертационной работе современных инструментальных методов для изучения вещественного состава желваковых фосфоритов, проведения опытов по флотации и определению агрегативной устойчивости дисперсных систем, электрокинетических параметров, т.е. дзета-потенциала фосфата, глауконита и кварца, а также ИК-спектроскопии для выявления взаимодействия реагентов с поверхностью минералов, обеспечивают достоверность полученных результатов исследований при разработке технологии дообогащения мытой концентратной фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения.

2.2 Разделка и подготовка проб концентратной мытой фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения для минералоготехнологических исследований

Для проведения лабораторных технологических исследований по изучению возможности получения из мытой фракции Егорьевской фосфоритной руды высококачественного фосфоритного концентрата, пригодного для химической переработки на растворимые минеральные удобрения, на Лопатинской сушильно-размольной обогатительной фабрики (Воскресенский район, Московская область) были отобраны три ее пробы по 50 кг каждая при различном содержанием в них пятиоксида фосфора. Эти пробы представляли собой сухую кусковую мытую фракцию фосфоритной руды, дробленную до крупности минус 15 мм. Пробы отбирались в различные периоды времени из под дробилки после их сушки и дробления. Качественно-количественная характеристика отобранных проб представлена в таблице 2.1, из которой следует, что содержание P_2O_5 в изучаемых пробах находится в пределах от 19,7 до 25,07%, а среднее содержание

примесных компонентов колеблется в них, т.е. Fe_2O_3 от 5,5 до 6,8%, Al_2O_3 от 2,81 до 3,2%, а CO_2 от 4,8 до 5,45%.

Таблица 2.1 - Характеристика проб мытой фосфоритной руды Егорьевского месторождения (крупность -15+0,5 мм)

Проба	Масса, кг	Массовая доля, %			
		P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	CO_2
Мытый концентрат (1 -ЕФ)	50	19,7	5,7	3,2	5,1
Мытый концентрат (2 -ЕФ)	50	22,6	6,82	2,54	5,45
Мытый концентрат (3 -ЕФ)	50	25,07	5,5	2,81	4,8

По минеральному составу пробы представлены фосфатом – курскином (60-65%), глауконитом (~15%), кварцем (~8%), кальцитом и сидеритом (~7%), а также содержит небольшое количество гипса, пирита и др. В целом вещественный состав изучаемых проб указывает на то, что они являются представительными для концентратных фракций желвакового типа фосфоритов Егорьевского месторождения [3, 4, 15, 21, 22, 41]. При этом, как показали анализы вышеуказанных продуктов, по своему химическому составу пробы соответствовали стандартному качеству, из которых после измельчения получают в виде готовой продукции соответствующую требованиям ГОСТ 5716-74 на фосфоритную муку [3, 4, 65]. Что же касается колебаний содержания пятиоксида фосфора в них, то, очевидно, это связано с местом, временем и способом отбора этих проб.

При проведении исследований по изучению вещественного состава и обогатимости вышеуказанных проб с последующей разработкой рациональной технологии их дообогащения в первую очередь, из мытых кусковых проб руды были сформированы лабораторные технологические пробы массой по 50 кг. С

этой целью исходный кусковой материал проб мытой фосфоритной руды, крупностью - 15 мм предварительно подсушивался на воздухе в лабораторных условиях. Затем, после тщательной шихтовки каждой пробы, обеспечивающей получение содержания P_2O_5 в мытых концентратах по 19,7%, 22,6% и 25% соответственно были подготовлены вышеперечисленные лабораторные технологические пробы к их дальнейшему изучению.

В соответствии со стандартными методами усреднения и опробования сыпучих материалов при крупности – 15 мм от сшихтованных проб мытой кусковой руды, отбирались дубликаты по 8 кг и рабочие навески для сухого и мокрого анализов по 11 кг, для химического, минералогического и спектрального анализов – по 2 кг, а для технологических исследований сухого и мокрого обогащения – по 18 кг.

Схема формирования лабораторно-технологических проб мытой руды для изучения их вещественного состава и проведения опытов по их обогащению, а также порядок подготовки и отбора сокращенных проб к гранулометрическому, минералогическому и химическому анализам приведены на рисунке 2.1. Поскольку отобранные для изучения пробы мытой руды имели предварительную влажность 3%, то перед их разделкой была произведена их подсушка на воздухе. После подсушки все пробы для изучения вещественного состава и технологических исследований додрабливались до крупности – 2,5 мм последовательно с помощью щековой и валковой дробилок с предварительным и контрольным грохочением. Затем каждая проба усреднялась и сокращалась, после чего от них отбирались навески по 1 кг для изучения их вещественного состава, а для проведения технологических опытов по 18 кг. Причем, для выполнения химического и минералогического анализов исходной мытой руды, предварительно от каждой пробы после их дробления были отобраны навески по 800 г, от которых, в свою очередь, после их доизмельчения на дисковом истирателе до крупности 0,25 мм были отобраны навески по 200 и 100 г, после чего они дотирались в истирателе до крупности -0,071 мм. От этих измельченных

навесок отбирались образцы для химического, минералогического и спектрального анализов весом по 100 и 200 г.

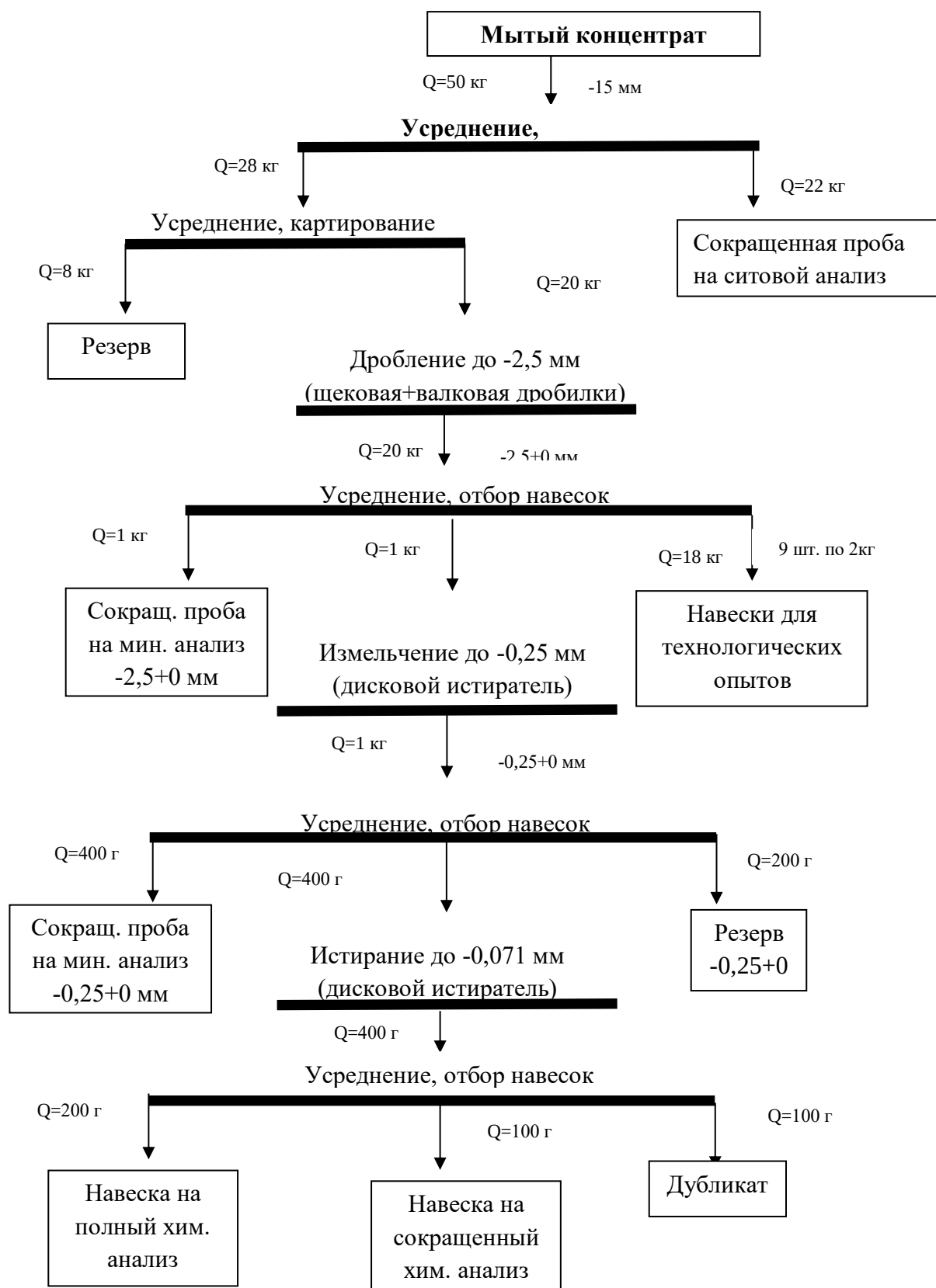


Рисунок 2.1 - Схема разделки лабораторных технологических проб мытой фракции желваковой руды Егорьевского месторождения

В процессе подготовки технологических проб мытой руды к изучению их вещественного состава и обогатимости была определена гранулометрическая характеристика как исходных, так и проб, измельченных до крупности 2,5 мм. При этом, гранулометрический анализ последних выполнялся по классам крупности с последующим химическим анализом каждого класса как сухим, так и мокрым способом. Причем, сухая классификация исходных мытых концентратов выполнялась с дополнительным контрольным ее рассевом и определением P_2O_5 в каждом классе. Это обеспечивало более достоверные результаты гранулометрического состава изучаемых проб.

В результате этих опытов было выявлено, что данные сухого и мокрого ситовых анализов исходных проб мытой руды существенно не отличаются. Некоторые расхождения в показателях по отдельным классам крупности при выполнении как сухих рассевов, так и мокрых, обусловлено как погрешностью методик ситового и химического анализов, выполняемых вручную разными сотрудниками, так и тем обстоятельством, что в отличие от сухого метода, в процессе «мокрого» отсева материала на ситах в водной среде происходит частичное растворение присутствующих в руде легко растворимых солей, а также дополнительное разрушение малопрочных фосфатных и бесфосфатных минеральных образований в результате их гидротации, с переходом в более мелкие классы крупности. Поэтому в наших исследованиях по изучению гранулометрической характеристики исходной кусковой и дробленной до минус 2,5 мм мытой фосфоритной руды, а также продуктов ее обогащения использовался, в основном, мокрый метод ситового анализа.

Результаты этих исследований гранулометрического и химического составов представлены в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2 - Гранулометрическая и химическая характеристика исходного мытого концентрата Егорьевского месторождения (сухой метод ситового анализа)

№ пробы	Класс, мм	Выход		P ₂ O ₅ , %		Fe ₂ O ₃ , %		H ₂ O., %	
		г	%	β	ε	β	ε	β	ε
1-ЕФ	+15	540,8	16,9	24,71	21,2	5,5	13,87	17,67	19,4
	-15+10	704,0	22,0	18,08	20,2	6,48	21,3	16,33	22,6
	-10+5	716,8	28,4	20,3	23,1	6,72	22,43	15,29	22,25
	-5+2	326,4	10,2	19,2	9,94	5,9	10,5	13,1	8,67
	-2+1	172,8	5,4	18,1	4,96	6,8	5,48	10,3	3,62
	-1+0,5	115,2	3,6	19,4	3,54	6,6	3,54	13,4	3,13
	-0,5+0,3	124,8	3,9	17,3	3,42	7,9	4,6	14,2	3,56
	-0,3	499,2	15,6	17,1	13,54	8,28	19,3	17,1	16,77
	Исходная	3200	100	19,7	100	6,7	100	15,4	100
2-ЕФ	+15	453	15,1	25,8	17,24	3,4	11,6	12,4	13,98
	-15+10	732	24,4	25,1	27,1	3,9	20,98	13,1	24,04
	-10+5	723	24,1	24,2	25,21	4,5	24,21	13,2	23,74
	-5+2	273	9,1	18,1	7,29	5,0	10,16	12,1	8,22
	-2+1	125	4,2	17,8	3,1	5,5	5,13	9,6	3,01
	-1+0,5	81,0	2,7	20,3	2,43	5,6	3,78	12,2	2,46
	-0,5+0,3	93,0	3,1	19,7	2,71	5,45	3,78	15,4	2,57
	-0,3	519	17,3	19,21	14,7	5,37	20,72	16,25	20,98
	Исходная	3000	100	22,6	100	4,48	100	13,4	100
3-ЕФ	+15	774,7	28,0	27,2	30,4	3,55	16,6	9,60	25,1
	-15+10	685,7	24,8	25,65	25,4	4,65	19,2	10,60	24,6
	-10+5	710,3	25,7	24,85	25,5	7,85	33,6	9,60	23,1
	-5+2	158,4	5,7	24,35	5,5	8,8	8,3	8,2	4,4
	-2+1	30,7	1,1	24,30	1,0	8,0	1,5	8,0	0,8
	-1+0,5	16,3	0,6	25,15	0,6	5,85	0,6	9,8	0,6
	-0,5+0,3	14,1	0,5	23,60	0,5	5,75	0,5	16,2	0,8
	-0,3	375,8	13,6	20,50	11,1	8,7	19,7	16,2	20,6
	Исходная	2766	100	25,07	100	6,0	100	10,68	100

Таблица 2.3 - Гранулометрическая и химическая характеристика исходного мытого концентрата Егорьевского месторождения, дробленного до -2,5 мм (мокрый метод ситового анализа)

№ пробы	Класс, мм	Выход		P ₂ O ₅ , %		Fe ₂ O ₃ , %		H ₂ O, %	
		г	%	β	ε	β	ε	β	ε
1-ЕФ	+1	100,13	24,1	20,93	25,48	5,8	21,01	14,61	23,8
	-1+0,5	79,81	19,21	24,1	23,38	4,79	13,86	14,09	18,3
	-0,5+0,3	65,64	15,8	22,5	17,95	5,1	12,11	12,36	13,2
	-0,3+0,16	42,79	10,3	19,1	9,93	6,6	10,22	14,8	10,3
	-0,16+0,1	39,88	9,6	14,1	6,83	6,95	10,03	12,64	8,2
	-0,1+0,074	29,91	7,2	16,2	5,89	6,9	7,47	11,51	5,6
	-0,074+0,04	47,03	4,1	18,1	3,74	6,8	4,19	16,24	4,5
	-0,04	40,3	9,7	13,9	6,8	14,47	21,11	24,56	16,1
	Исходная	415,5	100	19,8	100	6,65	100	14,8	100
2-ЕФ	+1	144,67	29,1	25,4	32,4	5,15	26,9	11,8	26,21
	-1+0,5	110,84	22,3	25,3	24,75	4,97	19,44	12,6	21,44
	-0,5+0,3	59,65	12,0	24,3	12,79	5,4	11,37	13,4	12,27
	-0,3+0,16	54,18	10,9	20,1	9,62	5,92	11,32	13,6	11,32
	-0,16+0,1	34,80	7,0	20,9	6,42	5,68	6,98	12,1	7,0
	-0,1+0,074	20,88	4,2	20,5	3,78	5,9	5,9	13,2	4,23
	-0,074+0,04	15,41	3,1	21,1	2,87	5,89	3,17	14,8	3,51
	-0,04	56,67	11,4	14,72	7,36	7,76	15,53	16,6	14,45
	Исходная	497,03	100	22,8	100	5,7	100	13,1	100
3-ЕФ	+1	180,0	35,4	25,35	36,0	4,95	31,9	9,40	31,6
	-1+0,5	98,7	19,4	25,65	19,9	4,15	14,6	9,20	16,95
	-0,5+0,3	47,5	9,4	26,40	9,9	5,30	9,1	8,80	7,86
	-0,3+0,16	56,3	11,1	24,10	10,7	5,75	11,6	13,8	14,55
	-0,16+0,1	28,0	5,5	23,85	5,3	5,35	5,4	14,0	7,31
	-0,1+0,074	18,8	3,7	24,35	3,6	6,3	4,2	12,2	4,23
	-0,074+0,04	13,1	2,6	23,85	2,5	5,75	2,7	15,2	3,75
	-0,04	65,5	12,9	23,33	12,1	8,75	20,5	12,68	15,53
	Исходная	507,9	100	24,95	100	5,5	100	10,53	100

Из представленных таблиц 2.2 и 2.3 следует, что несмотря на сравнительное мелкое ее дробление до крупности -0,5 мм, сохраняется характерная для данного рудного сырья контрастность распределения фосфатов в крупной (-15 +0,5 мм) фракциях руды, достаточной для осуществления гранулометрической классификации по заданной граничной крупности с высокими технологическими показателями. Аналогичные выводы вытекают из данных таблицы 2.3. Из гранулометрического состава измельченных проб до крупности -2,5 мм также следует, что более 60% фосфата концентрируется в классе +0,16 мм, т.е. концентрация основной массы фосфата в крупных классах соблюдается и предостаточно тонком помоле фосфоритов.

Сопоставленная оценка гранулометрического состава исследуемых проб мытой руды с прежними данными гранулометрических анализов аналогичных проб, средних по месторождению, указывает на незначительное их отличие. Это обусловлено методом и способом отбора проб мытой фосфоритовой руды, при их формировании для исследований, а именно, отбором, в основном, крупнокускового материала после его дробления.

2.3 Определение оптимальных параметров измельчения первичного мытого концентрата, обеспечивающие максимально возможное раскрытие сростков фосфата

Основная сложность в применении флотационного метода для дообогащения мытой дробленной руды Егорьевского месторождения, крупностью - $15+0,5$ мм заключается, в необходимости извлечения фосфата из весьма тонко измельченного исходного флотационного материала. Для этого требуется его измельчить до крупности менее $0,15$ мм, при которой обеспечивается максимально полное раскрытие сростков фосфата с глауконитом, кварцем и другими минеральными компонентами.

Такое тонкое измельчение первичного мытого фосконцентрата, как правило, сопровождается повышенным шламообразованием. Выход шламовой фракции мельче 40 микрон при таком помоле может колебаться в зависимости от качества руды от 50 до 60% , причем с обогащением тонких классов из-за пониженной твердости курскита фосфатом. Поэтому, традиционно применяемое при флотационном обогащении фосфоритных руд, предварительное обесшламливание тонкоизмельченного первичного фосконцентрата перед его флотацией в нашем случае не приемлемо, т.к. это может быть связано с высокими потерями полезного компонента со шламами.

В рамках выполненной работы, для установления оптимальной крупности помола изучаемых проб первичного мытого фосконцентрата, при их флотационном обогащении, были поставлены несколько помолов, а именно,

стандартный для рудного помола сырья до крупности – 0,2 мм и более тонкий, как наиболее оптимальный для наших условий, помол до крупности – 0,15 мм и – 0,1 мм.

Ранее выполненными исследованиями технологов и минералогов [3, 4, 15, 41] было показано, что основная масса сростков фосфата в мытом первичном фосконцентрате раскрывается при измельчении до крупности – 0,1 мм. Эти выводы подтверждены при выполнении исследований по гравитационному анализу первичного мытого фосконцентрата в тяжелой жидкости в интервалах узких фракций плотности. Было установлено, что лишь при весьма тонком измельчении этого материала до - 0,1 мм с помощью центрифугального анализа удастся получать в узкой фракции плотности $+ 2,95 - 3,0 \text{ г/см}^3$ фосконцентрат с содержанием от 28 до 29% P_2O_5 при извлечении от класса – 0,1 + 0,03 мм до 60%. Содержание P_2O_5 в смежных фракциях $+2,8 - 2,9 \text{ г/см}^3$ составляла примерно 26%, а в общем продукте $+2,8 - 3,0 \text{ г/см}^3$ оно находилось на уровне 26,9 – 27,1%. Содержание вредной примеси в этом продукте, т.е. Fe_2O_3 составляла 2,5 – 3,1%. Эти данные согласуются с кривой теоретической обогатимости тонко измельченного первичного мытого фосконцентрата, полученного из фосфоритной руды Егорьевского месторождения [3, 4, 15, 41].

Вышеуказанные предпосылки указывают на то, что одним из основных методов для получения положительных результатов дообогащения первичного мытого фосконцентрата может быть флотационный метод. При этом основным условием для эффективного извлечения из мытой руды фосфата требуется измельчение ее до крупности – 0,15 мм или до – 0,1 мм. Именно поэтому в данной работе основным методом дообогащения первичного фосконцентрата был определен флотационный, но при весьма тонком измельчении питания флотации.

Для определения наиболее полного раскрытия зерен фосфата в измельченных пробах мытого фосконцентрата, в процессе их рудоподготовки были поставлены, ряд опытов по измельчению изучаемых проб до различной крупности. Измельчение проб мытого фосконцентрата, вес которых был 1 – 2 кг, осуществлялась стадийно сухим способом, в лабораторной шаровой мельнице

типа 40-МЛ при Т:Ш - 1:8 по стадийной схеме. При этом общее время стадийного измельчения для проб, весом 1 кг, составляло 30 минут, а для проб, весом 2 кг – 55 минут. В процессе выполнения этих опытов крупность помола проб определялась по выходу классов - 0,074 и – 0,04 мм. Продолжительность измельчения по стадиям и число стадий подбирались для каждого варианта помола экспериментальным путем, исходя из условий минимизации шламообразования и количеству сростков фосфата с другими минералами.

По результатам проведенных наладочных опытов, приняты следующие режимные условия измельчения первичных мытых фосконцентратов до флотационной крупности:

а) помол до крупности – 0,15 мм: продолжительности измельчения в первой стадии – 10 минут, во второй стадии – 10 минут и в третьей стадии – 10 минут;

б) помол до крупности – 0,1 мм: продолжительности измельчения в первой стадии – 15 минут, во второй стадии – 20 минут и в третьей стадии – 20 минут.

В указанных режимах измельчения производилась подготовка навесок первичного мытого концентрата для опытов флотации.

Результаты гранулометрического и химического анализов измельченных проб до флотационной крупности мытых первичных фосконцентратов приведены в таблице 2,4 из которой следует, что для изучаемых проб увеличение тонины помола с 0,15 до 0,1 мм приводит к увеличению на 4,7% количества тонкого класса (- 0,04 мм), а, следовательно, и количества тонких шламов. Причем этот класс обогащен пятиокисью фосфора, что особенно проявляется в тонком помоле более богатых проб №2-ЕФ и №3-ЕФ.

Таблица 2.4 - Гранулометрический и химический составы измельченного первичного фосконцентрата при различной крупности помола

№ пробы	№ опыта, время помола, мин	Классы крупности, мм	Выход		P ₂ O ₅		Fe ₂ O ₃ общ	
			г	%	Массовая доля, %	Извлечение, %	Массовая доля, %	Извлечение, %
1-ЕФ	Помол №1	+0,15	2,64	3,9	2,22	0,44	7,7	3,95
	t-30	-0,15+0,1	27,23	18,4	19,6	18,3	7,8	18,92
		-0,1+0,071	13,17	10,2	18,2	9,42	6,32	9,75
		-0,071+-0,04	33,15	22,4	19,1	21,71	6,67	22,67
		-0,04	66,74	45,1	21,9	50,13	6,54	
Исходный продукт		148	100	19,7	100	6,61	99,91	
	Помол №2	+0,1	7,05	34,7	5,19	1,25	6,95	4,94
	t-55	-0,1+0,071	35,4	23,6	16,3	19,52	6,57	23,46
		-0,071+0,04	33,6	22,4	21,6	32,42	6,8	23,0
		-0,04	73,95	49,3	22,3	55,8	6,51	48,55
		Исходный продукт		150	100	19,7	99,97	6,61
2-ЕФ	Помол №1	+0,15	3,27	3,2	20,84	2,92	6,7	3,74
	t-30	-0,15+0,1	20,25	19,8	22,1	19,16	5,92	20,49
		-0,1+0,071	8,39	8,2	24,6	8,83	5,0	7,19
		-0,071+-0,04	25,04	24,5	20,43	21,92	6,05	25,91
		-0,04	45,32	44,3	24,32	47,17	5,51	42,67
Исходный продукт		102,3	100	22,84	100	5,72	100	
	Помол №2	+0,1	5,17	3,5	19,18	24,16	4,38	21,45
	t-55	-0,1+0,071	36,9	25,0	23,8	23,98	5,71	23,35
		-0,071+0,04	33,65	22,8	24,1	51,86	6,59	55,2
		-0,04	71,88	48,7				
		Исходный продукт		147,6	100	22,63	100	5,82
3-ЕФ	Помол №1	+0,15	2,7	3,17	21,65	2,8	6,9	3,93
	t-30	-0,15+0,1	16,05	18,77	24,99	19,19	5,0	16,87
		-0,1+0,071	4,9	5,81	25,1	5,99	4,8	5,01
		-0,071+-0,04	22,49	26,2	24,06	25,79	5,7	25,33
		-0,04	39,39	46,05	24,55	46,23	5,4	48,86
Исходный продукт		85,53	100	24,45	100	5,9	100	
	Помол №2	+0,1	3,4	2,27	22,41	24,2	5,15	22,7
	t-55	-0,1+0,071	35,4	23,62	24,5	21,2	5,5	19,9
		-0,071+0,04	31,1	20,74	24,5	54,6	6,15	57,4
		-0,04	80	53,37				
		Исходный продукт		149,9	100	23,97	100	5,72

Выполненные экспрессные исследования оптико-минералогического анализа, загрубленных (-0,15мм) и тонкоизмельченных (-0,1 мм) помолов показали, что для обоих помолов сохраняется высокая степень раскрытия минеральных компонентов. Изучение минеральных сростков в технологических помолах первичных фосконцентратов показало, что в помолах -0,1 мм

содержится 6–8%, а в помоле –0,15 мм содержится 8-12% фосфата с видимыми включениями других минералов. При этом фосфат и глауконит представляют собой тесно микроскопическое взаимопроращение минералов, а фосфат и кварц – сростки с широкой вариацией относительного содержания этих компонентов. Кроме того, в помолах присутствуют также фосфатно-глинистые, железо-фосфатные и фосфат-карбонатные агрегаты. Последние представлены сростками с взаимным проращением их друг с другом, иногда с заметной границей срастания. Фосфат и гидроокислы железа образуют агрегаты, в которых последние присутствуют в виде пленок, корочек, точечных и пелитоморфных включений. Фосфатно-глинистый материал образует рыхлые, легко разрушаемые стяжения с переменным количеством компонентов.

Выполненные исследования по изучению характера и количества сростков минералов в помолах первичных фосконцентратов показало на необходимость достаточно тонкого их измельчения для достижения селекции при отделении фосфата от примесных минералов.

В целом результаты гранулометрического, химического и экспрессного оптико-минералогического анализов измельченных проб промытых первичных фосконцентратов показали, что с увеличением помола изучаемых проб количество образующих в них тонкодисперсных шламов (мельче 40 мкм) возрастает с 43,1% при помоле 0,15 мм до 47,2% при помоле 0,1 (проба 1); с 44,3% при помоле – 0,15 мм до 48,7% при помоле – 0,1 мм (проба 2) и с 46,05% при помоле – 0,15 мм до 53,37% при помоле -0,1 мм (проба 3):

- при тонко измельченном (-0,1 мм) и загрубленном (-0,15 мм) помолах изучаемых проб первичного фосконцентрата, наблюдается высокая степень раскрытия минеральных компонентов. Причем, существенное увеличение количества нераскрытых фосфатных сростков при помоле до крупности – 0,15 мм относительно тонкоизмельченного помола, не наблюдается, что, очевидно, в значительной мере связано с особенностями вещественного состава исследуемых проб. Поэтому флотационные опыты по извлечению фосфата изучаемых проб

более целесообразно проводить при крупности – 0,15 мм, как, более экономически, так и технологически;

- шламовые фракции во всех случаях обогащены фосфатом, вследствие более легкого измельчения последнего;

Исходя из вышеизложенного, при проведении исследований по флотационному дообогащению проб первичного мытого фосконцентрата, опыты по их флотации проводились без обесшламливания. При этом опыты флотации проводились с применением двух новых принципиально отличных рецептур и реагентных режимах, кроме того, как отмечалось выше, опыты флотации фосфата проводились как по классической технологической схеме, так и по схеме дофлотации фосфата из всех промпродуктов.

Выводы к главе 2

1. Трудная обогатимость желваковых фосфоритов объясняется следующими основными причинами: сложностью минерального состава, близостью физико-химических свойств основных минералов и их тонким взаимопроращением, повышенным содержанием в исходной руде и мытой ее фракции полуторных окислов, пониженным содержанием P_2O_5 в фосфатном минерале, наличием в его составе до 6% двуокиси углерода и целого ряда загрязняющих его других минералов, вследствие чего, содержание пятиокси фосфора в таких фосфатах не превышает 33%.
2. При изучении вещественного состава и обогатимости проб мытой фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения, были применены стандартные методы их усреднения и отбора навесок для исследований. Химический, минералогический и гранулометрический состав измельченных проб, а также наличие в них сростков определялись с применением современных высокоточных инструментальных методов анализа.

3. Использование в диссертации современных высокоточных инструментальных методов анализа различных продуктов и процессов обеспечивали достоверность полученных результатов исследований при разработке технологии глубокого обогащения изучаемых проб фосфоритной руды.
4. Формирование лабораторно-технологических навесок мытой фракции фосфоритной руды для проведения опытов по их обогащению, а также порядок подготовки проб к гранулометрическому, химическому и минералогическому анализам, проводилось в соответствие со схемой обработки проб мытого фосконцентрата для анализов и флотации.
5. При подготовке технологических проб мытой руды к флотации были определены гранулометрические характеристики исходных и измельченных до крупности -2,5 мм проб, при этом гранулометрический их состав выполнялся по классам крупности с последующим химическим анализом каждого класса.
6. Выполнены исследования по выявлению оптимальной крупности помола тонкоизмельченных проб первичного мытого концентрата для их флотационного обогащения. Установлено, что при тонкоизмельченном (-0,1 мм) и загрубленном (-0,15 мм) помолах изучаемых проб первичного фосконцентрата наблюдается высокая степень раскрытия минеральных компонентов, причем существенного увеличения количества нераскрытых фосфатных сростков при помоле до крупности 0,15 мм, относительно тонкоизмельченного помола, не наблюдается, что, очевидно, в значительной мере связано с особенностями вещественного состава исследуемых проб. Поэтому флотационные опыты по извлечению фосфата из них более целесообразно производить при крупности минус 0,15 мм, как наиболее экономически, так и технологически.

ГЛАВА 3 ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ЖЕЛВАКОВЫХ ФОСФОРИТОВ ЕГОРЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

3.1 Геолого-минералогическая характеристика фосфоритовых руд Егорьевского месторождения

Егорьевское месторождение желваковых фосфоритов расположено в 80 км к юго-востоку от Москвы. Оно является одним из первых, освоенных горно-химической промышленностью, в результате чего на его базе в советское время был создан достаточно крупный Подмосковский горно-химический комбинат, производящий из руд этого месторождения более 2,0 млн. тонн 19% по P_2O_5 фосфоритной муки – прекрасного экологически чистого фосфор содержащего минерального удобрения.

Фосфориты и фосфоритные руды являются многокомпонентными системами, в состав которых входят фосфат, глауконит, кварц, глинистые минералы и, в качестве примесей, пирит, минералы группы гидроокислов железа, карбонаты (кальцит, сидерит), гипс, полевые шпаты и серия акцессорных минералов. Все эти минералы, кроме фосфата относятся к вредным примесям, отрицательно влияющим на получение фосконцентрата для химической переработки, вызывая снижение его качество, а также повышенный расход реагентов и энергии.

В состав вмещающих пород, как и в состав руд, входят те же минералы, но, соотношение их резко меняется. Если в рудах основную роль играют фосфат и глауконит, то во вмещающих породах – глауконит, кварц и глинистые минералы.

Среди руд Егорьевского месторождения выделены три геолого-промышленные разновидности, объединяющие в один геолого-промышленный тип глауконитовых руд, а именно глинисто-глауконитовая, кварцево-глауконитовая и окисленная, выветренная [1, 3, 4, 15, 41].

Технологические свойства указанных разновидностей исследованы. Кроме того, для глубоких зон залегания выделены пиритизированные глинисто-глауконитовые и кварцево-глауконитовые руды, технология переработки которых пока не изучена.

Основные полезные ископаемые в рудах Егорьевского месторождения, т.е. фосфор содержащие минералы, залегают в двух продуктивных горизонтах, а именно, нижеволжском и вышеволжско-рязанском. Горизонты разделены слабо фосфатизированными глауконитовыми песками, мощностью от 1,1 до 3,4 м с рассеянными в них желваками фосфата [1-9, 12-15].

Нижеволжский фосфатный слой, мощностью 0,2 – 0,5 м, представлен желваками фосфоритов, плотно сгруппированными в глауконитовом глинистом песке. Преобладающая часть желваков этого слоя принадлежит глинистому типу. В зонах более глубокого залегания фосфоритный слой сцементирован в конгломератовидную плиту.

Вышеволжско-рязанский фосфатный слой, мощностью 0,6-1,5 м, состоит из желваков фосфорглауконитового типа, залегающих в кварцево-глауконитовом песке, слабо сцементированном фосфатно-карбонатным цементом. В верхней части этой серии находится фосфоритовый слой, состоящий из оолитовой песчанистой глины, с включениями желваков фосфата с железисто-оолитовыми зернами. В более глубоких зонах этот слой сцементирован в плотную плиту. Этот горизонт отличается от нижеволжского преобладанием фосфоритов глауконитового типа и поэтому имеет более высокое содержание полуторных окислов.

Содержание P_2O_5 в руде и верхних слоях колеблется от 7,5 до 16,6%, в нижних слоях от 7,5 до 21%. Средневзвешенное содержание P_2O_5 по двум слоям составляет 12 – 13%. Содержание P_2O_5 в кварц глауконитовых песках колеблется от 3 до 7%, в среднем примерно 5%.

Фосфоритная руда, обоих слоев в основном, представлена желваковыми фосфоритами. Это шероховатые, или, в той, или иной степени, окатанные фосфоритные конкреции, размером от 0,5 до 5 см, достигающие иногда 10 – 35

см. В ряде случаев, конкреции представляют собой сплошную плиту. Твердость фосфоритов по шкале Мооса – $2 \div 3$.

Гранулометрический состав такой фосфоритной руды и содержанием в ней фосфорного ангидрида по классам крупности представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Гранулометрическая характеристика фосфоритной руды Егорьевского месторождения

№ п/п	Класс крупности, мм	Выход, %	Содержание P_2O_5 , %	Извлечение P_2O_5 , %
1	+25	3	21,0	5
2	-25+3	22	22,6	39
3	-3+0,5	15	19,5	23
4	-0,5	60	7,0	33
+25-0		100	12,4	100

Из приведенной таблицы 3.1 следует, что среднее содержание P_2O_5 в классе +0,5 мм колеблется от 19,5 до 22,6%, составляя в среднем 20-22% с общим выходом этого класса ~40%. Отсюда и вытекают задачи первичного обогащения руды. Поэтому в общем виде схема обогащения желваковых руд заключается в промывки поступающей на обогащение руды с последующим разделением ее по классу +0,5 мм и получением первичного мытого фосконцентрата. Как правило, более 60% такого концентрата представлено кварцево-глауконитовым фосфоритом, который слагает плотные желваки, и фосфатизирующие обломки фосфоритной плиты. Однако около 30% такого концентрата в следствии наличия в нем карбонатов составляет слабо карбонатный фосфорит, в котором содержится повышенное количество CO_2 . В небольших количествах в нем присутствуют также глауконитовые желваки, фосфаритизированная древесина, кальцитовые обломки и кремниевая порода.

Фосфат в желваковых фосфоритах слагает, в основном, цемент породы, скрепляющий кварцевые и глауконитовые зерна, и, как правило, присутствует в трех разновидностях:

- фосфат изотропный, бесструктурный, темный содержит включения пелитоморфного глинистого материала, гидроокислов железа, пирита и органического вещества. Эта разновидность фосфата является преобладающей, ею сложены все имеющиеся фосфатные зерна и основная часть цемента породы;
- микроскопический фосфат, светлый, заметно чище предыдущей разновидности, в основном, скрепляющий различные зерна породы. Эта разновидность составляет около 10% от всего фосфата;
- фосфат радиально-лучистый, кристаллический, является наиболее чистой разновидностью, слагает цемент, породы в форме тонких светлых оторочек вокруг зерен и отдельных участков цемента. Данная разновидность составляет не более 5%.

Главная особенность фосфата желваковых фосфоритов, как отмечалась выше, это высокая степень изоморфного замещения группы PO_4^{3-} на CO_3^{2-} . Содержание CO_2 в фосфате достигает 6 – 6,5%, а P_2O_5 понижено до 29,0-33,0%. Входящая в молекулу фосфата углекислота, как бы расшатывает ее, делает фосфат более растворимым, в связи с чем желваковые фосфориты – весьма подходящее сырье для производства фосфоритной муки, издавна используемая, как удобрение, в России и в других странах.

Общей особенностью желваковых фосфоритов, в том числе и Егорьевских, является наличие в них достаточно высокого содержания окислов железа и алюминия. Поэтому технология глубокого обогащения таких руд с получением концентратов, пригодных для кислотной переработки в удобрения, до сегодняшнего периода времени не разработана.

Средний химический и минеральный составы Егорьевских фосфоритов приведены в таблице 3.2 и 3.3 [3, 4, 15, 41].

Таблица 3.2 - Средний химический состав фосфоритов Егорьевского месторождения, %

Компоненты	Руда верхнего пласта	Кварц- глауконитовые пески	Руда нижнего пласта	Добываемая руда	Мытый концентрат
P ₂ O ₅	14,0	5,0	11,0	11,2-15,3	21,5
CO ₂	3,0	2,1	2,65	2,5-6,0	4,0
SO ₃	1,0	0,5	0,85	0,7-1,2	1,5
F	1,5	0,5	1,2	1,2-1,7	2,35
CaO	21,8	9,7	19,8	18,0-24,0	33,9
Na ₂ O	0,85	1,2	1,0	0,9	0,5
K ₂ O	1,4	2,2	1,5	1,5	0,7
MgO	0,5	0,5	0,5	0,5-2,0	0,5
MnO	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Fe ₂ O ₃	10,86	13,85	7,75	8,5-12,5	7,5
Al ₂ O ₃	8,58	8,65	5,88	4,5-7,0	4,7
SiO ₂	32,44	48,65	43,4	31,0-41,0	17,8
TiO ₂	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
FeS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
C _{орг}	0,5	0,3	0,5	0,5	0,7

Таблица 3.3 - Минералогический состав фосфоритов Егорьевского месторождения, %

Состав	Пласт		Глауконитовые пески
	верхний	нижний	
Фторкарбонататпатит	42,0	33,0	15,0
Гидрослюды	8,3	9,0	15,5
Пирит и марказит	1,5	1,5	1,5
Гидроксиды и оксиды Fe	5,0	2,0	1,5
Кальцит	0,5	1,5	2,5
Кварц	8,0	14,2	11,1
Полевой шпат	0,8	1,5	1,3
Гипс	1,1	1,1	0,5
Глауконит	30,9	33,3	49,1

Из приведенных данных таблиц следует, что фосфоритные руды Егорьевского месторождения, в основном, представлены фосфатом (33-42%), глауконитом (23-37%), кварцем (8-14%) и гидрослюдами (8-12%). В небольших количествах имеются гидроокислы железа (2,5%), пирит (1,5%), кальцит (0,15-1,5%), сидерит (0,5-1,5%), гипс, органическое вещество, циалиты и ряд акцессорных минералов.

При эксплуатации Егорьевского месторождения использовалась селективная выемка обеих фосфатных слоев с удалением в отвал разделяющего их кварц-глауконитового песка, т.к. в то время отсутствовала эффективная технология его обогащения. При первичном обогащении, руды верхнего и нижнего горизонтов смешивались с выделением из них единого мытого концентрата (класс +0,5 мм), который после сушки и измельчения используется как фосфоритная мука в виде готового фосудобрения для непосредственного внесения в почву. Ситовой анализ мытой руды, дробленной до -5 мм, и ее химический состав по классам крупности приведен в таблице 3.4.

Таблица 3.4 - Ситовой и химический состав мытого концентрата (крупность -5 мм)

Классы, мм	Выход, %	P ₂ O ₅ , %		Fe ₂ O ₃ , %		Al ₂ O ₃ , %	
		Масс. доля	Извлечение	Масс. доля	Извлечение	Масс. доля	Извлечение
-5+3	18,7	23,32	21,3	5,16	12,7	2,74	14,7
-3+2	12,3	24,09	15,1	5,07	8,6	2,6	9,6
-2+1	18,0	23,20	21,1	5,68	13,4	2,6	13,6
-1+0,5	9,6	23,20	10,9	6,57	8,3	2,77	7,2
-0,5+0,25	11,9	18,99	11,0	9,3	14,6	3,82	13,1
-0,25+0,15	8,8	13,64	5,8	10,23	11,8	4,37	11,0
-0,15+0,074	7,0	15,24	5,2	10,05	9,3	3,97	8,0
-0,074+0,04	3,5	18,39	3,1	9,95	4,6	4,23	4,2
-0,04+0,02	3,0	18,49	2,7	10,89	4,4	4,71	4,0
-0,02	6,7	11,66	3,8	13,9	12,3	7,33	14,2
Исходная	100	20,47	100	7,56	100	3,48	100

Фосфат в рудах Егорьевского месторождения является основным полезным веществом, составляющим конкреции желваков; кварц встречается в виде зерен 0,1-0,3 мм различной степени окатонности; глауконит – в виде округлых зерен 0,01-0,5 мм с преобладанием мелких фракций; пигментный глауконит, пирит, гидрослюдистые минералы, обычно, тонко распылены в фосфатном веществе желваков; гидроокислы железа представляют собой продукт разрушения глауконита и пирита; кальцит слагает обломки раковин.

Фосфат в рудах представлен фторкарбонатапатитом (курскитом) и находится, как отмечалось выше, в нескольких модификациях: фосфатный цемент желваков, свободные мелкие зерна фосфата, корочки радиально-лучистого фосфата на зернах кварца и глауконита, сростки фосфата с глауконитом и глинистым веществом. Подавляющая часть фосфата встречается в тонком взаимопроращении с глауконитом и кварцем. При разделении руды, крупностью 0,15 мм в тяжелых жидкостях, выделяется фракция, содержащая не более 28,5-30% P_2O_5 , при извлечении 50-55%. Фосфатное вещество фосфоритов Егорьевского месторождения содержит около 34% P_2O_5 , но практически удается выделить фосфатные продукты с содержанием P_2O_5 не более 29,5-30,5%.

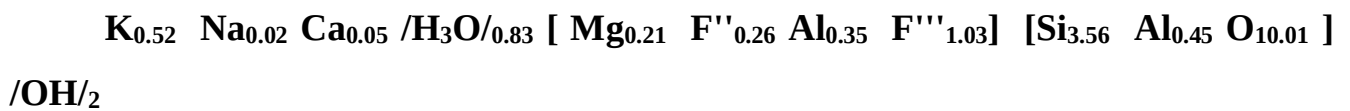
Фосфатные минералы слагаются беспорядочно расположенными пучками игольчатых кристаллов, длиной 3-4 мм. Все промежутки между пучками заполнены органическим веществом в виде гуминовых кислот, битума, остаточного угля, или чешуйками гидрослюды и пигментного глауконита. Характерна пористость фосфата, как следствие выщелачивания кальцита. Фосфатное вещество Егорьевского месторождения относится к группе апатитовых минералов со значительным замещением фосфора и кальция на другие элементы. Состав фосфата может быть выражен следующей суммарной химической формулой [3, 15, 41]:



$\overset{\cdot}{R}$ – натрий,

$\overset{\cdot\cdot}{R}$ - слагается из железа и алюминия с небольшой примесью редкоземельных элементов.

Глауконит в Егорьевских фосфоритах является одним из основных породообразующих минералов. Он также представлен несколькими разновидностями: густо окрашенный (почти черный) в виде почковидных овальных зерен, слабо окрашенный мелкозернистый неправильной формы, слабоокрашенные с темно-зеленой корочкой с включением органических веществ. Зерна глауконита состоят из высоко железистой гидрослюды с небольшими примесями фосфата, органического вещества, пирита, гидрогетита. Наиболее чистая разновидность глауконита может быть представлена следующей химической формулой [3, 15, 41]:



Кварц в Егорьевских фосфоритах образует зерна, различной степени окатанности, размером 0,05 -0,3 мм. Поверхность зерен, обычно, корродированна глауконитом и фосфатом, которая образует пленки и корки. Кальцит в Егорьевских фосфоритах встречается в виде обломков белемнитов, раковин и растительных остатков. Полевые шпаты образуют окатанные и угловато-окатанные зерна, размером 0,1-0,3 мм, а глинистое вещество представлено гидрослюдами, приближающимися по своему составу к пигментному глаукониту [3, 4, 15, 41].

Егорьевские фосфоритовые руды и продукты их переработки характеризуются следующими физико-механическими свойствами:

- максимальная крупность фосфоритной руды, обычно, определяется габаритами мергелистых плит с размером 1000 на 1000 мм;
- статистическая прочность желваков характеризуется средним пределом прочности при одноосном сжатии и равна 25-66 кг см²;
- плотность фосфоритной руды колеблется от 2,7 до 2,8 г/м³, а ее насыпная плотность – от полтора до 1,6 т/м³.
- насыпной вес фосфоритной руды 1,5-1,6 т/м³;
- содержание глинистых примесей в фосфоритной руде от 2,4 до 8,9%;
- влажность текущей руды 20%;

- угол естественного откоса в покое находится в пределах от $44^{\circ} 22''$ до $46^{\circ} 30''$, а в движении от $40^{\circ} 55''$ до $40^{\circ} 18''$;

- фосфоритная руда и продукты первичного обогащения относятся к классу не слежующихся материалов. При минимальном содержании глинистых примесей (менее 10%) способность к налипанию не обнаружена;

- при влажности от 5 до 80% руда и продукты ее обогащения смерзаются. При влажности менее 5% смерзаемости не наблюдается. При смерзании до температуры -10° сохраняется пластичность материала и только при дальнейшем снижении температуры ниже 11°C , образуются смерзшиеся куски, которые должны подвергаться дроблению и измельчению;

- глауконит имеет значительно большую магнитную восприимчивость в сравнении с фосфоритом и кварцем. Для разделения этих минералов по магнитным свойствам требуются аппараты с сильным электромагнитным полем (15000-20000 эрстед);

- фосфорит обладает незначительной величиной радиоактивности.

Для производства фосфорсодержащих минеральных удобрений в основном используются руды, в которых фосфат представлен фторапатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, карбонатапатитом $2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, гидроксилapatитом $\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$, франколитом $\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,2}\text{C}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{F}_{1,8}\text{OH}$, курскитом $\text{Ca}_{10}\text{P}_{4,8}\text{C}_{1,2}\text{O}_{22,8}(\text{F}_2\text{OH})_{3,2}$ [4]. Фосфаты в этих рудах образуют микроскопические или субмикроскопические кристаллы, имеющие волокнистую или лучистую форму. Плотность вышеуказанных фосфатов в зависимости от их химического состава колеблется от 3,2 до $2,95 \text{ г/см}^3$. Из приведенных выше формул фосфатов видно, что некоторые из них за счет замещения фосфора атомом углерода во фторапатите, содержат различные его количества. Это сказывается как на параметрах их кристаллической решетки, так и на растворимости в воде и кислотах [3, 4,15,41]. При этом по степени замещения во фторапатите фосфора углеродом фосфаты различных месторождений располагаются в непрерывный ряд, конечные числа которого, т.е. фторапатита и фторкарбонитапатита (курскит) отличаются между собой также и основным параметром кристаллической решетки « α_0 », который

равен 9,36 и 9,30 соответственно. Кроме того, курскит за счет наличия в нем углерода значительно беднее (~ 10%) фосфором, но характеризуется повышенной растворимостью [3, 4, 15, 41]. При прокаливании фосфатов, содержащих углерод, из них удаляется вода и углерод в виде CO_2 , вследствие чего образуются кристаллы близкие к фторапатиту [3, 41].

Структурные различия фторапатита и фосфатного вещества в желваковых фосфоритах отражаются на специфичности физических, физико-химических и флотационных их свойствах. В частности, в отличие от фторапатита они имеют в зависимости от месторождения большую (~ в 20 раз) удельную поверхность и адсорбционную способность по отношению к анионным собирателям, которая располагается в следующий убывающий ряд: фторкарбонатапатит желваковых фосфоритов, фторкарбонатапатит ракушечных фосфоритов, фторкарбонатапатит платформенных фосфоритов, хибинский апатит. Однако флотационная активность указанных минералов при использовании карбоксильного собирателя изменяется в обратном порядке [4]. Большая удельная поверхность желваковых фосфатов при их флотации требует почти в 10 раз больше анионного собирателя, чем при флотации хибинского апатита. Это объясняется не только наличием в таких фосфатах изоморфных примесей (углерода, воды), но и пониженным числом активных центров для закрепления собирателя на плоскости раскола кристалла. Подтверждается это тем, что краевой угол смачивания у апатита равен 32° , а у фосфата он не превышает $10-15^\circ$. Все это указывает на то, что с учетом вышеуказанных свойств желваковых фосфоритов повышение эффективности флотационного извлечения фосфата из полиминеральной пульпы возможна только с использованием собирателей, обладающих повышенной селективностью и специфическими свойствами.

3.2 Изучение вещественного состава проб мытой фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения

Фосфоритовые руды Егорьевского месторождения, так же как и желваковые фосфориты других месторождений, имеют сложный минеральный состав. Особенностью таких руд является то, что содержание P_2O_5 в них в значительной мере зависит от места нахождения в месторождении. В частности, руды фосфоритных слоев, залегающие близко к поверхности, а также руды краевых зон из-за гидротермальных процессов в значительной степени выщелачены и дезинтегрированы с полным разрушением целого ряда минералов, а именно, кальцита, сидерита, глауконита и пирита. В результате в поверхностных зонах месторождений за счет процессов окисления и выщелачивания происходит естественное обогащение руд, вследствие чего, после промывки таких руд исходное содержание P_2O_5 в мытом концентрате значительно выше, чем из рядовой руды. Причем, крупные классы в таких мытых концентратах содержат желваки с высококачественным маложелезистым фосфатом (до 26% P_2O_5). В то же время фосфоритные слои, залегающие ниже уровня грунтовых вод, в меньшей степени затронуты процессом выветривания, чем слои, лежащие у поверхности. В результате фосфориты более глубоких горизонтов содержат меньше P_2O_5 , но больше карбонатов и железо содержащих минералов, входящих в основном в цемент фосфоритной плиты. Кроме того, в желваковых фосфоритах основная масса фосфоритного вещества с примесями остальных минералов концентрируется в так называемых желваках, крупностью более 0,5мм, которые сцементированы фосфатом. При этом, фосфатный цемент представлен довольно однородной аморфной, или микрокристаллической массой, пигментированной тонкодисперсным органическим веществом, сульфидами и другими примесями.

В целом глауконитовые руды различных месторождений и участков Егорьевского массива, как правило, содержат одни и те же минералы, но количественно они могут значительно отличаться друг от друга [3-7, 14, 15]. В таблице 3.5 приведен химический состав основных минералов в рудах

Егорьевского месторождения, из которой следует, что фосфат в них содержит не более 29% P_2O_5 . Это в основном, объясняется тем, что фосфатный минерал в изучаемых пробах представлен курскиком, который содержит до 6% CO_2 , а подавляющая часть фосфата в этих пробах находится в тонком взаимопроращении с глауконитом и кварцем.

Таблица 3.5 - Химический состав основных минералов в руде фосфоритов Егорьевского месторождения

Минералы	Плотность	Массовая доля, %										
		Компоненты										
		P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	Н.о.	CO_2	F	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	SiO_2
Фосфат 1	2,9	29,00	3,1	0,6	4,16	5,72	2,63	44,1	1,15		4,50	-
Фосфат 2	2,85	28,57	2,89	0,91	5,56	5,74	2,87	41,31	1,2		4,32	-
Глауконит 1	2,7-2,8	0,51	17,1	9,81	-	-	-	0,43	0,19	5,81	4,9	54,1
Глауконит 2	2,8-2,9	0,93	20,3	10,73	-	-	-	0,41	0,39	7,3	5,4	52,9
Кварц	2,6-2,7	2,76	0,99	-	88,79	-	-	-	-	-	-	88,1
Кальцит	2,7-2,8	0,79	0,98	-	0,40	-	-	53,94	-	-	-	-
Сидерит	>2,9	2,3	51,02	2,99	-	25,4 0	-	5,09	-	0,74	-	11,13

Исходя из вышеуказанных особенностей желваковых фосфоритов, изучение вещественного состава их является необходимым этапом для разработки научно-обоснованной технологии глубокого обогащения таких руд, к которым относятся фосфориты Егорьевского месторождения. Поэтому, учитывая, что руды различных участков последнего отличаются по качеству, то исследования по изучению вещественного состава и обогатимости концентратной фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения, осуществлялась на трех лабораторно-технологических пробах мытой фосфоритной руды с различным содержанием в них фосфата и других основных компонентов (таблица 3.6).

Таблица 3.6 - Минеральный состав изучаемых проб мытых фракций (класс + 0,5 мм) фосфоритной руды Егорьевского месторождения.

Минералы	Пробы мытого фосконцентрата			
	Массовая доля, %			
	1-ЕФ	2-ЕФ	3-ЕФ	Средние по месторождению
Фосфат	63,2	65,0	71,6	60-74
Глауконит	20,1	14,0	12,8	12-20
Кварц	7,1	6,0	5,1	5-8
Калиевый полевой шпат	1,5	1,0	0,7	1-1,5
Кальцит	1,0	3,0	2,8	3-7
Сидерит	2,0	1,0	0,6	4-5
Пирит	2,8	3,0	2,3	1,0-2,5
Гематит	2,3	2,5	2,0	1,8-3
Плагиоклаз	1,3	1,0	0,6	-
Сумма	98,9	96,5	99,5	

Из приведенных таблиц 3.5 и 3.6 следует, что изучаемые лабораторно-технологические пробы, характеризующие первичный мытый концентрат желваковых фосфоритов Егорьевского месторождения содержали от 19,7 до 25,0% P_2O_5 , 13,0-15,0 SiO_2 , 2,0-3,0 Al_2O_3 , около 40,0% CaO , 5,5% CO_2 , 5,0-7,0 Fe_2O_3 , и 4,5% п.п.п. Фосфатное вещество в этих пробах представлено минералом

курскитом, а примесные минералы-кварцем-до 6,0%, глауконитом-до 20%. полевым шпатом-до 2,0%, кальцитом-до 4,0% и гипсом-до 2,5%. Курскит (фторкарбонатапатит) в этих пробах относится к числу фосфатных минералов с наиболее низким в нем содержанием P_2O_5 (не выше 34,0%), а присутствие в зернах этого минерала пелитоморфных включений железослюдистых и кремистых примесей снижает содержание в них P_2O_5 до 28,0-30,0%. Содержание фосфата в изучаемых пробах составляет от 60 до 70%.

Особенностью структурно-механических и морфологических свойств желваковых фосфоритов, в том числе Егорьевских, является избирательное распределение фосфата по классам крупности с максимальной концентрацией P_2O_5 в крупных и средних классах и обогащением мелких и тонких фракций кварцем, глинистыми и слюдистыми минералами. Благодаря этой особенности вещественного состава желваковых руд, главным и универсальным методом их обогащения является первичный метод сухой или мокрый (промывка) классификация исходной руды.

При изучении вещественного состава мытой фракции руды крупностью +0,5 мм Егорьевского месторождения, были применены современные методики исследований, стандартные методы их усреднения и отбора проб.

Минералогические и химические исследования мытой фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения проводились в ВИМСе на измельченных пробах крупностью -0,10 мм (тонкоизмельченные пробы) и -2,5 мм, а в НИТУ МИСиС на различных крупнокусовых желваках, наиболее представительных для данного месторождения.

Химический состав изучаемых проб мытой фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения, а также состав примесных в них компонентов приведен в таблице 3.7, из которой следует, что согласно данным по семнадцати элементов химического анализа трех изучаемых проб мытой руды, массовая доля P_2O_5 в них составляет 19,7%, 22,6% и 24,9%. При этом, по данным полного химического анализа по 53 компонентам средней пробы 2-ЕФ (таблица 3.8) фосфатные желваки в наибольшей степени обогащены стронцием (1870,7 г/т) и

барием (113,3 г/т), а содержание в них Р.З.М. находится на уровне десятков г/т: иттрий-53,6 и цезий-74,3. Содержание экологически контролируемых элементов, таких как U, Th, As, Hg, Cd, Pb, Zn, Co и др. не превышают таковых или ниже чем в других известных месторождениях желваковых фосфоритов [3, 4, 15].

Таблица 3.7 - Химический состав изучаемых и средних по месторождению проб мытых фракций (класс +0,5 мм) фосфоритной руды Егорьевского месторождения.

Компоненты		Пробы мытого фосконцентрата			
		Массовая доля, %			
		1-ЕФ	2-ЕФ	3-ЕФ	Средние по месторождению
Оксид фосфора	P ₂ O ₅	19,7	22,6	24,9	20,6-21,5
Оксид железа (общ.)	Fe ₂ O ₃ общ.	6,7	4,48-6,45	5,9	9,1-7,5
Оксид алюминия	Al ₂ O ₃	3,1	2,54	2,9	3,6-4,7
Оксид кальция	MgO	0,7	0,58	0,8	0,7-1,0
Закись железа	FeO	2,0	0,75	0,9	-
Оксид кальция	CaO	32,0	39,6	37,2	31,5-33,4
Сера общая в пересчете на SO ₃	SO ₃	1,0	1,57	1,5	0,8-1,5
Фтор	F	2,5	3,50	2,5	2,5-2,36
Потери после прокаливании	Ппп	8,47	9,40	8,61	-
Двуокись углерода	CO ₂	4,85	5,45	5,3	4,9-4,0
Оксид калия	K ₂ O	0,7	0,79	0,73	-
Оксид натрия	Na ₂ O	1,6	0,91	0,69	-
Оксид марганца	MnO	0,1	0,13	0,11	-
Оксид кремния	SiO ₂	17,2	13,4	13,2	17,2-17,8
Оксид титана	TiO ₂	0,1	0,12	0,1	-
Углерод органический	C _{общ.}	0,7	0,80	0,7	0,7-0,75
Железо общее	Fe _{общ.}	4,1	3,92	3,6	-

Таблица 3.8 - Полный химический состав средней пробы мытой фракции фосфоритной руды

№	Элемент		Содержание, мкг/г (г/т)	Метод анализа
1.	Литий	Li	7,0	МС, АЭ
2.	Бериллий	Be	2,1	МС
3.	Скандий	Sc	5,8	МС
4.	Ванадий	V	96	АЭ
5.	Хром	Cr	46	МС, АЭ
6.	Кобальт	Co	6,9	МС, АЭ
7.	Никель	Ni	34	МС, АЭ
8.	Медь	Cu	40	МС, АЭ
9.	Цинк	Zn	120	МС, АЭ
10.	Галлий	Ga	3,2	МС
11.	Мышьяк	As	5,9	МС
12.	Селен	Se	2,9	МС
13.	Рубидий	Rb	23	МС
14.	Стронций	Sr	2100	МС, АЭ
15.	Иттрий	Y	71	МС
16.	Цирконий	Zr	69	МС
17.	Ниобий	Nb	4,2	МС
18.	Молибден	Mo	1,6	МС
19.	Родий	Rh	< 0,01	МС
20.	Палладий	Pd	< 0,3	МС
21.	Серебро	Ag	< 0,1	МС
22.	Кадмий	Cd	0,18	МС, АЭ
23.	Олово	Sn	2,4	МС
24.	Сурьма	Sb	1,4	МС
25.	Теллур	Te	0,12	МС
26.	Цезий	Cs	1,1	МС
27.	Барий	Ba	110	МС, АЭ

№	Элемент		Содержание, мкг/г (г/т)	Метод анализа
28.	Лантан	La	76	МС
29.	Церий	Ce	150	МС
30.	Прозеодим	Pr	19	МС
31.	Неодим	Nd	76	МС
32.	Самарий	Sm	14	МС
33.	Европий	Eu	3,3	МС
34.	Гадолиний	Gd	15	МС
35.	Тербий	Tb	2,1	МС
36.	Диспрозий	Dy	12	МС
37.	Гольмий	Ho	2,4	МС
38.	Эрбий	Er	6,4	МС
39.	Тулий	Tm	0,86	МС
40.	Иттербий	Yb	5,4	МС
41.	Лютеций	Lu	0,81	МС
42.	Гафний	Hf	0,69	МС
43.	Тантал	Ta	0,47	МС
44.	Вольфрам	W	2,3	МС
45.	Рений	Re	< 0,008	МС
46.	Иридий	Ir	< 0,01	МС
47.	Платина	Pt	< 0,03	МС
48.	Золото	Au	< 0,06	МС
49.	Ртуть	Hg	< 0,1	МС
50.	Таллий	Tl	0,10	МС
51.	Свинец	Pb	27	АА
52.	Висмут	Bi	0,32	МС
53.	Торий	Th	5,7	МС
54.	Уран	U	45	МС

Гранулометрическая характеристика дробленой до -2,5 мм изучаемой средней пробы мытой фракции фосфоритной руды, т.е. 2-ЕФ и ее минералогический состав приведены в таблицах 2.2 и 3.6, а результаты анализа раскрытия в ней фосфоритовых агрегатов по каждому классу крупности приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 - Результаты анализа раскрытия фосфоритовых агрегатов

	Класс крупности, мм	Свободные	Богатые	Рядовые	Бедные	Сумма
1	+0,80	0	96,3	0	3,7	100
2	+0,50-0,80	0	79,4	8,8	11,8	100
3	+0,25-0,50	0	67,8	25	7,2	100
4	+0,22-0,25	51,2	32,1	11,9	4,8	100
5	+0,17-0,22	82,6	11,6	4,4	1,4	100
6	+0,10-0,17	92,8	0	0	7,2	100
7	+0,08-0,10	89,4	10,6	0	0	100
8	-0,08	95,4	4,1	0,5	0	100

Примечание 1. Проба обесшламлена по крупности -0,044 мм.

Примечание 2. Тип сростков определяется по содержанию в них рудного минерала.

Свободные – объем рудного минерала в сростках 96-100%, среднее 98%; **богатые** – 95-71%, среднее 83%; **рядовые** – 70-31%, среднее 51%; **бедные** – 30-6%, среднее 18%; **нерудные** – 5-0%, среднее 2,5%.

Из таблиц 2.2, 3.6 и 3.9 следует, что распределение фосфорсодержащих зерен (кусков) по классам крупности весьма неравномерное, в частности:

-в материале -0,17 мм, выход которого 19,7%, а содержание P_2O_5 -14,72%, концентрируется в основном кварц, глауконит, гидроокислы железа и в незначительном количестве (~10%) весьма тонкие единичные зерна апатита и фосфата, а также сростки последнего с другими минералами;

-в материале +0,17 мм, выход которого 80,3%, концентрируется основная масса фосфата (~20% P_2O_5) в виде обломков в сочетании с присутствующими в руде другими минералами, причем содержание фосфата и сопутствующих ему минералов в различных классах крупности различно с преобладанием в более крупных классах фосфата, карбонатов и гидроокислов железа, а в мелких глауконита и гидроокислов железа.

В таблице 3.9 приведены результаты анализа раскрытия фосфоритовых агрегатов (желваков) в изучаемой средней пробе мытой фракции дробленной руды до крупности -2,5 мм. Поскольку степень раскрытия фосфоритовых агрегатов определяется количеством соответствующих сростков, тип которых в пробе, в свою очередь, определяется по содержанию в них рудного минерала, то в приведенной таблице 3.9 такие сростки условно подразделены на «свободные»,

«богатые», «рядовые» и «бедные», а средний объем рудного минерала в последних находится на уровне 98%, 83%, 51% и 18% соответственно. Кроме того данные результатов анализа раскрытия фосфоритовых агрегатов показывают, каким образом распределены вышеуказанные сростки по классам крупности, а именно, наиболее низкое содержание сростков фосфата с сопутствующими минералами, находится в классе крупности -0,17 мм, т.е. в этом материале происходит практически полное раскрытие сростков. Это указывает на то, что в процессе подготовки мытой фракции желваковых фосфоритов к флотационному обогащению, необходимо ее измельчать до крупности менее 0,17 мм, т.к. при таком помоле руды образуется незначительное количество сростков.

Минералогические исследования по изучению распределения основных минералов по классам крупности в мытой фракции дробленной руды Егорьевского месторождения показали, что с уменьшением крупности фосфоритов увеличивается доля свободных зерен минералов. Так в классе +0,22мм относительная доля свободных зерен составляет 51,2%, а в классе крупностью - 0,08мм доля свободных зерен составляет 95,4%. Это указывает на то, что при создании технологии глубокого обогащения руд желваковых фосфоритов, обеспечивающей селективное извлечение фосфата, с получением высококачественного фосфоритного концентрата при максимально возможном извлечении P_2O_5 необходимо тонкое измельчение руды, которое обеспечит полное раскрытие сростков фосфата с другими минералами.

В таблице 3.6 приведены данные анализа минерального состава изучаемых тонкоизмельченных проб. Из этих данных следует, что эти пробы состоят из одних и тех же минералов, но при различном их соотношении, а именно, фосфата от 60 до 70%, глауконита от 12 до 20%, кварца от 5 до 8%, кальцита от 3 до 7%, сидерита от 4 до 6%, пирита от 1 до 1,5% и гематита от 1,8 до 3%. Фосфат в этих пробах представлен тремя структурными разновидностями: скрытокристаллический (аморфный), микрокристаллический (микрозернистый) и радиально-лучистый. Причем первые две разновидности играют основную роль в пробах. Отличительной особенностью Егорьевских фосфоритов является наличие

в них глауконита, гидроокислов железа и органического вещества, насыщающего фосфат углеродом (до 6%) и придающее ему коричневый, или буро-коричневый, или темно-серый оттенок.

Распределение основных минералов в мытой фракции желваковых фосфоритов изучались на ее средней пробе, дробленной до крупности 2,5 мм. В приведенном рисунке с фотографиями минерального состава каждого класса крупности дробленной исходной пробы мытой фракции фосфоритной руды с соответствующими к нему комментариями достаточно наглядно показаны, какие и как распределены по крупности основные минералы, содержащиеся в изучаемой пробе (приложение 1).

Из этих фотографий видно также, какие в этой пробе содержатся минералы, чем они характеризуются, и в какой степени они распределены по классам крупности, а именно:

- Обломки фосфоритов, фосфоритовые агрегаты, которые представляют собой практически аморфную смесь минералов, темно-коричневого и черного цвета, иногда с включениями органических остатков, а также обломков кварца, измененных полевых шпатов, гидрослюда и глауконита. Размер агрегатов колеблется в зависимости от класса крупности. Эти фосфорсодержащие агрегаты концентрируются в классах +0,80-0,22 мм;

- Карбонат, который представлен хрупкими обломками зерен. Отмечаются как редкие прозрачные угловатые обломки, так и преобладающие молочно-белые и желтоватые плотные зернистые агрегаты. Обломки зерен карбоната отмечаются практически во всех классах крупности;

- Глауконит, который представляет собой шаровидные стяжения и землистые агрегаты темного зеленовато-черного цвета, иногда покрытые пленками гидроокислов железа. Поверхность агрегатов в большинстве случаев гладкая, блестящая. При надавливании рассыпается в землистый порошок. Этот минерал, в основном, присутствует в классах +0,22-0,17 мм;

- Пирит, который представлен мелкозернистыми угловатыми агрегатами зерен светло-желтого цвета с металлическим блеском. Он присутствует в классе +0,22-0,25 мм;

- Гидроокислы железа, которые представляют собой плотные комковидные агрегаты, темно-коричневого и бурого цвета, часто охристые. Они содержатся, в основном, в классах +0,25-0,08 мм.

- Плагиоклаз, который представлен угловатыми, реже угловато-окатанными фрагментами зерен серо-белого, или серо-розоватого цвета. Он встречается во всех классах крупности.

- Кварц, который представляет собой окатанные, практически прозрачные фрагменты зерен со стеклянным блеском, иногда носящие следы ожелезнения. Он присутствует в классах +0,22-0,08 мм.

- Апатит, который представлен редкими окатанными фрагментами зерен очень светло-желтоватого, сероватого оттенка, полупрозрачными, со стеклянным блеском. Он содержится в классах +0,17-0,08 мм.

- Гидрослюда, которая представлена редкими фрагментами и агрегатами, встречается преимущественно в мелких классах крупности (максимальное содержание отмечается в классе крупности -0,08мм). Цвет выделений светло-серый, иногда с легким зеленоватым оттенком.

Желваки в фосфоритных рудах характеризуются чрезвычайно тонким вкраплением и взаимопроращением минералов. Основная масса сростков фосфата с другими минералами раскрывается при измельчении желваков до крупности менее 0,17 мм. При разделении последних в тяжелых жидкостях выделяется фосфатная фракция с содержанием P_2O_5 не более 30%, при извлечении 50-55%. Поскольку в фосфате желваковых руд, т.е. курските, до 25% фосфора замещено углеродом, то теоретическое содержание P_2O_5 в этом минерале составляет примерно 33%. В реальных курскитах содержание P_2O_5 редко превышает 29%, что связано, как отмечалось выше, с загрязнением его тонкодисперсными глауконитом, кварцем, гетитом, водой, органическим веществом и т.д. Исходя из этого изучение вещественного состава желваковых

фосфоритов является необходимым для разработки научно-обоснованной технологии глубокого обогащения таких руд.

Желваковые фосфоритовые месторождения представляют собой в основном слои рыхлых кварцглауконитовых песков, в которых сконцентрированы фосфор содержащие желваки, стяжения и гальки с размером от 1-2 до 5-15 см и более. В продуктивных их слоях присутствуют черные окатанные гальки, зеленоватые или темно-бурые до темных оттенков желваки с шероховатой поверхностью уплощенной, эллипсоидальной и неправильной формы. Желваки и гальки как правило цементируются фосфатом в единую сложную конкрецию. Именно этим обстоятельством обусловлено обогащение пятиокси фосфора в крупных классах желваковых фосфоритов по сравнению с вмещающими в них рыхлыми песками. В зернистом материале таких фосфоритов главную роль играют глауконит и кварц, в незначительном количестве присутствуют полевые шпаты, слюда и акцессорные минералы. Содержащиеся в таких рудах зерна глауконита и кварца имеют различные размеры и они неравномерно распределены в цементирующей фосфатной массе.

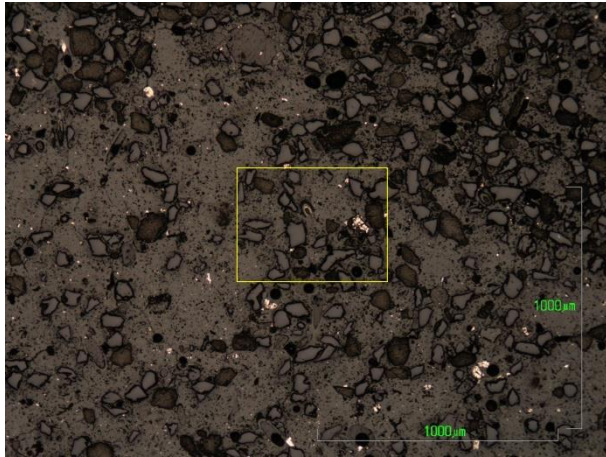
Исходя из выше изложенных предпосылок, а также учитывая, что на различных участках месторождения фосфорсодержащие желваки, из которых в основном состоит первичный мытый фосконцентрат, отличаются друг от друга как по крупности, так и по своему качеству, были выполнены исследования по изучению минерального состава самих желваков, наиболее характерных для Егорьевского месторождения. Для этой цели были отобраны семь таких образцов желваков. Три из них по своей контрастности значительно отличались друг от друга, в связи с чем именно эти образцы были детально изучены, а именно: первый (аншлиф 689), пятый (аншлиф 702) и седьмой (аншлиф 829). На рисунках 3.1, 3.2, 3.3 изображены фотографии с фрагментами фосфоритовой конкреции вышеуказанных образцов, особенности минералогического состава которых изучены достаточно детально, а именно:

Образец №1 (рисунок 3.1(а, б, в, г, д)) представляет собой конкреционную форму фосфоритов с равномерно распределенными по массе зернами попутных

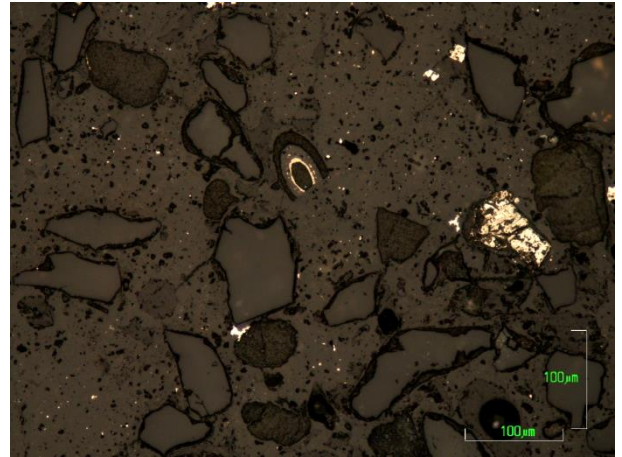
фосфориту минералов кварца, глауконита, полевых шпатов, пирита, рутила. Цемент конкреции занимающий около 80% объема преимущественно состоит из скрытокристаллических выделений кальциевых фосфатов, относящихся к группе апатита, глинистых минералов и гидроокислов железа. Химический состав оксидных минеральных фаз в этом образце приведен в таблице 3.10 с комментариями, из которой следует, что изучаемый образец имеет сложный минеральный состав, состоящий из фосфатного вещества, содержащего 31,36% P_2O_5 и традиционных для желваковых фосфоритов попутных ему минералов. Причем среди последних преобладают зерна глауконита и кварца, а прочие минералы присутствуют в подчиненном количестве. Наиболее крупные зерна таких минералов не превышают 0,15 мм, а средний их размер равен 0,05-0,10 мм. Пирит, выделение которого имеют биогенное происхождение встречается в виде агрегатов и скоплений частиц тонкой вкрапленности по массе фосфоритов и продуктов замещения органических остатков моллюски. На рисунке 3.1(а) приведено изображение, полученное в обратно рассеянных электронах сульфида железа биогенного происхождения, то есть в остатках моллюска. Размер сульфида железа в последних варьирует от долей микрометров до 0,15 миллиметров.

Из вышеизложенного следует, что селективное извлечение фосфата из аналогично изученному образцу желваков возможно при их измельчении до крупности не ниже 0,15 мм, то есть до практически полного раскрытия сростков.

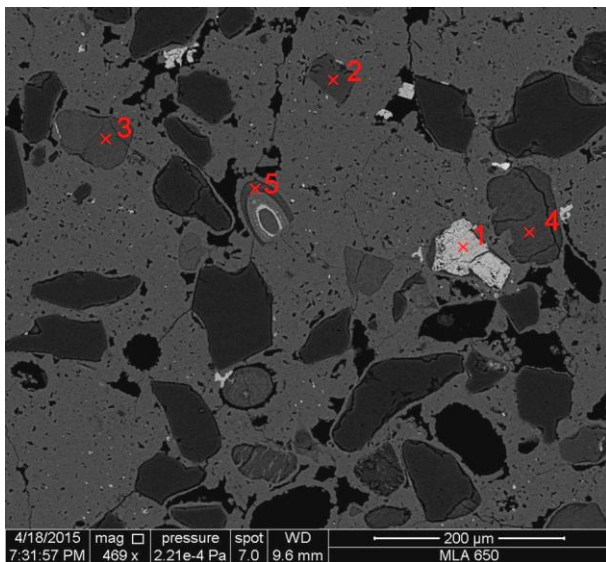
a



б



в



г

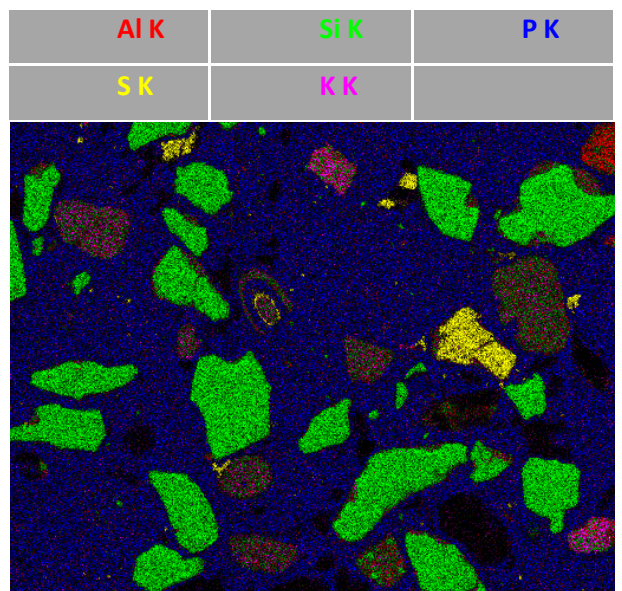


Рисунок 3.1 (а, б, в, г) - Изображение фрагмента фосфоритовой конкреции образца №1. Цифрами на рис. в) обозначены минералы: 1 - пирит; 2 - КПШ; 3, 4 - глауконит; 5 - глауконит с тонкодисперсным гидроксидом железа. Изображение а, б) - в отраженном свете; в) - в обратно рассеянных электронах; г) - комбинированное в характеристическом излучении элементов

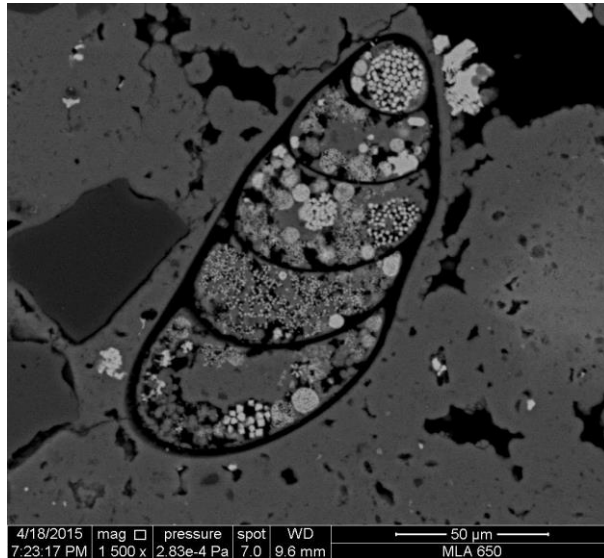


Рисунок 3.2 - Фрамбоидальный (агрегаты микрокристаллов сферической формы) пирит в остатках моллюска. Изображение в обратно рассеянных электронах

Таблица 3.10 - Химический состав оксидных минеральных фаз в образце №1

Содержание, %								Примечание
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	F ₂ O	P ₂ O ₅	
4,05	1,49	0,78	52,74	1,06		4,07	31,36	Фосфатное вещество конкреции (желваков), рис. 1-1в, спектр 1
56,02	16,51	17,48	0,86	3,15	5,98			Глауконит в смеси с гидроксидами железа, рис. 1-1в, спектр 2
54,71	12,31	22,21	0,86	3,17	6,74			Глауконит, рис. 1-1в, спектр 3
54,23	7,79	27,00	0,73	2,98	7,27			Глауконит в смеси с гидроксидами железа, рис. 1-1в, спектр 4
65,93	19,04				15,03			КППШ (калиевый полевой шпат), рис. 1-1в, спектр 5
100,00								Кварц, рис. 1-1в, спектр 6
54,93	40,02	3,89	0,00	1,16				Каолинит, рис. 1-1в, спектр 7
65,66	19,45	0,00	0,00	0,00	14,89			КППШ (калиевый полевой шпат), рис. 1-2в, спектр 2
56,59	13,73	17,95	0,00	3,77	7,96			Глауконит, рис. 1-2в, спектр 3
56,64	15,26	19,09	0,00	3,23	5,78			Глауконит, рис. 1-2в, спектр 4

Образец №5 (рисунок 3.3-3.5) представляет собой конкреционную форму фосфоритов с неравномерно распределенными по массе зернами попутных фосфату минералов кварца, пирита, рутила, глауконита (редко) и глинисто-кремнисто железистыми стяжениями (микроконкреции). Цемент конкреций занимающий более 90 % их объема по химическому составу аналогичен фосфориту в образце №1 и состоит из скрытокристаллических выделений кальциевых фосфатов (группа апатита), глинистых минералов и гидроокислов железа.

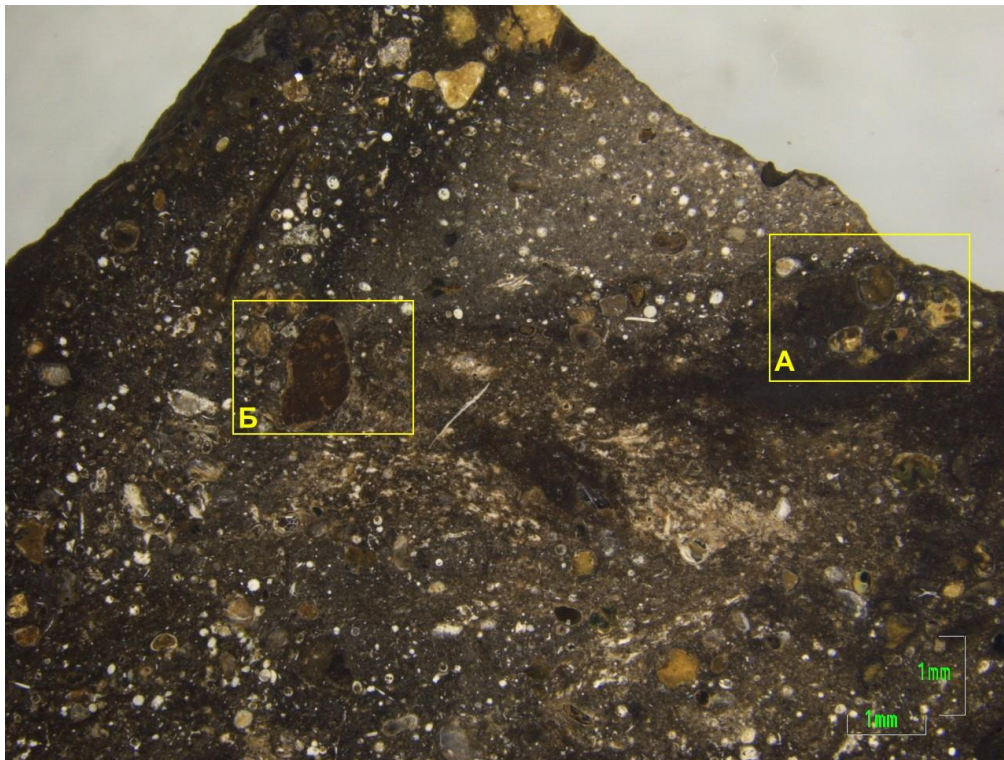


Рисунок 3.3 - Общий вид фосфоритной конкреции фосфоритов под стереомикроскопом образца №5

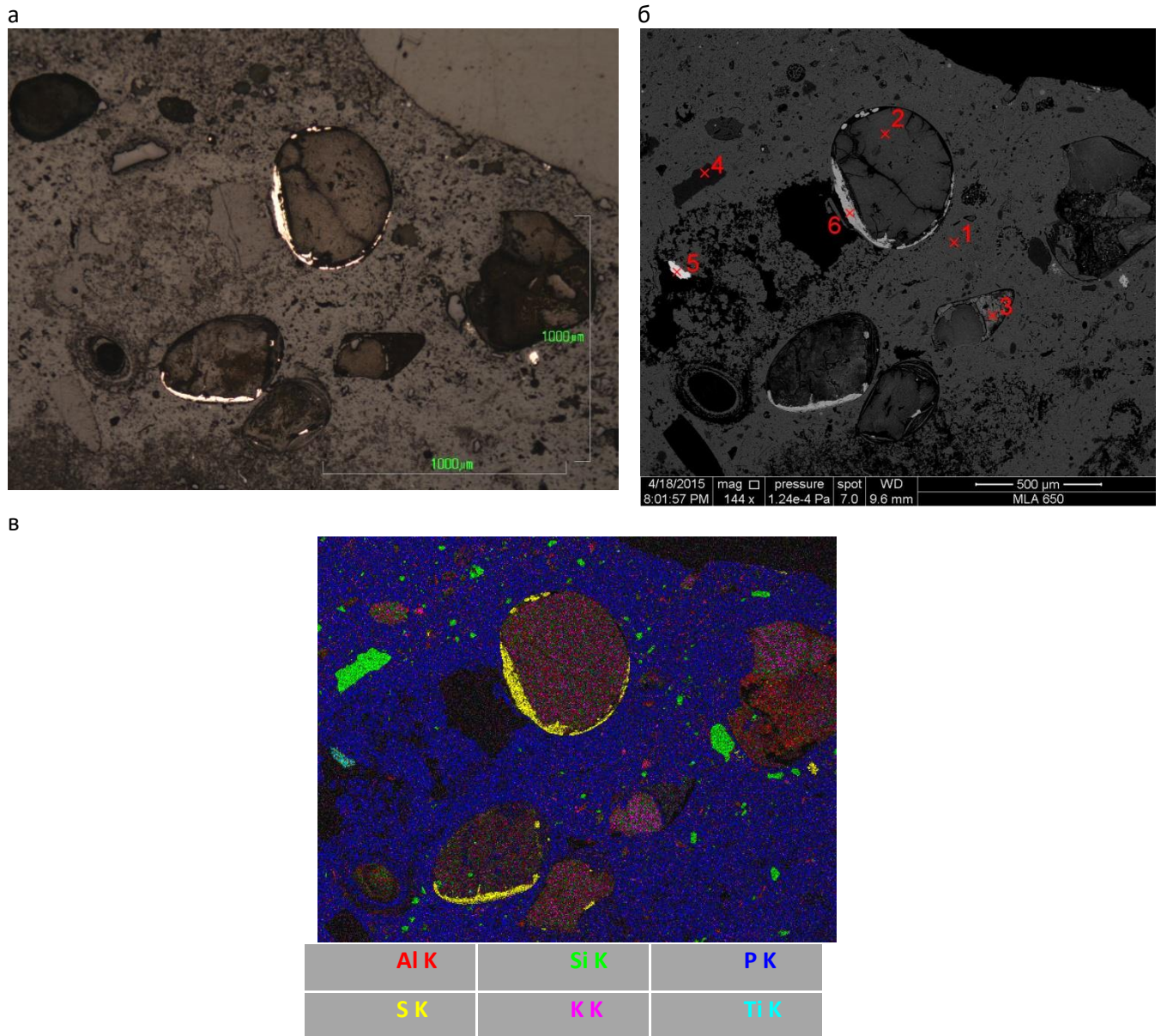
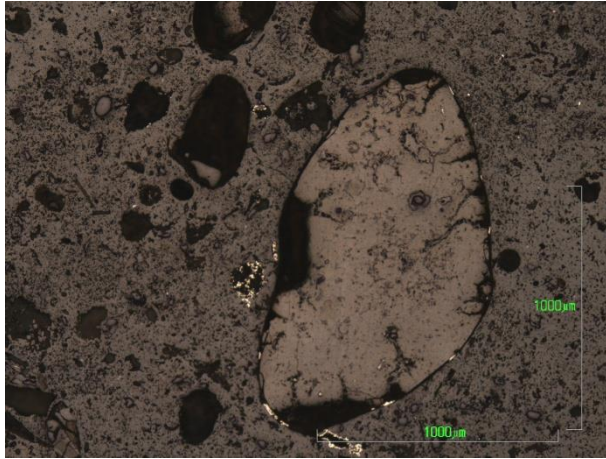
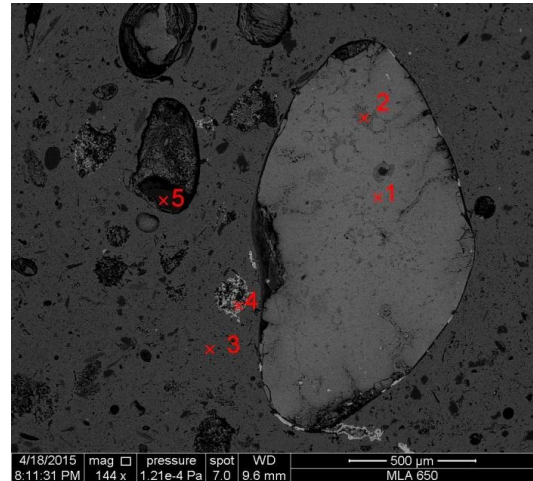


Рисунок 3.4 - Изображение фрагмента А фосфоритовой конкреции образца №5. Цифрами на рисунке б обозначены минералы: 1 - фосфатный цемент конкреции; 2 - глинисто-кремнисто-железистая микроконкреция; 3 - гидроксиды железа; 4 - кварц; 5 - рутил; 6 - пирит. Изображение а) - в отраженном свете; б) - в обратно рассеянных электронах; в) - комбинированное в характеристическом излучении элементов

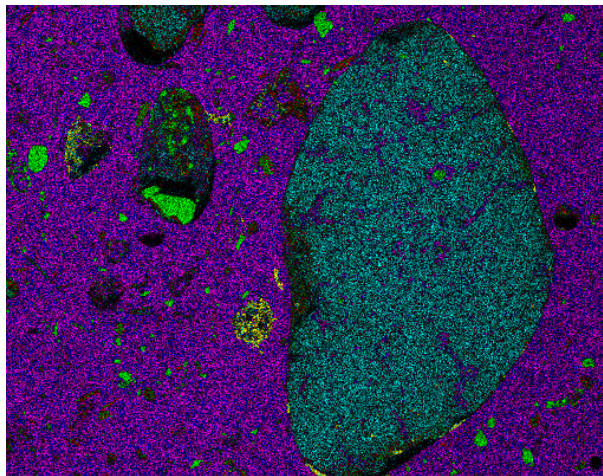
а



б



в



Al K	Si K	P K
S K	Ca K	

Рисунок 3.5 - Изображение фрагмента Б фосфоритовой конкреции образца №5. Цифрами на рисунке б обозначены минералы: 1 - кремнисто-глинисто-железистая микроконкреция; 2 - включение фосфатов в кремнисто-железистой массе; 3 - фосфатный цемент конкреции; 4 - пирит; 5 - кварц. Изображение а) - в отраженном свете; б) - в обратно рассеянных электронах; в) - комбинарованное в характеристическом излучении элементов

Химический состав оксидных минеральных фаз в этом образце №5 приведен в таблице 3.11 с комментариями.

Таблица 3.11 - Химический состав оксидных минеральных фаз в образце 5

Содержание, %								Примечание
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	F ₂ O	P ₂ O ₅	
3,34	1,66	1,01	49,30	1,27	0,41	6,86	31,65	Фосфатное вещество конкреции (желваков), рис. 5-2б, спектр 1
36,72	14,05	40,49	0,46	1,74	3,44		1,42	Кремнисто-глинисто-железистая конкреция, рис. 5-2б, спектр 2
8,38	7,78	73,15	3,10				3,98	Гидроксиды железа в смеси с глинисто-слюдистыми минералами и фосфатом, рис. 5-2б, спектр 3
100,00								Кварц, рис. 5-2б, спектр 4
13,31	7,95	74,22	0,64	1,18	1,03		1,67	Кремнисто-глинисто-железистая конкреция, рис. 5-3б, спектр 1
3,11	2,57	29,00	38,24				27,08	Включение агрегата гидроксидов железа и фосфатов, рис. 5-3б, спектр 2
2,86	1,52	1,28	51,22	1,25	0,00	5,92	32,15	Фосфатное вещество конкреции (желваков) , рис. 5-3б, спектр 3
100,0								Кварц, рис. 5-3б, спектр 5

Из приведенной таблицы 3.11 следует, что этот образец также имеет сложный минеральный состав, включающий в основном фосфатное вещество, содержащее 31,65 % P₂O₅, зерна кварца крупностью от 0,01 до 0,1 мм и глинисто-кремне-железистые стяжения, размер которых колеблется от десятков микрометров до одного миллиметра. Иногда по контуру стяжений присутствует кайма пирита. Отличительной особенностью желваков, аналогичных образцу №5 является то, что в нем практически отсутствует глауконит. Общим же таких желваков с желваками аналогичных с желваками образцам №1 является то, что для селективного извлечения из них фосфата необходимо тонкое их измельчение, обеспечивающее раскрытие сростков.

Образец №7 (рисунок 3.6 - 3.8) представляет собой конкреционную форму фосфоритов с неравномерным распределением по массе зернами попутных фосфориту минералов кварца, глауконита, полевых шпатов, пирита, рутила, целестино-барита и оолитов гидроокислов железа. Цемент в этом образце, занимающий около 80% объема также состоит, преимущественно, из скрыто кристаллических выделений кальциевых фосфатов, глинистых минералов и гидроокислов железа.

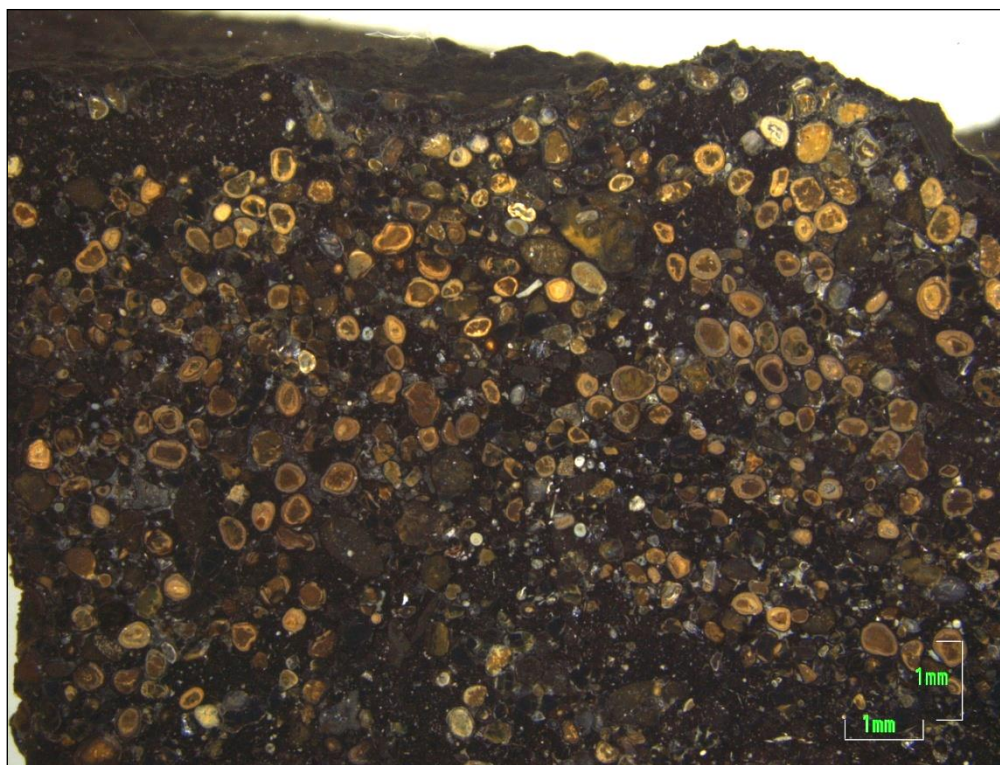
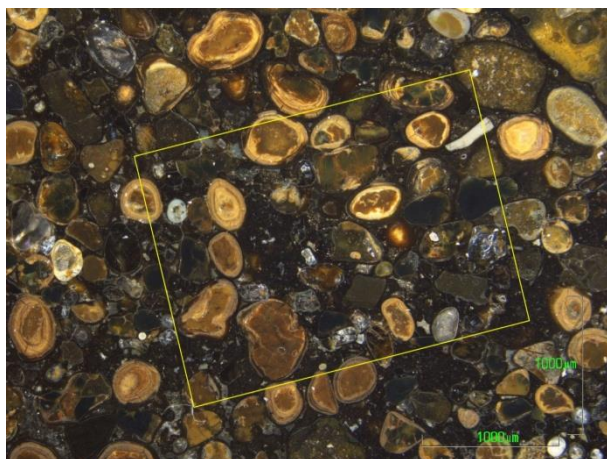
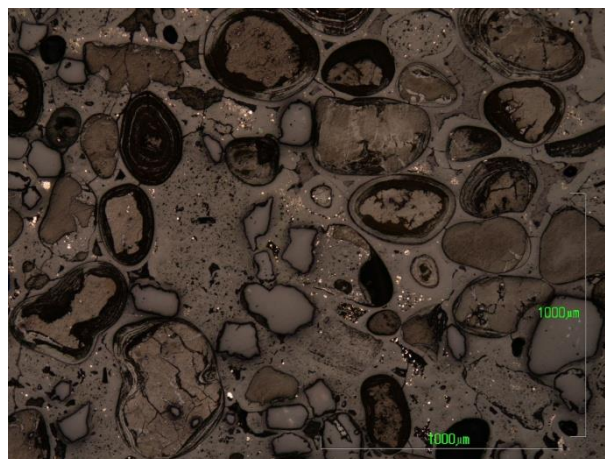


Рисунок 3.6 - Общий вид конкреции фосфоритов под стереомикроскопом

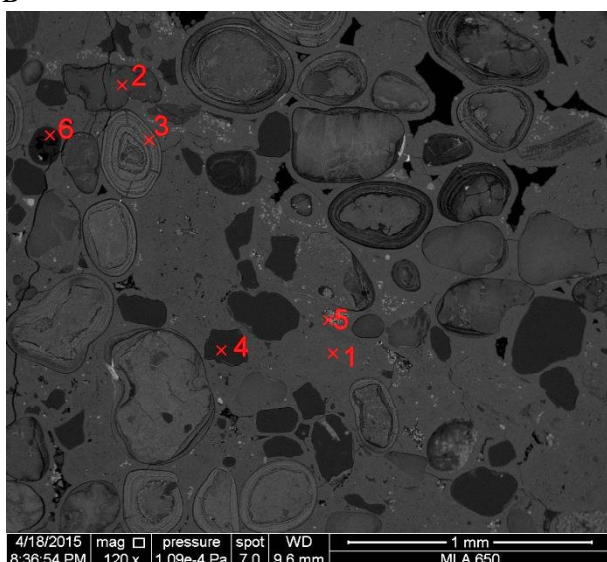
а



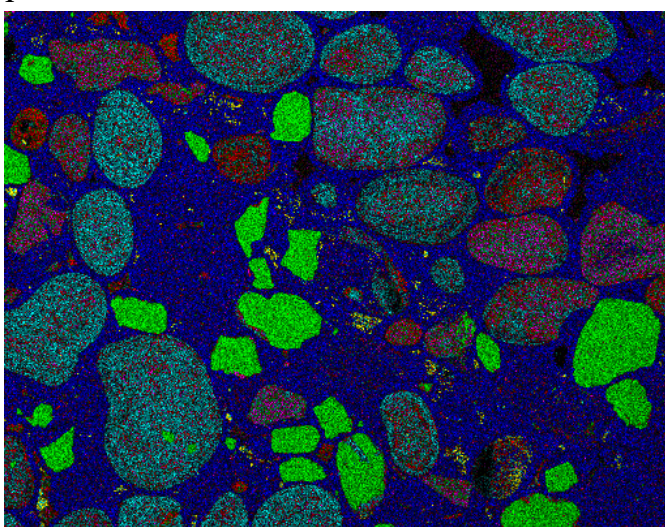
б



в



г



Al K	Si K	P K
S K	K K	Fe K

Рисунок 3.7 - Изображение фрагмента фосфоритовой конкреции образца №7. Цифрами на рисунке в) обозначены минералы: 1 - пирит; 2 - КПШ; 3, 4 - глауконит; 5 - глинисто-кремнисто-железистый агрегат. Изображение а, б) - в отраженном свете; в) - в обратно рассеянных электронах; г) - комбинированное в характеристическом излучении элементов

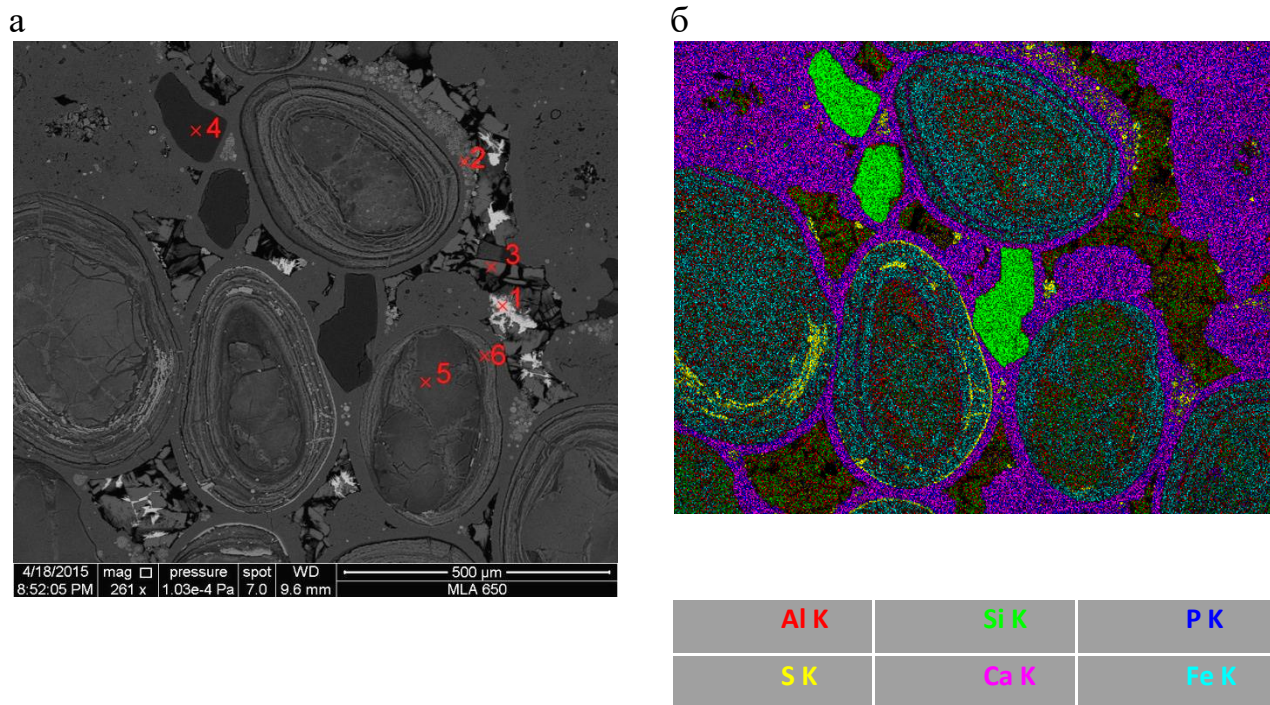


Рисунок 3.8 - Изображение фрагмента фосфоритовой конкреции образца №7. Цифрами на рисунке в) обозначены минералы: 1 - целестино-барит; 2 - пирит; 3 - глинисто-кремнистый агрегат; 4 - кварц; 5 - глинисто-кремнисто-железистый агрегат, 6 - агрегат гидрооксидов железа и глинистых минералов. Изображение а - в обратно рассеянных электронах; б) - комбинированное в характеристическом излучении элементов

Среди посторонних минералов в изучаемом образце преобладают оолиты гидроокислов железа. Оптическими исследованиями установлено, что оолиты представляют собой сферические образования (шаровидные, или эллипсоидальные) гидроокислов железа, в центре которых находятся зерна чужеродного материала, играющего роль ядер. Последние, обычно, представлены частицами кварца, полевых шпатов, глауконитом и кремнисто-глинистыми образованиями, реже оксидами железа и железистыми хлоритами в агрегатах гидрослюдистых и глинистых материалов. Характерным для оолитов является концентрически-зональное и скорлуповатое строение. Мощность слоев различна - от грубо концентрических (100 мкм) до очень тонких (доли мкм). Зоны представляют собой сложную минеральную ассоциацию трудно разделяемых агрегатов, одинакового минерального состава, но с различным соотношением

минеральных фаз, и, как следствие, различным содержанием железа и различной плотности. В менее плотных зонах отмечено более высокое содержание сложных алюмосиликатов. Концентрические слои в отраженном свете часто отличаются друг от друга по окраске, но в обратно рассеянных электронах, разница между слоями не всегда видна, что свидетельствует о близких содержаниях железа. Размер оолитов колеблется от 0,1 до 0,6 мм.

Зерна кварца, глинисто-кремнисто-железистые агрегаты и глауконит, в изучаемом образце №7, присутствуют в подчиненном количестве. Крупность зерен этих минералов колеблется от 0,05 до 0,3 мм. В этом желваке присутствуют также пирит и минеральные выделения барита и стронция, представленные целестино-баритом. Пирит встречается в виде тонкой вкрапленности и скоплений частиц в массе фосфоритов, внутри зон оолитов. Размер выделений сульфата железа варьирует от долей микрометра до 0,03 мм. Изучение минерального состава образца №7 показывает, что он также как и предыдущие желваки, характеризуется наличием однородной аморфной, или микрокристаллической фосфатной массой, весьма тонким вкраплением и взаимопрорастанием с другими минералами. Поэтому сростки фосфата с другими сопутствующими минералами в этом образце также наиболее полно раскрываются при крупности зерен 0,1 мм.

Химический состав оксидных минеральных фаз в этом образце, приведен в таблице 3.12 с комментариями.

Таблица 3.12 - Химический состав оксидных минеральных фаз в образце 7

Содержание, %								Примечание
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	F ₂ O	P ₂ O ₅	
3,70	1,58	3,98	49,69	1,08	0,52	3,66	30,60	Фосфатное вещество конкреции (желваков), рис. 7-2в, спектр 1
51,64	12,63	25,39	0,61	2,26	7,47			Глауконит, рис. 7-2в, спектр 2
10,36	14,84	66,89	2,09				4,94	Гидроксиды железа и глинистые минералы в оолитах, рис. 7-2в, спектр 3
100,00								Кварц, рис. 7-2в, спектр 4
60,71	29,99	6,27	1,28	1,75				Глинисто-кремнистый агрегат, рис. 7-2в, спектр 6
			ZnO-0,90	BaO-54,09	SrO-7,64			Целестино-барит, рис. 7-3а, спектр 1
54,66	17,14		0,73		1,95			Глинисто-кремнистые агрегаты, рис. 7-3а, спектр 3
100,00								Кварц, рис. 7-3а, спектр 4
43,37	11,92	36,61	0,49	2,09	5,52			Глауконит, рис. 7-3а, спектр 5
9,27	12,23	71,98	2,98	1,00				Гидроксиды железа и глинистые минералы в оолитах, рис. 7-3а, спектр 6

Из приведенной таблицы следует, что этот образец имеет также сложный минеральный состав, состоящий из фосфатного вещества, содержащего 30,6% P₂O₅ и минералов, присутствующих в фосфоритовых рудах Егорьевского месторождения.

Выполненный комплекс исследований по изучению вещественного состава различных по качеству фосфорсодержащихся желваков, по наиболее представительным, для Егорьевского месторождения руд, показывают, что:

- минеральные фазы изучаемых желваков имеют весьма сложный состав, характеризующийся тонкодисперсностью, содержащихся в них минералов и взаимным их прорастанием. Это указывает на то, что для селективного разделения минералов необходимо тонкое измельчение желваков до, практически, полного раскрытия его сростков.

- химический состав оксидных минеральных фаз в фосфатном веществе изучаемых образцов, имеет довольно постоянный состав, а именно, содержание P_2O_5 – 30,6-31,65%, CaO – 49,3-52,74%, SiO_2 – 3,34-4,05%, Al_2O_3 – 1,49-1,66% и MgO – 1,06-1,27%. Однако, фосфатное вещество желваков характеризуется повышенным содержанием FeO (3,66-6,86%) и Fe_2O_3 (0,78-3,96%) и незначительным количеством K_2O (до 0,52%), Na_2O (1,45-1,82%) и SO_3 (1,29-2,68%).

- фосфориты в виде желваков представляют собой цемент, состоящий, преимущественно, из скрытокристаллических соединений фосфатного вещества, глинистых минералов и гидроокислов железа, и занимает около 80% объема, т.е. желваки представляют собой как бы фосфоритовую матрицу голубого цвета с включениями других минеральных фаз. Для таких желваков характерно неравномерное распределение по массе цемента, зерен кварца, глауконита, пирита, рутила и глинисто-кремнисто-железистых микроконкреций. Среди других минеральных включений преобладают глинисто-кремнисто-железистые стяжения и оолиты гидроокислов железа. При этом, размер стяжений не превышает 1 мм. В некоторых желваках по контуру стяжений присутствует кайма пирита.

- оолиты гидроокислов железа имеют сферическую форму, в центре которой концентрируются частицы кварца, глауконита, полевого шпата, окислы железа в агрегатах с глинистыми минералами. Оолиты представляют собой сложную минеральную ассоциацию, трудно разделяемых агрегатов одинакового минерального состава, но с различным соотношением минеральных фаз.

- цемент конкреций в изучаемых желваках по химическому составу аналогичен фосфориту в других образцах, т.е. он состоит из скрыто кристаллических выделений кальциевых фосфатов, глинистых минералов и гидроокислов железа.

Выводы к главе 3

Результаты изучения вещественного состава лабораторных проб мытой концентратной фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения, показали, что:

1. Лабораторные пробы мытой руды типичными осадочными, обломочными глауконито-кварцевыми породами, сцементированными фосфатным, глинисто-фосфатным или карбонат-глинисто-фосфатным цементом, среди зернистого материала, составляющего до 50% объема пород наряду с глауконитом и кварцем присутствуют карбонаты, слюда, гипс, гидроокислов железа и другие минералы. По структурно-текстурным особенностям в составе желваков в подчиненном количестве выделяются фосфориты глинистого типа. Они сложены в основном скрытокристаллическим (аморфным) фосфатом, насыщенным пелитоморфными примесями глинистых минералов и гидроокислов железа. Количество фосфатов глинистого типа в желваках незначительно;
2. Основными минералами в изучаемых пробах является фосфат, глауконит и кварц. Фосфат (курскит, фторкарбонатапатит) выполняет в пробах роль цемента и представлен тремя структурными разновидностями: скрыто кристаллический (аморфный), микро кристаллический (микрозернистый) и радиально-лучистый. В изучаемых пробах первая и вторая разновидности играют основную роль;
3. а) скрытокристаллический (аморфный) фосфат составляет значительный объем фосфатного цемента в желваках, имеет округлую или овальную форму от светло-коричневого до бурого цвета;
4. б) микрокристаллический фосфат составляет основную массу фосфоритных желваков. Фосфат темно серый, коричневый,

бесструктурный и иногда в виде гроздевидных скоплений, обычно, с примесью тонко рассеянного глинистого материала и гидроокислов железа;

5. в) фосфат радиально-лучистый, явно кристаллический, образует оторочки толщиной 0,01-0,1 мм вокруг зерен курскита, кварца и глауконита, а также развивается на внутренних поверхностях открытых трещин и зияющих пор.
6. 3, Изучаемые пробы мытой руды, практически, состоят из одних и тех же минералов, но при различном их соотношении, а именно: фосфата от 60 до 72%, глауконита от 12 до 20%, кварца от 5 до 8%, кальцита от 3 до 7 %, сидерита от 4 до 6%, пирита от 1 до 1,5% и гематита от 1 до 8,3%.
7. Фосфат в основном слагает цемент желваков. В зернистом материале главную роль играют глауконит и кварц. Зерна глауконита имеют различный размер и они, как и зерна кварца, неравномерно распределены в цементирующей фосфатной массе. В желваках наблюдаются незначительные скопления, тесно примыкающих друг к другу глауконитовых и кварцевых зерен, скрепленных фосфатом в местах их соприкосновений. Фосфатный цемент представляет собой аморфную, или микрокристаллическую массу, пигментированную сульфидами, или другими примесями. Часть таких фосфатов находится в обособленных агрегатах в виде округлых, или овальных зерен.
8. Согласно данным энергодисперсного анализатора MLA, массовая доля P_2O_5 в фосфатном веществе желваков составляет 30,6-31,7%, что несколько выше результатов химического анализа. Для фосфоритных желваков характерно неравномерное распределение по массе цемента зерен кварца, глауконита и других минералов, содержащихся в конкрециях.

9. Согласно данных по семидесяти элементам химического анализа трех изучаемых проб мытой руды, массовая доля P_2O_5 в них составляет 19,7%, 22,6% и 24,9%. При этом, фосфориты в наибольшей степени обогащены стронцием (1,87 кг/т), а содержание в них Р.З.М. находятся на уровне десятков г/т: иттрий – 53,6 и цезий 74,3.
10. Гранулометрический и химический анализы изучаемых проб мытой фракции фосфоритной руды, а также результаты анализа раскрытия фосфоритных агрегатов показали, что распределение фосфорсодержащих кусков по классам крупности весьма неравномерное. В материале -0,17мм концентрируются, в основном, кварц, глауконит, гидрослюды железа и незначительное количество тонких зерен апатита и фосфата и их сростков с другими минералами. В материале +0,17мм концентрируется основная масса фосфоритов в виде их обломков и сростков. Причем, содержание фосфата и сопутствующих ему минералов в различных классах крупности различно с преобладанием в более крупных классах карбонатов и гидроокислов железа, а в мелких – глауконита и кварца.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЛОТАЦИОННОГО ФОСФОРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА, ПРИГОДНОГО ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НА КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ УДОБРЕНИЯ ИЗ ПРОБ ПЕРВИЧНЫХ МЫТЫХ КОНЦЕНТРАТОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ПРИ ПРОМЫВКЕ И МОКРОЙ КЛАССИФИКАЦИИ ИСХОДНОЙ ФОСРУДЫ ЕГОРЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

4.1 Обоснование и выбор флотационного метода дообогащения первичного мытого фосконцентрата, как наиболее перспективного для желваковой руды Егорьевского месторождения

До настоящего времени ни в России, ни за рубежом не известны, кроме исследований ООО НТЦ «ИКИМСО» и кафедры обогащения МГИ НИТУ МИСиС, результаты успешного осуществления только прямой селективной флотации фосфата из глауконитовых желваковых фосфоритов без предварительного обесшламливания флотационной пульпы и с повышенным содержанием в ней минеральных солей и солей жесткости [33, 44, 67, 69, 91, 93-95]. Наличие последних в желваковых фосфоритовых рудах обуславливает высокую минерализацию жидкой фазы флотационной пульпы, которая оказывает негативное влияние на молекулярно-дисперсные свойства флотационных реагентов, а следовательно, и на сам флотационный процесс. Удаление же шламов перед флотацией неизбежно привело бы к высоким потерям полезного компонента. В связи с этими предпосылками, учитывая особенности фосфоритных руд Егорьевского месторождения, технология глубокого их

обогащения представляет собой весьма трудную задачу, осложненную новизной данного вопроса.

Для решения проблемы избирательного выделения фосфата в присутствии шламов и в среде повышенной ионной силы, при дообогащении мытой фракции Егорьевских фосфоритов, потребовалось проведение комплекса теоретических и технологических исследований, с применением современных методов экспериментирования и принципиально новых флотационных реагентов, обладающих специфическими свойствами. При этом, в первую очередь, должны быть учтены: кристаллохимические особенности основных минералов, содержащихся в желваковых фосфоритах Егорьевского месторождения, вещественный их состав и теоретическая обогатимость, адсорбция реагентов на поверхности минералов в среде повышенной ионной силы и механизм действия реагентов в условиях селективной флотации фосфата.

В работах [4, 42, 47, 92, 97-102, 105-113], при изучении флотационных свойств фосфоритов глауконитового и песчанистого типов, было выявлено, что депрессирующее влияние шламов проявляется в задержке процесса флотации нешламовых зерен фосфата, который имеет временный характер и восстанавливается после извлечения тонких частиц из флотационной пульпы [4, 42, 98]. При этом, было отмечено, что налипание последних на поверхность зерен фосфата ухудшает прилипание их к пузырькам воздуха, т.к. шламовая пленка препятствует к непосредственному контакту пузырька с крупной частицей. В результате был сделан вывод, что для успешной флотации фосфата из желваковых руд необходимо создание во флотационной пульпе с помощью специальных реагентов таких условий, которые препятствовали бы образованию шламовых покрытий на пузырьках воздуха и зернах минералов, что реально может быть достигнуто пептизацией шламов [4, 98]. Однако, использование для этой цели различного количества таких типичных пептизаторов, как сода и жидкое стекло, не дало положительных результатов, т.е. не обеспечивало пептизирующего эффекта, а, следовательно, и улучшения процесса флотации фосфата. Объяснялось это тем, что в фосфоритной руде содержится гипс, который

при растворении вызывал коагуляцию шламов. Процесс флотации фосфата восстанавливался только после полной предварительной отмывки гипса в присутствии хлористого натрия. Однако, осуществить этот процесс в промышленных условиях не представлялось возможным, и вредное влияние шламов не устранялось, а, наоборот, усиливалось, вызывая обильное пенообразование и нарушение селективности флотации [4, 42, 99, 102, 103, 109, 133, 152].

Влияние тонких шламов на флотацию фосфата зависит не только от их дисперсности, но и от их минеральной природы [50, 102]. Шламы ухудшают также свойства флотационной пены, которая препятствует практическому осуществлению процесса на обогатительных фабриках [4, 99, 100, 108]. Поэтому образованию шламовых покровов на минералах и пузырьках воздуха могут препятствовать в основном, реагенты – дефлокулянты. Однако, из-за отсутствия высокоэффективных пептизаторов основным методом снижения вредного влияния шламов на флотацию до последнего времени, является предварительное обесшламливание пульпы перед флотацией. В некоторых же случаях, для повышения селективности флотации тонких частиц, успешно применялась эмульсия аполярных реагентов [4, 42].

Значительное влияние на флотацию минералов оказывают водорастворимые компоненты рудных пульп и солей, обладающих, как активирующими, так и депрессирующими свойствами [4, 153-158]. Причем, соли много валентных металлов при небольших концентрациях активируют флотацию кварца и силикатов [7, 20, 96, 129, 154]. Так, соли железа и меди при флотации кварца химически взаимодействуют с его поверхностью, способствуя адсорбции собирателя. При этом, кварц активируется не только ионами двухвалентного и трехвалентного железа, но даже в присутствии гидрата окиси железа – одного из самых нерастворимых соединений. При определенных условиях соединения железа (рН среды 6-7) и кальция (рН среды 10-11,5) способствуют максимальному извлечению кварца анионными собирателями. Однако, активация кварца солями поливалентных металлов приводит к неселективной его флотации.

Депрессирующее действие солей при больших концентрациях, объясняется связыванием ими части олеиновой кислоты в объеме пульпы с образованием поливалентных мыл с низкими собирательными свойствами [63, 96, 97, 120]. Предотвращение, или снижение активирующего действия солей алюминия, железа и кальция, является одним из способов осуществления селекции фосфат-кварц, фосфат-глауконит.

Для снижения вредного влияния солей жесткости на флотацию минералов применяется сода, жидкое стекло, их смесь, фтористый натрий и др. [4, 42, 120].

При флотации фосфата и апатита карбоновыми кислотами и их мылами в щелочной среде также наблюдается отрицательное действие солей жесткости, т.к. присутствие их в жидкой фазе пульпы приводит к снижению показателей флотации, увеличению расхода собирателя, уменьшению скорости флотации, появлению устойчивой пены [4, 42, 63, 97].

Флотация в жестких водах апатита и фосфата возможна при применении собирателей, менее чувствительных к катионному составу жидкой фазы пульпы [4, 42, 110, 112, 117, 127]. С этой целью использовались насыщенные кислоты с разветвленным радикалом фракции $C_{12} - C_{16}$ и $C_{17} - C_{20}$, флотореагент ВЖС, представляющий собой смесь предельных карбоновых кислот нормального и изостроения, спирты и другие кислородсодержащие соединения. Поскольку флотация фосфата из желваковых фосфоритов осуществляется в водной среде высокой минерализации, и, в частности, с повышенным содержанием ионов кальция, то для эффективного флотационного извлечения полезного компонента требуется изыскать флотационные реагенты, нечувствительные к солям жесткости и другим ионам и разработать технологию селективной флотации фосфата в среде повышенной ионной силы.

Для решения этой задачи потребовалось проведение исследований по выявлению основных физико-химических закономерностей селективной флотации фосфата из тонкоизмельченных мытых концентратов, изыскания новых рецептур реагентов с многофункциональными свойствами и разработка

эффективной технологии глубокого обогащения глауконитовых желваковых фосфоритов.

В соответствии с поставленной задачей получить наиболее дешевым способом из изучаемых проб мытой фосфоритной руды Егорьевского месторождения, фосфоритный концентрат, пригодный для производства экстракционной фосфорной кислоты и растворимых фосфорсодержащих минеральных удобрений, в процессе выполнения данной работы были рассмотрены различные технологии дообогащения мытых желваковых фосфоритов, а именно: обжиговая, флотационная, магнитно-флотационная, флотационно-обжиговая, обжиго-флотационная и обжиго-магнитно-флотационная. Практически все эти способы, кроме флотационного дообогащения мытой фосфоритной руды, обеспечивали получение из нее фосконцентраты, содержащие более 24% P_2O_5 и Fe_2O_3 на уровне 3-4%, т.е. такие концентраты, которые могли быть использованы для их химической переработки. Однако, из-за сложности технологических схем, необходимости использования большого расхода различных энергоносителей и нового технологического оборудования, а также высокая себестоимость конечного фосконцентрата, ни одна из вышеуказанных технологий не была внедрена на соответствующих ГОКах.

Использование же только флотации в тот период времени при дообогащении первичных мытых концентратов, не обеспечивало получение из них требуемой для химической переработки продукции, как по P_2O_5 , так и по сумме полуторных окислов. В то же время, флотация является наиболее простым и дешевым способом дообогащения первичного мытого фосконцентрата. Поэтому в данной работе, учитывая наш положительный опыт, при выполнении аналогичных исследований с Чилисайскими желваковыми фосфоритами [93], основное внимание при разработке наиболее эффективной технологии дообогащения изучаемых проб вышеуказанного первичного концентрата, уделено флотационному способу. При этом для получения из проб мытых концентратов фосфоритных продуктов достаточно высокого качества, т.е. требуемого для

химии, необходимо перед флотацией структурное раскрытие сростков, которое определяется, в основном, исходя из размеров зерен основных не фосфатных компонентов – глауконита и кварца. Практика работы с желваковыми фосфоритами Егорьевского месторождения показала, что для полного раскрытия фосфата с выделением его мономинеральной частицы, необходимо измельчать желваки до крупности меньшей среднего диаметра кварцевых и глауконитовых зерен. Так как в Егорьевских фосфоритов зерна кварца и глауконита очень тонкие (около 60% зерна мельче 0,05 мм), то крупность помола их должна быть на уровне 0,07 мм. Такая тонина помола желваков весьма нежелательна, как из-за высокой ее стоимости, так и из-за образования большого количества тонких шламов, которые будут нарушать селективность разделения частиц фосфата от других минералов и затруднять процессы обезвоживания. По этим причинам тонина измельчения мытой руды, т.е. желваков, должна быть ограничена крупностью помола от 0,1 до 0,15 мм, при которой в помоле возможно наличие незначительного количества сростков. При такой тонине помола мытой фосфоритной руды, в которой в качестве основной примеси являются достаточно твердые кварц и глауконит, и которые из-за резкого различия механической прочности от достаточно мягкого фосфорсодержащего минерала – курскита, происходит избирательное раскрытие их по гранулометрическим классам измельченного продукта. Мытый фосфат в этих условиях переизмельчается и обогащает тонкий материал, в том числе и шламы, а кварц и глауконит предпочтительно концентрируются в крупных классах.

Особенностью желваков, содержащихся в Егорьевских фосфоритах, является то, что мономинеральные частицы, образующиеся при измельчении желваков, в основном, представляют собой участки фосфатного цемента, зерна кварца и глауконита, или их обломки. Сростки являются зонами контакта цемента с зернами, или же участками цемента, с сильно загрязненными включениями. По морфологии они могут подразделяться на несколько групп, а именно:

- открытые сростки, когда в одной частице объединены два, или более минеральных компонента, при этом наружная граница каждого из них слагает

участок общего внешнего контура частицы. Линия раздела между компонентами может быть либо ровной, либо извилистой;

- закрытые сростки, когда частица состоит из двух компонентов, один из которых полностью заключен внутри другого. Как правило, к таким сросткам относятся желваковые фосфориты с тонкозернистым кварцем;

- поверхностные сростки, когда тонкая пленка или корочка одного из компонентов, например фосфата, покрывает поверхность зерна другого (кварца, или глауконита);

- эмульсионные сростки – это тончайшие включения одного минерала в зерне другого. В частности, все зерна фосфата – курскита желваковых руд являются эмульсионными сростками, т.к. в них, как правило, включены глауконит, пирит, гетит и др.;

- специфические сростки, когда в желваковых фосфоритах присутствует курскит с микропроращением в него глауконита и наоборот.

Вышеуказанные особенности минерального состава и структуры фосфорсодержащих желваков затрудняют получение при их флотационном обогащении требуемых по качеству флотационных концентратов, т.к. при достаточно тонком помоле желваков образуется много (до 60%) частиц менее 40 мк, которые препятствуют селективному разделению фосфата от других минералов. Вследствие этого, перед флотацией шламы либо необходимо удалять, а это достаточно большие потери полезного компонента, либо для флотационного извлечения из тонкополидисперсной пульпы фосфата в присутствии шламов необходимы высокоэффективные флотационные реагенты, хорошо работающие в тонкодисперсных пульпах и совершенно не чувствительны к солям жесткости и шламам. Такие реагенты раньше отсутствовали, в связи с чем, чисто флотационная технология не обеспечивала требуемого для химии качества флотационного концентрата, а количественные показатели этого процесса были весьма низки. Следовательно, основная сложность применения флотационного метода для дообогащения Егорьевского первичного мытого фосфоритного концентрата, как отмечалось выше, заключалась как в

необходимости весьма тонкого измельчения исходного флотационного материала, обеспечивающего максимально полное раскрытие сростков фосфата от других минеральных компонентов, так и в применении специальных флотореагентов полифункционального действия. При этом, для выявления сущности процесса флотации фосфата из руд желваковых фосфоритов, в первую очередь, необходимо изучить флотационные свойства их основных минералов, а также электрохимические явления на поверхности чистых минералов в присутствии различных флотационных реагентов, а во-вторых, установить оптимальную рецептуру реагентов и наилучшие условия селективной адсорбции наиболее эффективного собирателя на фосфате в присутствии глауконита и кварца.

Поскольку тонкое измельчение первичного фосконцетрата, как правило, будет сопровождаться повышенным шламообразованием, то традиционно применяемые при флотационном обогащении фосфоритных руд предварительное обесшламливание измельченного продукта перед флотацией, в нашем случае не приемлемо, т.к. это может быть связано с высокими потерями фосфата со шламами. Используемые в тот период времени для флотации обесшламленных фосфорсодержащих руд, реагенты-собиратели для флотации фосфата из желваков, были малоэффективны.

Исходя из вышеизложенных предпосылок, при разработке рациональной технологии флотационного дообогащения мытой фосфоритной руды Егорьевского месторождения, обеспечивающей получение из нее флотационного фосфоритного концентрата, пригодного для химической переработки, наши исследования по изучению флотационного дообогащения первичного фосконцетрата, проводились по следующим направлениям:

- определение необходимых параметров измельчения дробленного первичного фосконцетрата, обеспечивающего оптимальный гранулометрический состав питания флотации при максимальном раскрытии сростков фосфата;
- изучение флотационных свойств минералов, содержащихся в Егорьевских желваковых фосфоритах;

- изыскание высокоэффективных флотационных реагентов, обеспечивающих селективное извлечение фосфата из полиминеральной суспензии, в присутствии тонких шламов и нечувствительных к солям жесткости;
- исследование и разработка эффективных режимов фосфатной флотации;
- разработка оптимальной технологической схемы флотации фосфата.

При выполнении этой работы все технологические исследования по флотации проводились как на пробах чистых минералов, содержащихся в желваковых фосфоритах, так и на пробах измельченной мытой руды (- 0,15 мм) Егорьевского месторождения с различным содержанием в них P_2O_5 . При этом опыты флотации фосфата проводились с использованием двух рецептур флотационных реагентов по схемам открытого и замкнутого цикла флотации, а также двум принципиально отличным технологиям:

а) классической схеме с двумя – тремя перечистками пенного продукта основной флотации и контрольной флотацией фосфата из камерного ее продукта с возвратом промпродуктов в предыдущей операции;

б) технологической схеме с двумя – тремя перечистками пенного продукта основной флотации, контрольной флотацией фосфата из камерного ее продукта и дофлотации фосфата из предварительно обезвоженных промпродуктов всех перечистных операций в отдельном цикле.

В результате выполнения этих исследований была разработана принципиально новая флотационная технология дофлотации мытой фракции желваковой руды Егорьевского месторождения, обеспечивающая получение из нее флотационного концентрата с содержанием P_2O_5 более 28% при извлечении оксида фосфата на уровне 80% от операции флотации.

4.2. Изучение флотационных свойств основных минералов, содержащихся в Егорьевских желваковых фосфоритах

Поскольку Егорьевские фосфориты отличаются чрезвычайно тонким вкраплением и взаимопроращением минералов, что не исключает образованию

сростков после тонкого их измельчения, то основная масса сростков фосфата с глауконитом и кварцем раскрывается при измельчении до крупности $-0,071$ мм. Поэтому для изучения флотационных свойств основных минералов, содержащихся в таких рудах, эти минералы были выделены с максимальной возможной степенью чистоты, как из желваков, отобранных из руды Егорьевского месторождения, так и из самой руды, измельченных до крупности $-0,5$ мм. Затем выделенные из фосфоритовых желваков чистые минералы фосфата, глауконита, кварца и кальцита доизмельчались до крупности $0,071$ мм, после чего они просеивались на ситах с отверстиями $0,071$ и $-0,040$ мм. Полученные при этом продукты крупностью $+0,071$ мм дотирались вручную и вторично поступали на классификацию. В результате фракции чистых минералов, крупностью $-0,071+0,040$ мм являлись исходными продуктами для проведения с ними флотационных опытов. Наиболее тонкие продукты чистых минералов, т.е. класс $-0,040$ мм являются отходами, и опыты с ними не проводились. В процессе подготовки проб чистых минералов выделение их из тонкоизмельченных проб и, в частности, отделение фосфата от глауконита, кварца и гидроокислов железа, производилось с использованием электромагнитного сепаратора и микроскопа.

В таблице 4.1 представлен химический состав мономинеральных фракций, выделенных из желваков фосфорсодержащей руды Егорьевского месторождения.

Таблица 4.1 - Химический состав мономинеральных фракций

Хим. элементы, %	Минералы, %						
	Фосфат		Глауконит		Сидерит	Кальцит	Кварц
	I	II	I	II			
P_2O_5	28,46	29,0	7,03	6,85	4,18	0,78	2,76
Fe_2O_3	2,79	3,48	19,70	21,69	51,02	0,99	0,99
Al_2O_3	0,86	0,6	9,25	8,26	2,099	-	-
F	2,87	2,62	-	-	-	-	-
K_2O	-	-	4,56	6,1	0,74	-	-
HO	5,35	4,16	-	-	-	0,4	88,79
SiO_2	-	-	35,03	39,92	11,13	-	-
CaO	41,74	43,99	-	-	5,09	53,93	-
CO_2	5,86	5,72	-	-	25,4	-	-
Плотность г/см ³	2,8-2,85	2,85-2,9	2,7-2,8	2,8-2,9	>2,9	2,7-2,8	2,6-2,7

Фосфат в рудах Егорьевского месторождения в виде минерала курскита [3-5, 15,16, 41, 42] является основным полярным веществом, составляющим желваки, кварц в них встречается в виде зерен 0,1-0,3 мм, различной степени окатанности, а глауконит в виде округлых зерен крупностью 0,01 -0,5 мм с преобладанием мелких фракций, остальные же минералы, такие как пирит и гидрослюды, обычно тонко распылены в фосфатном веществе желваков, а гидроокислы железа представляют собой продукт разрушения глауконита и пирита, кальцит же слагает обломки раковин [3-5, 15,16, 41].

После получения узких фракций чистых минералов фосфата, глауконита, кварца и кальцита, они сначала усреднялись, а затем из них отбирались навески, весом по 5 грамм для проведения флотационных опытов, а также для химического анализа и определения их удельного веса. Изучение флотационных свойств вышеуказанных минералов осуществлялось в механической флотационной машинке с числом оборотов импеллера 2800 оборотов в минуту и объемом флотационной камеры 50 мл.

Аналогичным образом были подготовлены для флотационных опытов и навески по 5 грамм мономинеральной фракции хорошо флотируемого апатита. Опыты с чистым легкообогатимым этим минералом проводились с целью оценки взаимодействия его с реагентами-собирателями по сравнению с флотационной активностью фосфата, глауконита и кварца.

Для флотационных опытов использовались следующие флотационные реагенты: регулятор среды – каустическая сода; депрессоры пустой породы – жидкое стекло и желатизированный крахмал; собиратели – олеат натрия, сырое таловое масло (СТМ) и жирнокислотная фракция талового масла (ЖКТМ); регулятор среды – кальцинированная сода, а также поверхностно-активные вещества с многофункциональными свойствами (собиратели, дефлокулянты, диспергаторы и др.) это неолон и «Фосфол-12Т» («ФФ-12Т»).

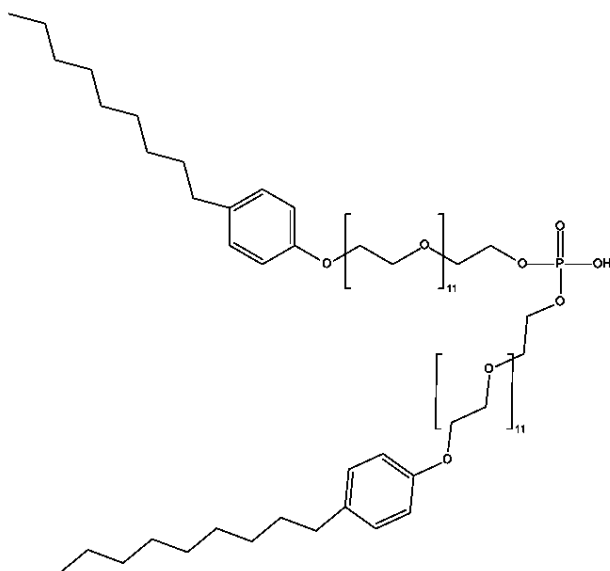
Практически все, кроме поверхностно-активного вещества «Фосфол-12Т» из перечисленных выше флотационных реагентов используется при обогащении как фосфорсодержащих, так и других кальцийсодержащих руд. В связи с этим

механизм взаимодействия таких реагентов с минералами, содержащимися в вышеуказанных рудах, а также химический состав таких реагентов и их свойства достаточно изучены, и они широко освещены в технической литературе [4, 63, 81, 96, 104, 105, 111, 112, 114, 116, 125, 130]. Что касается флотационных свойств поверхностно-активного вещества класса «Фосфол-12Т» по отношению к фосфорсодержащим рудам до настоящего времени в технической литературе практически ничего не имеется. В тоже время нами впервые использованы при флотации желваковых фосфоритов специфические свойства этого реагента, в связи с чем ниже приводится краткая его характеристика [44, 67-69, 91, 92, 94, 95, 159].

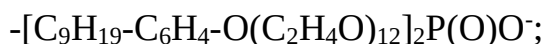
Реагент «Фосфол-12Т» относится к анионоактивным поверхностно-активным веществам (ПАВ). Содержание основного вещества в нем и его плотность составляют 98% и 1,3 г/см³ соответственно. Этот реагент относится к классу эфиров фосфорсодержащих соединений со степенью оксиэтилирования 12. Он растворим в воде и масле, устойчив к солям жесткости и обладает пептизирующими, колекторными и диспергирующими свойствами. Используется этот реагент в качестве компонента деэмульгатора в нефтяной и газовой промышленности, ускорителя вулканизации и диспергатора в резино-технической промышленности, компонента технических моющих средств, а также средств по уходу за санитарно-техническим оборудованием, флотореагента и пластификатора бетона [159].

«Фосфол-12Т» представляет собой соль фосфорорганического соединения формулы $[\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}]_2 \text{PO}_2\text{H}$. Этот реагент относится к классу диэфиров фосфорсодержащих соединений со степенью оксиэтилирования 12.

Его структурная формула изображена ниже:



Это соединение относится к слабым органическим электролитам. При его диссоциации одновременно в растворе могут присутствовать следующие соединения, имеющие функциональные свойства:



Из этого можно предположить, что данный реагент одновременно является собирателем, пептизатором, сенивателем и диспергатором. В связи с этим необходимо изучить механизм действия реагента «Фосфол-12Т».

Ранее выполненные нами исследования с Чилисайскими желваковыми фосфоритами было выявлено, что при добавлении «Фосфола-12Т» к омыленному таловому маслу наблюдается образование хорошо минерализованной пены, которая легко разрушается, попадая в желоб флотационной машины. Отмечается также высокая селективная флотация фосфата и сокращение расхода собирателя. При этом положительное использование этого реагента наблюдается также без применения жидкого стекла [93].

Улучшение селективности процесса флотации «Фосфола-12Т» может быть объяснено характерной структурой пены, предотвращающей механический захват и вынос в пенный продукт пустой породы, а также из-за большей смачиваемостью последней. Поскольку оксиэтилированные соединения, в том числе и фосфол при их сорбции на гидрофобизированной поверхности несколько ее

гидрофилизуют, поэтому он ослабляя возможность образование крупных флоккул гидрофобизированных частиц, действует как дефлокулянт. Очевидно можно предположить, что являясь дефлокулянтом, фосфол обладает способностью сорбироваться не только на гидрофобной поверхности минералов, но и на пузырьках воздуха и пустой породе несколько их гидрофилизируя. Это препятствует сорбции частиц пустой породы на пузырьках воздуха или присоединению их к гидрофобным частицам.

При проведении исследований с чистыми фосфатными минералами, в первую очередь, был выполнен комплекс флотационных опытов по определению оптимальной концентрации жирнокислотного собирателя (олеиновая кислота, сырое таловое мыло и жирнокислотная фракция талового масла), обеспечивающей максимальное извлечение фосфата. При такой концентрации собирателя проводились опыты и с другими реагентами.

Фосфорсодержащие минералы – фторапатит, фторкарбонатапатит и курскит, в частности, являются полярными минералами, в состав кристаллической решетки которых входит катион кальция. Сопутствующие фторкарбонатапатиту и курскиту минералы в фосфоритовых рудах, как правило, представлены, в основном, алюмосиликатами (глауконит, полевые шпаты и гидрослюды) и кремнистыми (кварц) минералами. Ионный характер связей в кристаллических решетках фосфорсодержащих минералов обуславливает активное взаимодействие их с реагентами собирателями анионного типа с карбоксильной солидофильной группами [4, 41, 42, 96, 111, 114, 116, 119, 123, 125, 141]. Причем наиболее оптимальные условия флотации таких минералов получаются в щелочной среде. Положительная роль щелочей на флотацию фосфата определяется, во-первых, тем, что щелочи связывают в пульпе ионы кальция, предотвращая образование труднорастворимых мыл, во-вторых, в щелочной среде улучшается минерализация пены и ее свойства, и, в-третьих, увеличивается степень диссоциации собирателя и его адсорбция на поверхности фосфата [4, 42, 63, 81, 101, 103, 109, 112, 116, 126, 137, 138, 141].

Из практики обогащения фосфорсодержащих руд известно, что наилучшие показатели флотации фосфата, также, как и апатита, получаются при рН – 8-9,5. Превышение же рН флотационной пульпы за счет избытка щелочных регуляторов, т.е. щелочи, ухудшает показатели флотации фосфата, т.к. в этих условиях создаются условия предпочтительного закрепления ионов CO_3^{2-} и OH^- на поверхности минералов, что приводит к ее гидрофилизации. В наших исследованиях перед изучением флотационных свойств минералов, содержащихся в фосфатных рудах, в первую очередь, были выполнены опыты по выявлению влияния рН пульпы на флотацию этих минералов.

Поскольку фосфорсодержащие руды, как правило, флотируются в щелочной среде, то в процессе проведения флотационных опытов в качестве регулятора среды при флотации апатита и фосфата, использовался едкий натрий. Эти опыты проводились по той же методике, что и при изучении флотационных свойств чистых минералов. Однако, перед проведением флотационных опытов были выполнены исследования по определению величины рН пульпы, создаваемые чистыми минералами в дистиллированной воде. Для этого сначала приготавливалась мономинеральная пульпа с каждым из чистых минералов при Т:Ж=1:20, после чего она в течение 5 минут перемешивалась в стакане с помощью электромагнитной мешалки. Измерение рН в полученных мономинеральных пульпах осуществлялась с помощью автоматического рН-метра. В результате были получены следующие значения рН мономинеральных пульп: с кальцитом – 8,5, с фосфатом – 8,2, с глауконитом – 8,0 и с кварцем – 7,5.

Учитывая опыт работы различных обогатительных фабрик по флотации апатита и фосфата [4, 116, 125], а также исходя из полученных данных рН с чистыми минералами, были проведены флотационные опыты с мономинеральными фракциями кальцита, фосфата, глауконита и кварца по выявлению оптимальной величины рН, при которой получены лучшие результаты по извлечению последних в пенный продукт. Эти опыты проводились при постоянной концентрации омыленного сырого талового масла (МСТМ), равной 50 мг/л и при использовании в качестве регуляторов среды: серной

кислоты, создаваемой слабокислую среду, и щелочи, создаваемой щелочную среду. Расход этих реагентов регулировался в зависимости от величины рН флотационной пульпы, а именно, от 5 до 12. На рисунке 4.1 наглядно показано влияние величины рН на флотацию мономинералов, из которого следует, что лучшие показатели по флотации фосфата получены в щелочной среде в диапазоне рН монопульпы от 8 до 10. В более щелочной среде, т.е. при $\text{pH} > 10$, флотация фосфата ухудшается, вследствие чего выход пенного продукта при рН 11 снижается на 13%.

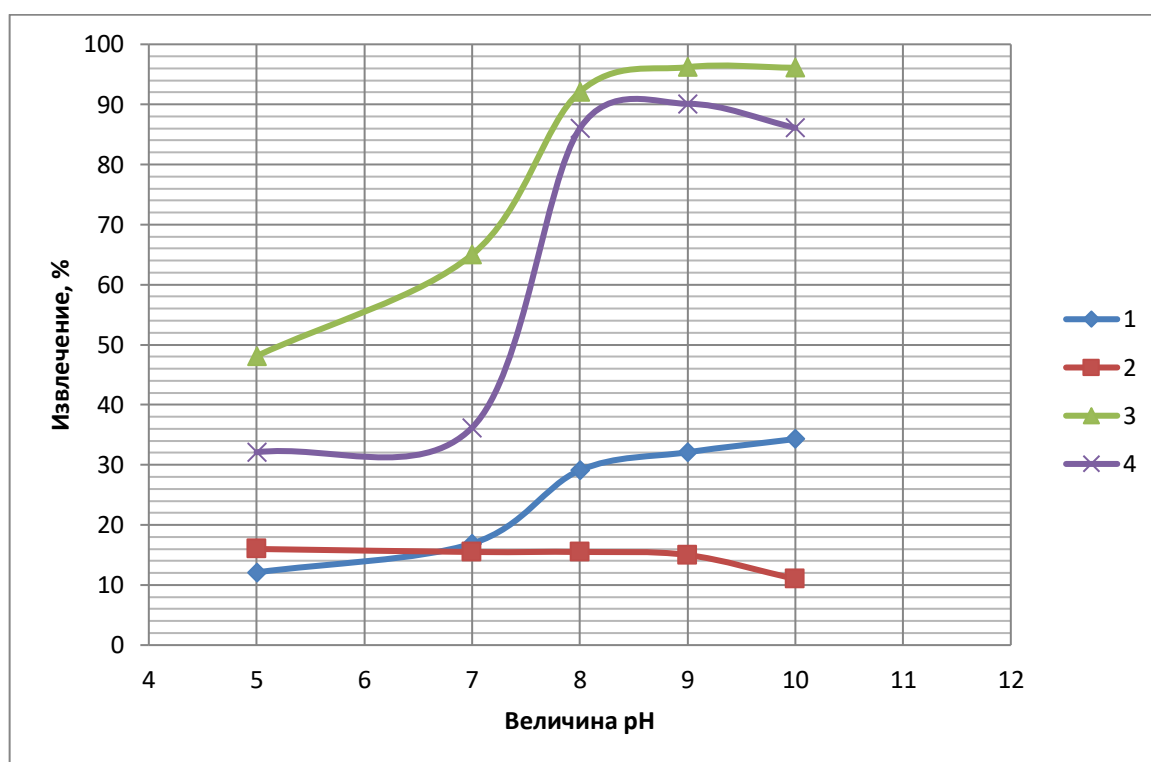


Рисунок 4.1 - Влияние величины рН на флотацию мылом сырого талового масла (концентрация МСТМ-50 мг/л) глауконита, кварца, кальцита и фосфата; 1- глауконит, 2-кварц, 3-кальцит, 4-фосфат

В слабокислой среде, т.е. в диапазоне рН от 5 до 7, флотация фосфата протекает весьма неэффективно. В этом случае извлечение пенного продукта находится на уровне 30-35%. Что касается флотационной активности кварца и глауконита, то изменение величины рН не оказывает практически никакого влияния на флотацию кварца, а флотация глауконита проходит весьма

неэффективно с некоторым повышением извлечения пенного продукта (с 10 до 32%) при изменении pH от 5 до 8 и затем до 10.

Флотация кальцита, так же как и фосфата, происходит весьма эффективно при pH от 8 до 10. Выход пенного продукта в этом диапазоне pH превышает 90% при pH=8 и возрастает до 96% при pH=10, что указывает на большую флотационную активность этого минерала по сравнению с фосфатом.

Действие соды на флотацию фосфата обычно связывают с несколькими факторами, а именно, во-первых, уменьшением концентрации неизбежных ионов, что предохраняет собиратель от потерь, во-вторых, изменением ионного состава пульпы в результате диссоциации и гидролиза с образованием ионов OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , при адсорбции которых изменяется количество закрепленного на минералах собирателя, а также устойчивость его закрепления. [4, 25, 81, 96, 103, 108, 129] Исходя из этих предпосылок, были проведены исследования по выявлению влияния соды в щелочной среде на флотируемость мономинеральных фракций, содержащихся в мытой фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения.

Опыты флотации минералов кальцита, фосфата, глауконита и кварца при различном расходе соды, осуществлялись реагентом-собирателем МСТМ при постоянной его концентрации в пульпе – 50 мг/л. Результаты этих опытов представлены на рисунке 4.2, из которого видно, что:

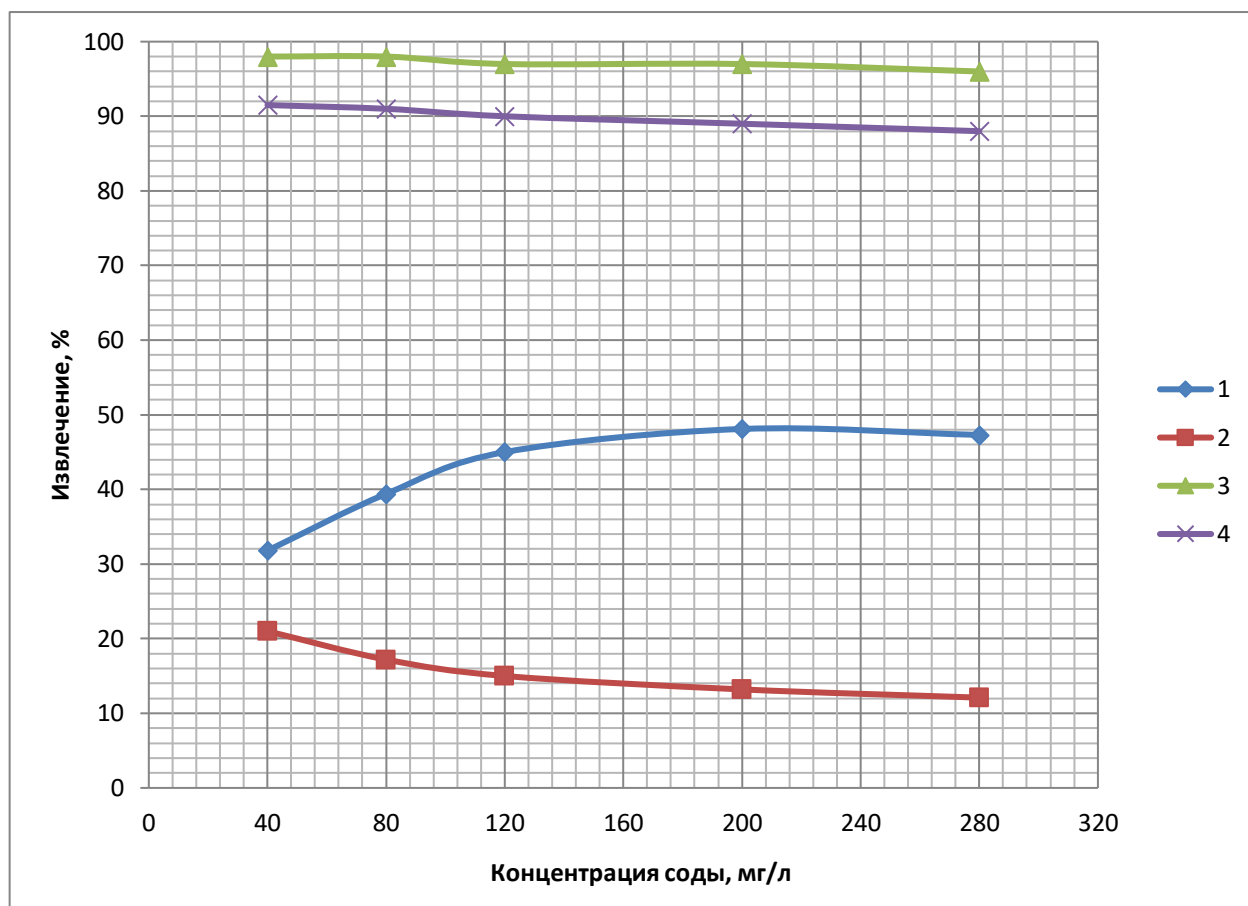


Рисунок 4.2 - Влияние концентрации соды на флотацию фосфата, глауконита, кварца и кальцита мылом сырого талового масла (расход 40 мг/л) при pH флотационной пульпы-9; 1-глауконит, 2-кварц, 3-кальцит, 4-фосфат

- флотируемость как кальцита, так и фосфата в присутствии соды происходит достаточно эффективно, т.к. извлечение их в пенные продукты не зависит от концентрации соды в пульпе и находится на уровне 98 и 90% соответственно, хотя наблюдается некоторое снижение выхода пенного продукта фосфата после увеличения концентрации соды свыше 120 мг/л. Это, очевидно, связано с депрессией так называемых ожелезненных фосфатных зерен, или зерен фосфата, покрытых пленками гидроокислов железа [4, 42, 137, 141];

- наличие соды незначительно активизирует флотацию глауконита, и при ее концентрации свыше 120 мг/л извлечение его повышается до 50%, т.е. практически в 2 раза. Флотационная активность кварца в присутствии соды

ухудшается и при повышении ее концентрации от 40 до 280 мг/л, извлечение кварца изменяется от 20 до 11%, т.е. практически снижается на 50%.

Избирательность флотации фосфорсодержащих минералов из руд силикатно-кремнистого типа повышается жидким стеклом, которое в определенном диапазоне концентраций в основном адсорбируется на силикатных и кремнистых минералов, повышая гидротированность их поверхности и предотвращая взаимодействие их с собирателем [4, 42, 102, 105, 111, 112, 116, 126, 129, 137]. Именно поэтому жидкое стекло применяется в качестве депрессора вышеуказанных минералов, и, в частности, глауконита и кварца. При прямой селективной флотации фосфата из желваковых фосфоритов жидкое стекло улучшает этот процесс при небольших его расходах и, что особенно важно, в определенном диапазоне концентрации, т.к. превышение ее приводит к депрессии самого фосфата (рисунок 4.3).

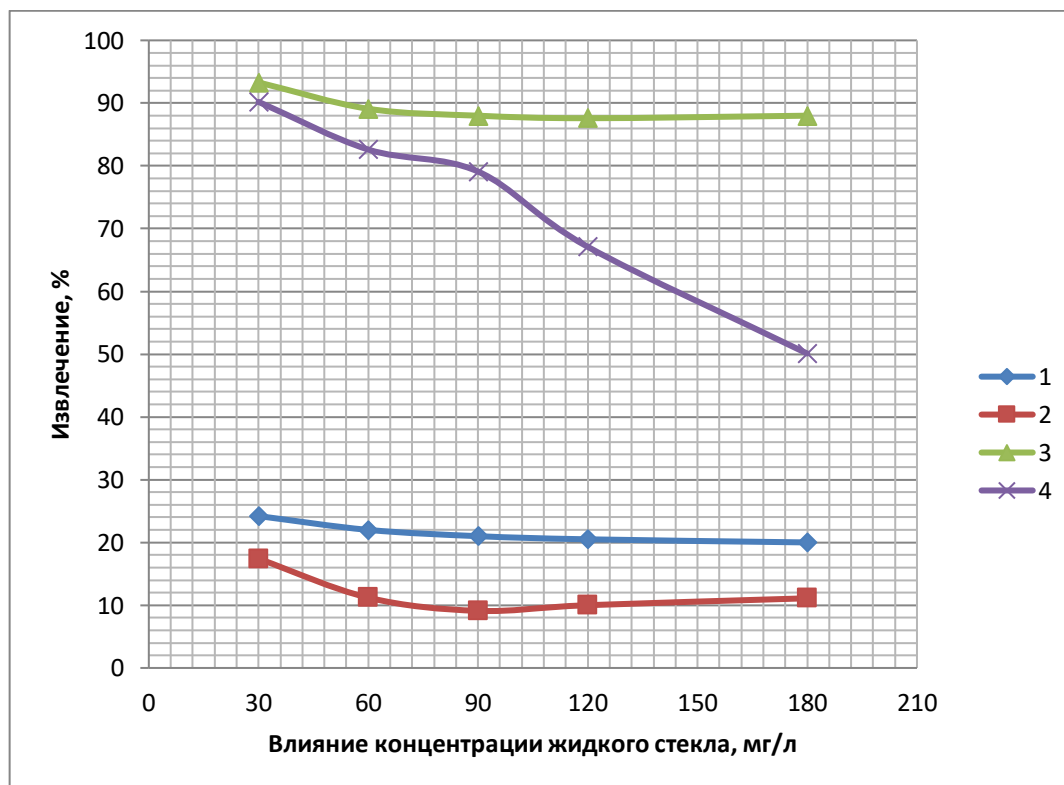


Рисунок 4.3 - Влияние расхода жидкого стекла на флотацию фосфата, глауконита, кварца и кальцита мылом сырого талового масла, (концентрация 50 мг/л) при рН флотационной пульпы-9; 1-глауконит, 2-кварц, 3-кальцит, 4- фосфат

Влияние депрессирующих свойств жидкого стекла на мономинеральные фракции кальцита, фосфата, глауконита и кварца, отражено на кривых рисунка 4.3, полученных экспериментально в процессе их флотации реагентом-собирателем МСТМ при расходе 50 мг/л и pH – 9.

Из приведенного рисунка следует, что на флотационную активность кальцита при данных концентрациях жидкое стекло практически не оказывает никакого влияния. Депрессирующее действие жидкого стекла на флотацию фосфата начинается с концентрации этого реагента от 30 мг/л, а при его концентрации 180 мг/л извлечение фосфата снижается с 90 до 50%. Что касается глауконита и кварца, то флотационная активность этих минералов в присутствии жидкого стекла, находится на низком уровне и мало зависит от концентрации этого реагента.

Опыты по изучению флотационных свойств чистых минералов апатита, фосфата, глауконита, кварца и кальцита с применением различных реагентов-собирателей проводились в два этапа. Первоначально опыты флотации проводились с монофракцией крупностью $-0,074+0,040$ мм Хибинского апатита, как наиболее лучшего по качеству, по сравнению с другими фосфорсодержащими минералами [4, 116]. В процессе проведения опытов флотации с этими монофракциями в качестве реагентов-собирателей испытывались как наиболее часто применяемые для флотации фосфорсодержащих руд, т.е. натриевая соль олеиновой кислоты, таловое масло (сырое и дистиллированное), жирно-кислотная фракция талового масла, неолон а также принципиально новый реагент многофункционального действия «Фосфол-12Т» из поверхностно активных веществ, представляющих собой, как отмечалось выше, эфиры фосфорсодержащих соединений со степенью оксиэтилирования-12. Перед флотацией все реагенты омылялись, т.е. обрабатывались щелочью, и их концентрация доводилась до 1% раствора. Все опыты проводились с использованием дистиллированной воды при pH флотационной пульпы в пределах от 8,5 до 9, а ее температура $+ 20^{\circ}\text{C}$. Концентрация реагентов при

проведении флотационных опытов изменялся от 5 мг/л до 100 мг/л, а время флотации минералов – 5 мин.

Результаты выполненных исследований приведены на рисунках 4.4 и 4.5.

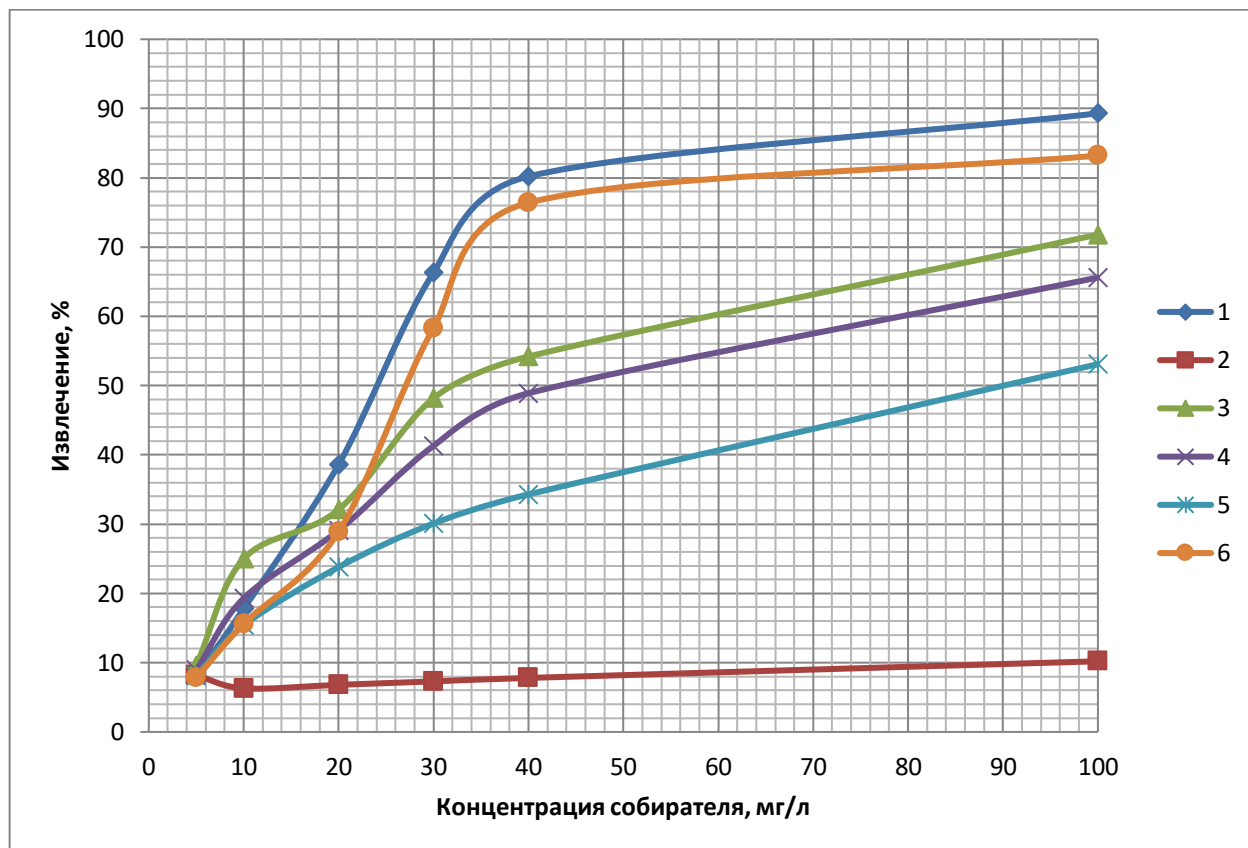


Рисунок 4.4 - Результаты флотации апатита Олеатом натрия, Неонолом АФ-6, ЖКТМ и смесями Неонола АФ-6 и Олеата натрия; 1-Олеат натрия, 2-Неонол АФ-6, 3-75 Неонол+25 Олеат натрия, 4-25 Неонол+75 Олеат натрия, 5-50 Неонол+50 Олеат натрия, 6-ЖКТМ

Из полученных результатов опытов следует, что наиболее приемлемые результаты флотации апатита получены только при использовании жирнокислотных собирателей и «Фосфол-12Т», а также их смесей. В частности, из рисунка 4.5 следует, что при концентрации этих реагентов – 100 мг/л извлечение апатита составил при использовании реагента «Фосфол-12Т» 91,3%, а при использовании олеата натрия-85,4%. При этой же концентрации собирательной смеси из этих реагентов при их соотношении 3:1, 1:1 и 1:3

извлечение апатита составил 89,8%, 86,8% и 85,9% соответственно. Эти данные указывают на то, что, если для флотации апатита используется только олеат натрия, то выход пенного продукта составляет 85,4%, а при использовании его смеси с «Фосфол-12Т», при вышеуказанных соотношений, извлечение апатита возрастает от 85,9 до 89,%,.

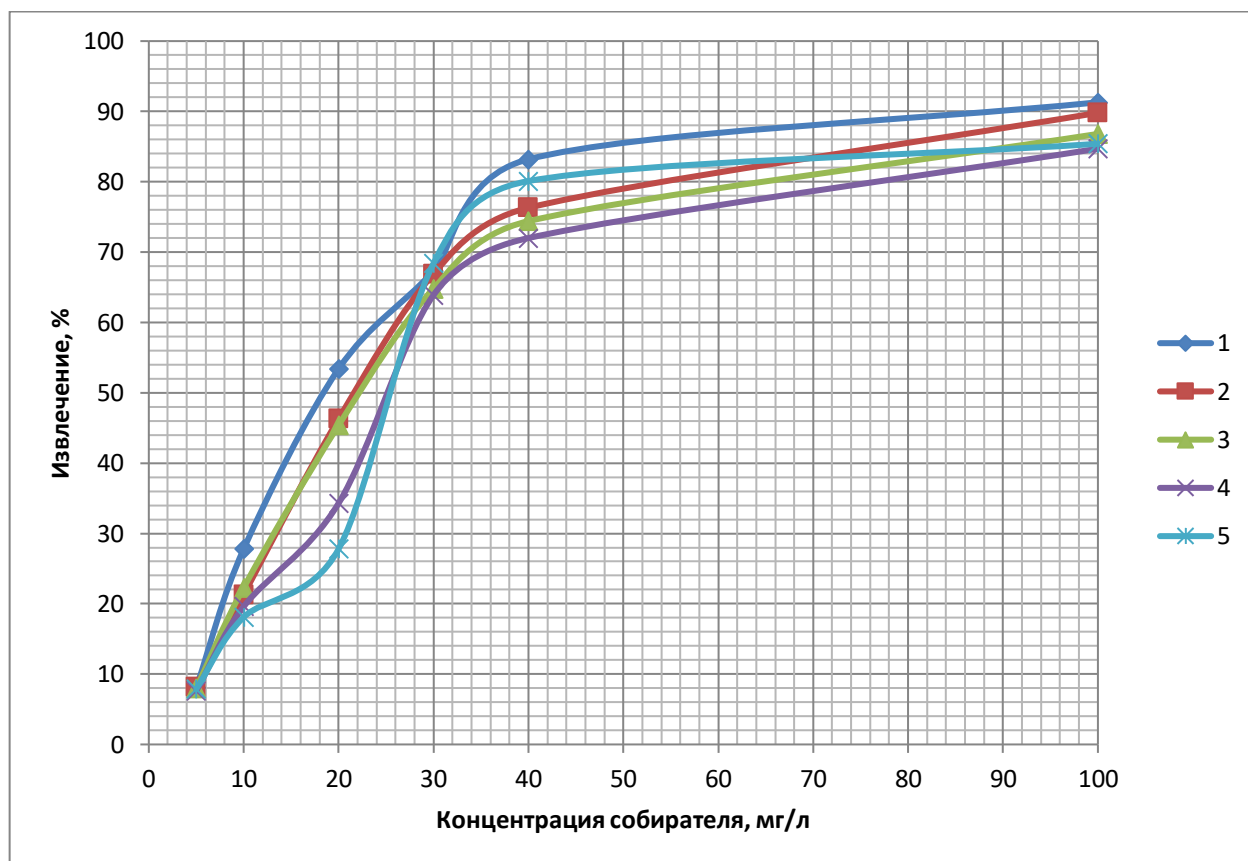


Рисунок 4.5 - Результаты флотации апатита Олеатом натрия, ФФ-12Т и их смесями; 1-ФФ-12Т, 2-75 ФФ-12Т+25 Олеат натрия, 3-50 ФФ-12Т+50 Олеат натрия, 4-25 ФФ-12Т+75 Олеат натрия, 5- Олеат натрия

Таким образом, выполненные опыты по флотации апатита показали, что новый реагент «ФФ-12Т» обладает практически аналогичными флотационными свойствами по отношению к апатиту, как и олеат натрия. Это открывает перспективу использования его при обогащении апатитсодержащих руд, так как он обладает достаточной флотационной активностью по отношению к апатитовому минералу. Учитывая же специфические свойства этого реагента,

такие как нечувствительность его к наличию шламов в пульпе и к жесткости ее жидкой фазы, то это открывает перспективу при его использовании для интенсификации технологии обогащения апатитсодержащих руд.

Выполненные комплекс исследований по флотации апатитовых монофракций явился предпосылкой для проведения аналогичных исследований с основными монофракциями, содержащимися в желваковых фосфоритах Егорьевского месторождения, т.е. с фосфатом, глауконитом, кварцем и кальцитом. Эти исследования проводились в процессе второго этапа по изучению флотационных свойств минералов, содержащихся в мытой фракции Егорьевских фосфорсодержащих рудах. Опыты флотации с вышеуказанными минералами проводились в тех же условиях, что и при флотации апатита, но с использованием в качестве реагента-собирателя, только омыленного талового масла (МСТМ) и реагента «ФФ-12Т» и их смесей. Кроме того, флотация вышеуказанных минералов осуществлялась не только в дистиллированной воде, но и на Любирецкой водопроводной воде с повышенным содержанием ионов кальция при рН 9 и при следующих концентрациях собирателей, а именно 5 мг/л, 10 мг/л, 30 мг/л и 100 мг/л. При этом на флотацию подавались реагенты-собиратели с концентрацией 1%, а соотношение реагентов в собирательной смеси составляло 3:1, 1:1 и 1:3. Время флотации во всех опытах также составляло 5 минут. В процессе выполнения этих опытов, в первую очередь, была выявлена флотационная активность кальцита, фосфата, глауконита и кварца по отношению к МСТМ.

Из рисунка 4.6 следует, что лучше всех таловым мылом флотируется кальцит при концентрации собирателя от 30 до 50 мг/л извлечение его в пенный продукт находится на уровне 95%, а затем она начинает снижаться и при концентрации 100 мг/л составляет 83%. Несколько хуже флотируется фосфат. При концентрации этого собирателя 40 мг/л извлечение в пенного продукта достигает 82%, а при его концентрации 100 мг/л снижается до 78%. Что касается флотационных свойств глауконита и кварца, то эти минералы флотируются значительно хуже кальцита и фосфата. При концентрации собирателя 40 мг/л

извлечение этих продуктов составляет только 28% и 24% соответственно, а при 100 мг/л – 59 и 43% соответственно.

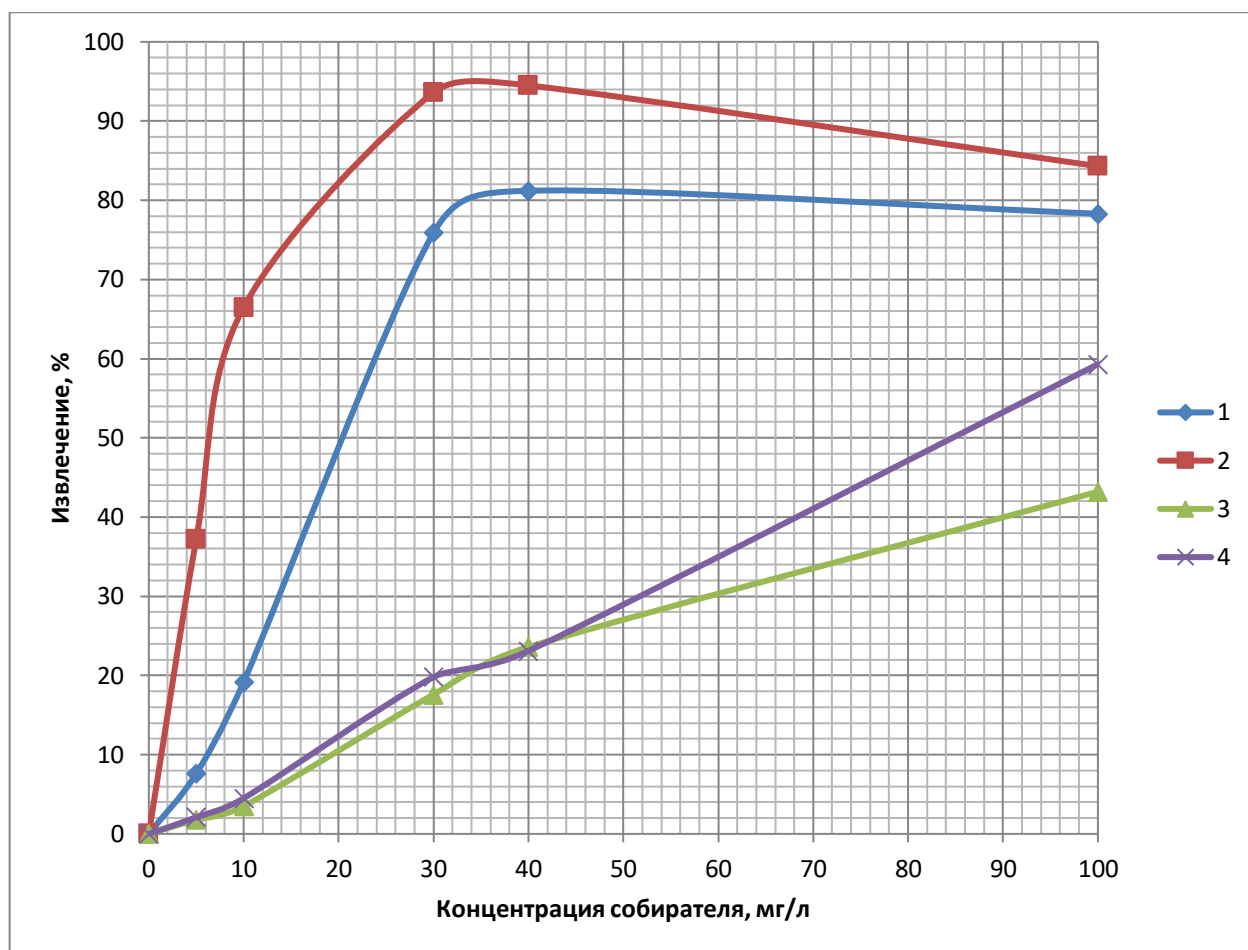


Рисунок 4.6 - Результаты флотации фосфата, кальцита, кварца и глауконита Мылом сырого талового масла(МСТМ); 1 - глауконит, 2 - кварц, 3 - фосфат, 4 – кальцит

Наиболее высокие показатели по флотации фосфата, так же как и при флотации апатита, получены при использовании реагента «Фосфол-12Т». Из рисунка 4.7 видно, что при концентрации этого реагента, начиная от 30 мг/л, извлечение пенного продукта достигает 90% и, практически, остается на том же уровне при расходе собирателя 100 мг/л. Показатели флотации фосфата собирательной смесью, состоящей из «Фосфол-12Т» и МСТМ несколько ниже, чем флотация только «Фосфол-12Т» и несколько выше, чем таловым маслом.

Так, например, при концентрации собирательных смесей 40 мг/л при их соотношениях 3:1, 1:1 и 1:3 извлечение пенного продукта составляет 88,0%, 85,0% и 83,0% соответственно, в то время, как использование только одного талового мыла этот показатель находится на уровне 81%.

Аналогичные результаты при флотации фосфата этими реагентами получены при использовании Люберецкой воды, характеризующей повышенной минерализацией, и в частности, с повышенным содержанием ионов кальция и магния (до 150 мг/л). Это указывает на то, что реагент «Фосфол-12Т» нечувствителен к наличию последних во флотационной пульпе.

Выполненные опыты по флотации чистых минералов, содержащихся в руде Егорьевского месторождения, показали, что при флотации фосфата реагентом «Фосфол-12Т» или его смесью с таловым мылом, извлечение его в пенный продукт повышается в сравнении с МСТМ. При этом понижается устойчивость пены и сокращается концентрация реагента-собирателя, которая в этих опытах составляла при одном и том же извлечении пенного продукта (80%) талового мыла – 40 мг/л, а реагента «Фосфол-12Т» и его смеси с последним от 20 до 30 мг/л, т.е. в 1,5-2 раза ниже.

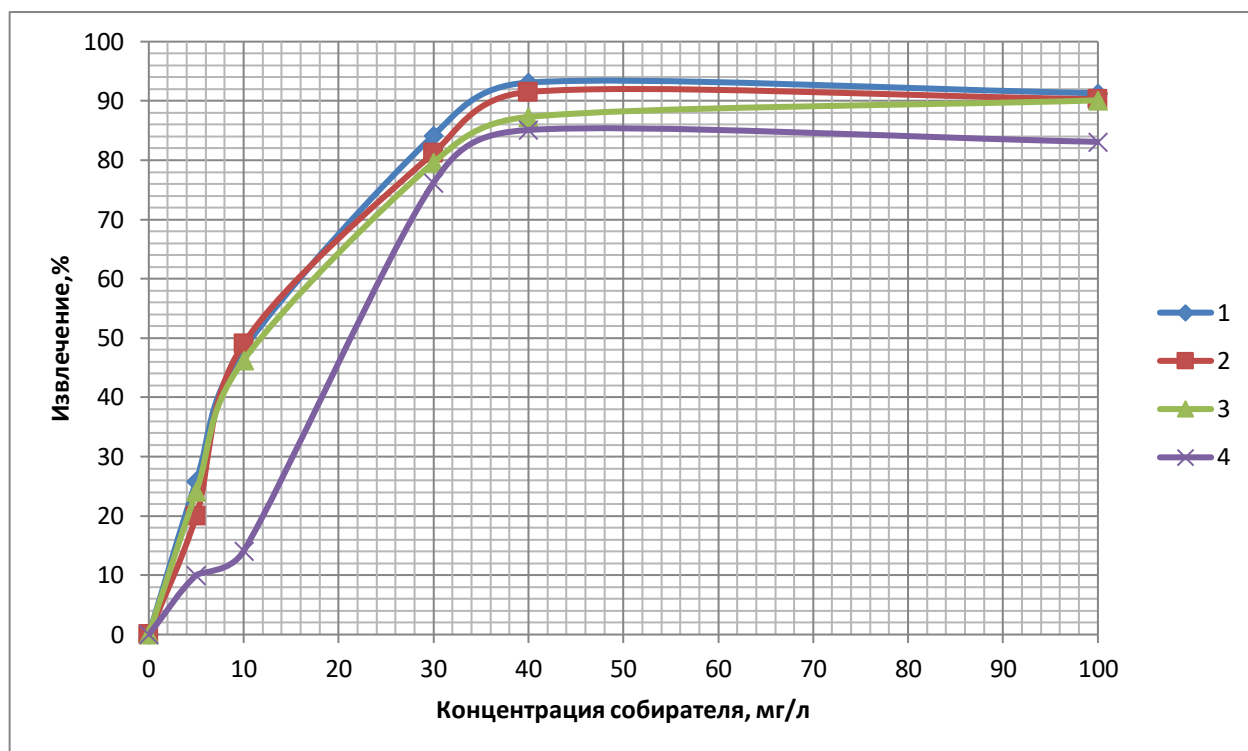


Рисунок 4.7 - Результаты флотации фосфата ФФ-12Т и различными смесями ФФ-12Т и МСТМ; 1-ФФ-12Т, 2-75 ФФ-12Т+25 МСТМ, 3-50 ФФ-12Т+50 МСТМ, 4-25 ФФ-12Т+75 МСТМ

Все это указывает на то, что реагент «Фосфол-12Т» обладает, также как и таловое мыло, достаточно высокими флотационными по отношению к фосфату свойствами чем таловое мыло.

Таким образом, выполненные исследования по изучению флотационных свойств основных минералов, содержащихся в рудах желваковых фосфоритов, показали, что новый реагент многофункционального действия «Фосфол-12Т» по своим флотационным свойствам по отношению к апатиту и фосфату практически идентичен жирнокислотным собирателям, т.е. олеату натрия и таловому маслу, что открывает перспективу успешного использования «Фосфол-12Т» при флотационном обогащении бедных труднообогатимых желваковых руд, с получением из них фосконцентратов, содержащих более 28% P_2O_5 , т.е. пригодных для химической переработки на концентрированные фосфорсодержащие удобрения [93].

4.3. Изучение взаимосвязи между реагентами - дефлокулянтами, агрегативной устойчивостью коллоидно-дисперсных систем, электрокинетическими свойствами поверхности минералов и процессом флотации фосфатов из тонкодисперсных полиминеральных суспензий.

При изучении различными НИИ процесса флотации желваковых фосфоритов глауконитового и песчанистого типов, было выявлено депрессирующее влияние тонких шламов на процесс извлечения фосфата из флотационной пульпы. Это объяснялось тем, что, как отмечалось выше, тонкие шламы характеризуются некоторыми специфическими свойствами, которые отсутствуют у частиц более крупных, а именно:

- повышенная способность к гидратации и к адсорбации;
- большая удельная поверхность;
- изменение агрегатного состояния под влиянием действие электролитов.

Первым двум свойствам характерны высокий расход реагентов, низкое извлечение, плохая избирательность процесса, а с третьим свойством связано влияние шламов на флотируемость других минералов, т.е. на извлечение, скорость флотации, селективность флотации и минерализацию пены. Исходя из этих предпосылок депрессирующее воздействие тонких шламов проявляется в задержке флотации нешламовых частиц фосфата, поскольку, в первую очередь, из пульпы извлекались тонкие частицы, после чего восстанавливалась флотация самих зерен фосфата. Кроме того, депрессирующее действие тонких шламов на флотацию фосфата объяснялось также тем, что во флотационной пульпе тонкие шламы, с одной стороны, образуют флокулы между собой, а с другой, они адсорбируются, как на зернистой части пульпы, так и на поверхности воздушных пузырьков, т.е. шламы, как бы, бронируют их поверхность с образованием шламовых пленок. В результате последние препятствуют прямому контакту минеральных зерен с пузырьками воздуха, что способствовало снижению прочности их слипания. Поэтому в реальных условиях успешная селективная

флотация фосфата из желваковых фосфоритов возможна только после предварительного выделения из флотационной пульпы тонких шламов, которое осуществляется либо механическим ее обесшламливанием, либо флотационным их извлечением. Однако, получение из желваковых фосфоритов высококачественного фосфоритного концентрата по технологии с предварительным выделением из флотационной пульпы тонких шламов, сопровождается большими потерями фосфата [4, 42].

Других же эффективных способов нейтрализации влияния тонких шламов на флотацию фосфата из желваковых руд не имелось. В то же время было выявлено, что отрицательное влияние тонких шламов на флотацию фосфата может быть предотвращено созданием таких условий во флотационной пульпе, при которых не будет происходить образование комплексов из шламовых флокул и шламовых покрытий, как на пузырьках воздуха, так и на зернистой ее части. Предотвращение образования шламовых флокул и шламовых покрытий может быть достигнуто с помощью применения специальных реагентов-дефлокулянтов, которые обеспечат пептизацию шламов в пульпе [99].

Сущность процесса пептизации заключается в том, что под действием электролитов один из его ионов адсорбируется на поверхности минеральных частиц, образующих между собой комплексы в виде флокул. В результате дзета-потенциал этих частиц и их гидратация увеличиваются, а образующиеся вокруг частиц гидратные оболочки производят расклинивающее действие, вызывающее разрыв связей между частицами и переход их в суспензию, т.е. происходит как бы процесс обратной коагуляции. При пептизации одноименно заряженные частицы отталкиваются друг от друга вследствие чего между ними исчезают силы сцепления и за счет теплового движения они равномерно распределяются в объеме суспензии.

В соответствии с теорией устойчивости дисперсных систем следует, что между частицами дисперсной фазы действуют силы притяжения и отталкивания. Баланс этих сил и определяет результат встречи двух частиц дисперсной фазы. В частности при некотором, минимальном значении дзета-потенциала – происходит

их коагуляция, а при некотором предельном его значении – начинается процесс пептизации. Причем для частиц при их пептизации требуется достаточно большая величина дзета-потенциала, которая может быть обеспечена благодаря явлению адсорбции специального реагента – пептизатора на поверхности минеральных зерен, получивших в результате этого вновь электрический заряд [29, 58, 92].

Исходя из ионной гипотезы о связи между величиной и знаком дзета-потенциала частицы шламов и образований или предотвращением шламовых покрытий следует, что во всех случаях, когда дзета-потенциал шламовых частиц высок, шламовые покрытия не образуются, за исключением, когда эти потенциалы частиц и шламов имеют разные знаки. При этом пептизированное состояние шламов соответствует высокому значению дзета-потенциала. Следовательно, соблюдение условий пептизации шламов предотвращает осложнения по флотации, обусловленные депрессирующим действием шламовых покрытий и должно способствовать повышению извлечения и избирательности, а также увеличению скорости флотации и минерализации пены. Выполненные в данной работе исследования по селективной флотации фосфата из тонкоизмельченной фракции желваковой руды Егорьевского месторождения подтверждают эти положения.

Как отмечалось выше для пептизации шламов сначала использовались различные количества таких типичных пептизаторов, как сода и жидкое стекло. Однако использование этих реагентов, в качестве дефлокулянтов при флотации желваковых фосфоритов, не дали положительных результатов – т.е. они не обеспечивали пептизирующего эффекта, а, следовательно, и положительного влияния их на флотацию фосфата. Объяснялось это тем, что в фосфоритовой руде, а, следовательно, во флотационной пульпе, содержалось достаточное количество различных коагулирующих элементов, которые при растворении вызывали коагуляцию шламов.

Положительное действие вышеуказанных реагентов сказывалось только в случае, если концентрация коагулирующих электролитов в пульпе было незначительно, т.е. дозировка в нее жидкого стекла, соды, или щелочи вызывало

пептизацию шламов, а, следовательно, повышение селективности флотации и качественно-количественных ее показателей [4, 42, 97, 99]. Все это указывает на то, что достигаемое дозировкой во флотационную пульпу реагентов-пептизаторов улучшение всех основных характеристик процесса флотации фосфата, обусловлено пептизацией шламов, и связанным с этим, предотвращением образования шламовых покрытий, или устранением их. Поэтому соблюдение условий пептизации шламов предотвращает осложнения во флотации, обусловленное депрессирующим действием шламовых покрытий и способствует улучшению флотационного процесса в целом.

Кроме жидкого стекла и соды, в качестве пептизатора шламов используются и другие реагенты, и, в частности, оксиэтилированный алкилфенол, т.е. ОП-4. Так, например, этот реагент успешно использовался при флотации Хибинского апатита из шламистых «окисленных» апатит-нефелиновых руд. В сочетании с жирно-кислотным реагентом-собирателем, ОП-4 значительно повышает качество пенного продукта при флотации из таких руд апатита и его извлечение [4, 107, 108, 110].

Из вышеизложенного следует, что положительные результаты флотации фосфата из шламистых желваковых фосфоритов всецело зависят от агрегатативного состояния шламов, а именно, если шламы находятся в броуновском движении, чему способствуют состояния пептизации их, то шламовое покрытие не образуется, в обратном случае – в условиях коагуляции – шламы покрывают поверхности частиц. Образование шламовой пленки может быть вызвано, как электролитной флокуляцией, так и флокуляцией, вследствие гидрофобизации частиц собирателем. При этом, если под действием добавляемых реагентов, или присутствующих в пульпе растворимых солей, величина и знак дзета-потенциала частиц изменяется в направлении, приводящем к коагуляции, то образование шламовых покрытий на минеральных зернах неминуемо, следствием чего является ухудшение процесса флотации.

С целью выявления влияния реагентов-дефлокулянтов на агрегатативную устойчивость дисперсных систем были проведены специальные исследования, во-

первых, по определению скорости осаждения твердой фазы желваковых фосфоритов из полидисперсной ее суспензии, а во-вторых по измерению величины дзета-потенциала частиц фосфата и глауконита под действием вышеуказанных реагентов и в частности реагента «Фосфол-12Т».

Агрегатативная устойчивость дисперсных систем из мытой фракции Егорьевских желваковых фосфоритов определялась на лабораторной установке (рисунок 4.8.), состоящей из стеклянного цилиндра (1) со шкалой для фиксации границы разделения осаждающей твердой фазы от осветленной жидкости (7), сифонной трубки с грушей-насосом (3,4) для отбора сифоном осветленной жидкости (5) из цилиндра (1) в приемник (2) для ее сбора и специальной мешалки с переферирированной сеткой, диаметр которой чуть меньше внутреннего диаметра стеклянного цилиндра.

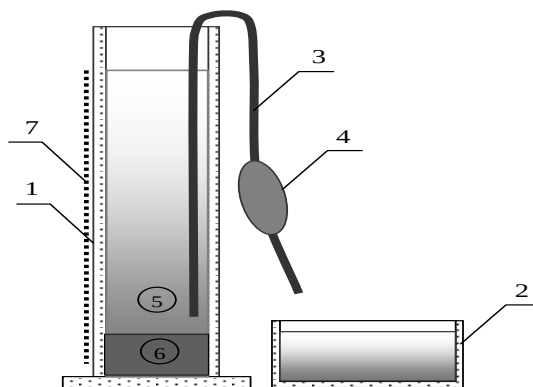


Рисунок 4.8 - Схема установки для исследования устойчивости дисперсных систем: 1 – цилиндр; 2 – приемник слива; 3 – сифон; 4 – насос; 5 – осветленный (шламовый) слой; 6 – песковый слой, 7 – анализатор высоты границы разделения

Опыты по агрегатативной устойчивости изучаемых дисперсных систем проводились следующим образом. Первоначально готовились пробы по 30 грамм мытой фракции желваковой руды крупностью -0,1 мм (таблица 4.2).

Затем каждая из этих проб последовательно помещались в стеклянный цилиндр, куда доливалась дистиллированная вода до отметки 500 мм и

дозировалось различное количество реагента-дефлокулянта. После этого с помощью мешалки все содержимое цилиндров тщательно перемешивалось и по окончании которого суспензия отстаивалась до полного осаждения ее твердой фазы. В процессе отстаивания суспензии осуществлялась непрерывная фиксация времени ее осаждения, т.е. границы осветления жидкость-осадок.

Таблица 4.2 - Гранулометрическая характеристика измельченной до крупности - 0,1 мм пробы мытой фракции фосфоритовой руды Егорьевского месторождения

Классы крупности, мм	Выход		Массовая доля P_2O_5 , %	Распределение P_2O_5 , %
	г	%		
+0,1	1,155	3,25	20,9	3,2
-0,1+0,071	6,597	21,39	22,08	21,59
-0,071+0,040	6,834	22,78	22,4	23,33
-0,040+0,020	6,114	20,38	23,4	21,8
-0,020+0,010	4,217	16,38	22,9	17,15
-0,01+0,005	2,601	8,67	23,8	9,44
-0,005	0,993	3,31	23,41	3,54
Итого	30	100	21,87	

По завершению опытов осуществлялся отбор осветленной жидкой фазы сифоном в приемник, где из нее осаждались в течение суток не осевшие во время основных опытов шламистые частицы. После обезвоживания последних сифоном и высушивания полученная сухая твердая фаза взвешивалась, что позволяло определить ее количество. Одновременно производился отбор из цилиндра осевшей в ней твердой фазы суспензии, которая затем высушивалась и взвешивалась, что также позволило определить количество тонкодисперсной фракции перешедшей из исходных навесок в осевшую фазу суспензии.

Результаты этих опытов отражены на рисунок 4.9, из которого следует, что время полного осаждения твердой фазы суспензии без реагента – пептизатора составляет 8,7 мин, а высота слоя осевшей твердой «рыхлой» фазы и ее вес составляли – 45 мм и ~30 г соответственно. При этом в осветленной части

суспензии практически полностью отсутствуют твердые частицы, а сам осадок из твердой ее фазы - рыхлый.

Подача же в измерительный цилиндр со суспензией различного количества реагента-дефлокулянта «Фосфол-12Т» показала, что при дозировке этого реагента от 3 до 20 мг/л время полного осаждения твердой фазы суспензии составляет от 9,1 до 12 мин. Высота слоя осевшей достаточно плотной, а не рыхлой твердой фазы суспензии составила 35 мм, а ее масса от 26,0 г до 26,2 г. При этом осветленная часть суспензии была достаточно мутной, и в ней содержалось от 1,6 г до 3,8 г тонкодисперсных частиц. Просмотр под биноклем полученной в этих опытах твердой фазы осадка и слива показал, что все зерна в них минералов находятся в чистом виде, т.е. они не скоагулированы и не образуют флоккул.

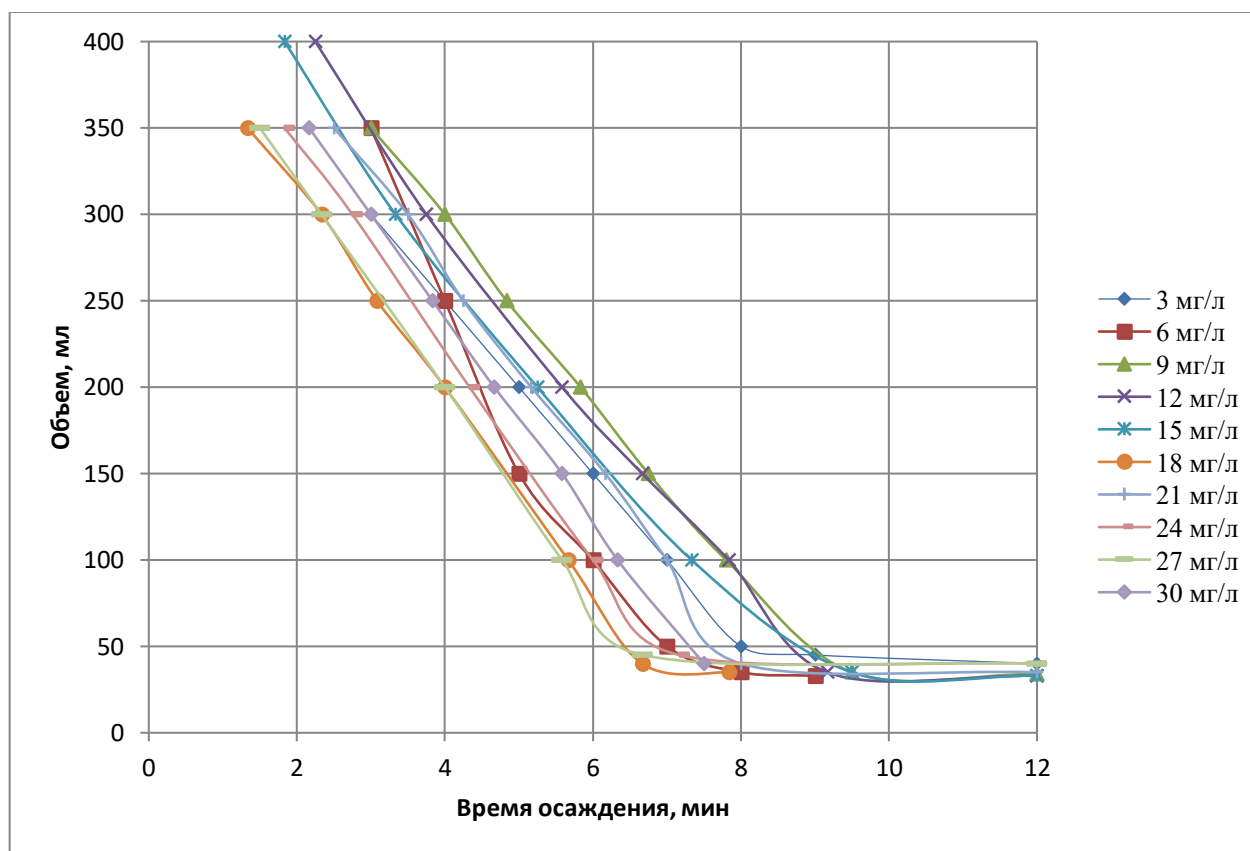


Рисунок 4.9 – Зависимости скорости осаждения твердой фазы от концентрации реагента «Фосфол-12Т»

Дальнейшая дозировка дефлокулянта от 20 до 30 мг/л способствует увеличению скорости осаждения частиц в цилиндре. Время их осаждения в этих опытах составила от 8 минут до 6 минут 40 секунд, а слой осевшей твердой фазы суспензии, представляют собой рыхлый осадок, высота которого 45 мм. Осветленная часть суспензии имела слегка мутный оттенок, а содержание в ней тонкодисперсной фазы находилось на уровне 0,3-0,8 г. Просмотр под биноклем твердой фазы продуктов разделения в этих опытах показал наличие в рыхлом осадке суспензии минералов представленных в виде агрегатов из зернистой и шламовой ее части.

Из приведенных экспериментальных данных по изучению влияния реагента-дефлокулянта на агрегативную устойчивость суспензии из мытой фракции желваковых фосфоритов следует, что наличие в пульпе этого реагента в количестве от 3 до 20 мг/л пептизирует тонкодисперсные минералы, содержащиеся в желваковых фосфоритах, вследствие чего они не создают комплексы между собой и зернистой частью суспензии. Увеличение же расхода этого реагента очевидно гидрофобизирует поверхность минеральных зерен и тем самым создает эффект частичной коагуляции, в связи с чем скорость осаждения частиц и объем осевшей твердой части суспензии ее увеличивается, а содержание тонкодисперсных частиц в осветленной жидкости снижается до менее 1 г.

Из всего сказанного о механизме влияния шламов на флотацию можно заключить, что достигаемое добавкой специальных электролитов (щелочей) улучшение всех основных характеристик процесса флотации, т.е. селективности, скорости флотации, минерализация пены, извлечение минерала – обусловлено пептизацией шламов и связанным с этим предотвращением образования шламовых покрытий или их устранением. Следовательно, соблюдение условия пептизации шламов предотвращает осложнение во флотации, обусловленные депрессирующим действием шламов.

Активность поверхности минералов по отношению к различным ПАВ и электролитов зависит от электрокинетического их состояния. В связи с этим агрегативное состояние их зерен в суспензии и флотируемость минералов

связаны с изменением величины дзета-потенциала последних, поскольку он определяет целый ряд ценных сведений о свойствах поверхности минеральных зерен и характере закрепления на них реагентов [123, 163, 164].

Из общей теории электрокинетического потенциала известно, что изменение этого параметра происходит в результате адсорбции какого-либо иона на поверхности частиц. Поэтому истинная величина электрокинетического потенциала последних зависит от химической природы их твердой поверхности, а также природы и концентрации граничащего с ней раствора. Это и является основанием для использования, возникающих от воздействия на минералы различных реагентов, изменений электрокинетического их потенциала, как технологической характеристики состояния поверхности различных минералов [163, 164].

Поскольку агрегатативная устойчивость суспензии из тонкодисперсных частиц в значительной степени зависит от электрокинетического состояния их поверхности, то были проведены специальные исследования по изучению влияния реагента- дефлокулянта «Фосфол-12Т» на электрокинетические свойства поверхности основных минералов, содержащихся в Егорьевских желваковых фосфоритах, то есть на величину дзета-потенциала тонкодисперсных частиц фосфата, глауконита и кварца, а, следовательно, и агрегатативную устойчивость суспензии из них. Для этих опытов были подготовлены тонкодисперстные порошки крупностью – 4 мкр из достаточно чистых минералов последних.

Опыты по определению дзета-потенциала на поверхности изучаемых минералов проводились в однопроцентном растворе вышеуказанного реагента дефлокулянта. Определение электрических параметров изучаемых порошков осуществлялось по специальной методике на приборе Malvern Zetasizer Nano. С этой целью образцы чистых тонкодисперсных минералов обрабатывались в колбе с V – 100 мл раствором реагента. После тщательного перемешивания суспензия из колбы перемещалась в стакан, из которого при помощи медицинского шприца (10 мл) производился отбор образца из стакана. Затем сокращенный его объем с помощью шприца (без иглы) помещался в кювету типа DTS1070, которая в

закрытом виде помещалась в измерительный прибор. После этого в нем запускалась программа измерения дзета-потенциала. Эта операция производилась при комнатной температуре, а время измерения каждого образца составляло 5 мин. По окончании опыта кювета извлекалась из прибора и очищалась, а результаты измерения фиксировались на бумажном носителе.

Результаты изучения электрокинетического потенциала на поверхности тонкодисперстных минералов, обработанных однопроцентным раствором реагента дефлокулянта «Фосфол-12Т» приведены на рисунках 4.10 и 4.11, на котором показаны взаимосвязи между расходами реагента и электрокинетическими показателями поверхности фосфата, глауконита и кварца.

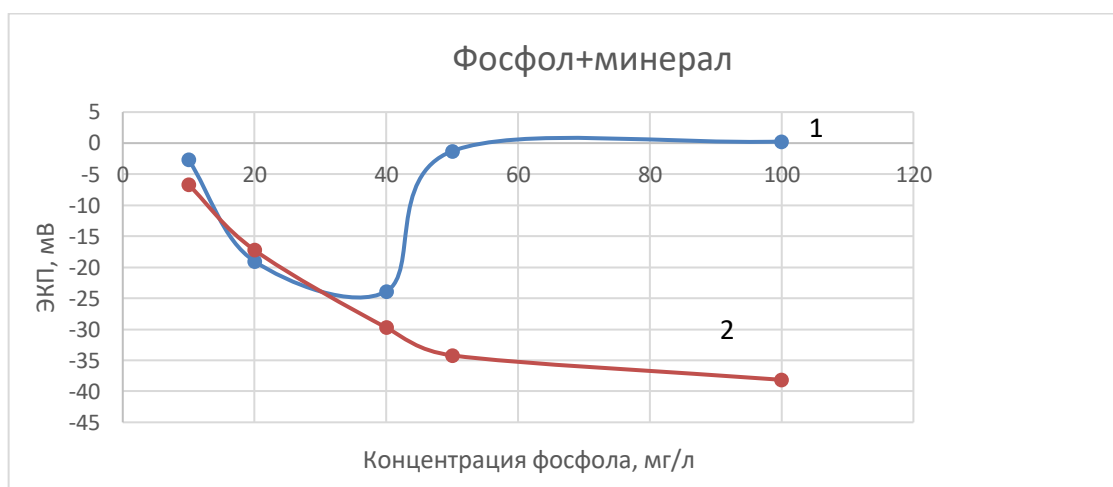


Рисунок 4.10 - Влияние «Фосфол-12Т» на величину электрокинетического потенциала на поверхности фосфата (1) и глауконита (2)

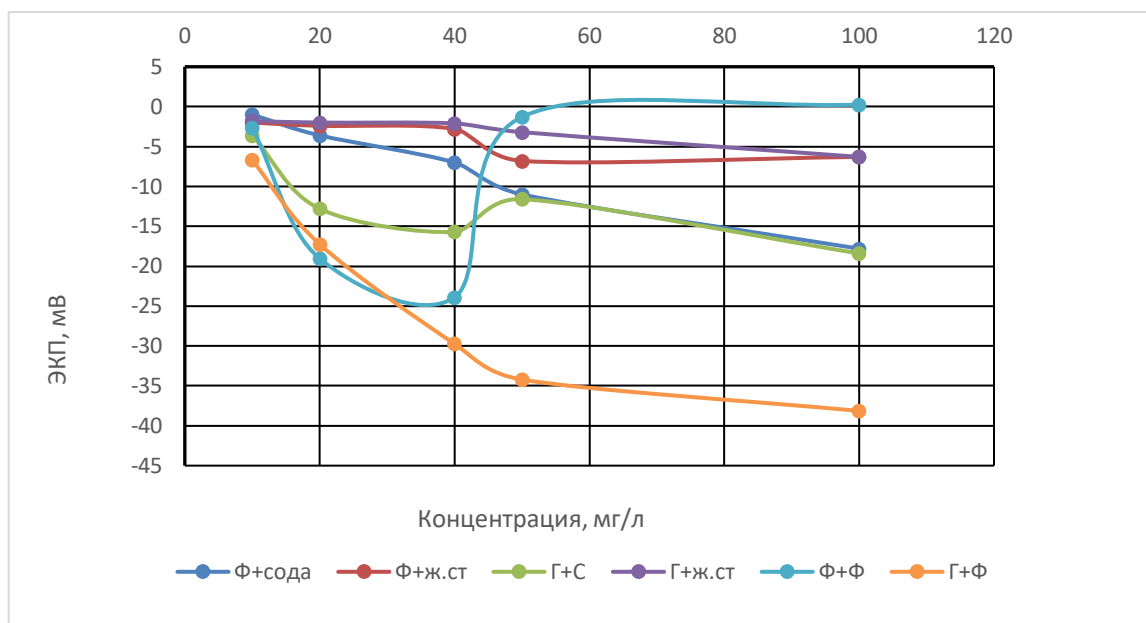


Рисунок. 4.11 - Влияние флотационных реагентов (сода, жидкое стекло, фосфол) на величину электрокинетического потенциала на поверхности фосфата (Ф) и глауконита (Г)

Из рисунков 4.10 и 4.11 следует, что концентрация реагента-дефлокулянта «Фосфол-12Т» в значительной степени влияет на величину дзета-потенциала вышеуказанных минералов, а именно с увеличением концентрации этого реагента от 0 до 30 мг/л абсолютная величина электрокинетического потенциала сначала возрастает от -2,0 до -24,0 мВ, а затем она падает и при 50 мг/л раствора реагента – снижается до -1 мВ. Изменение концентрации «Фосфол-12Т» оказывает влияние и на поверхность минерала глауконита. Из рисунка 4.10 видно, что при увеличении его концентрации абсолютная величина дзета-потенциала на поверхности этого минерала возрастает и при концентрации реагента ~20 мг/л он для него находится на уровне ~ -18 мВ, а при его концентрации 50 мг/л увеличивается и составляет ~ -35 мВ. Приведенные данные указывают на то, что при концентрации фосфорла до 30 мг/л абсолютная величина поверхности фосфата находится на уровне -24 мВ. В этом случае тонкие частицы этого минерала находятся в пептизирующем состоянии. С увеличением реагента до 50 мг/л дзета-потенциал поверхности зерен фосфата повышается до -2 мВ, что указывает на их флокуляцию. Что касается глауконита, то с увеличением расхода

фосфата от 30 до 50 мг/л дзета-потенциал его поверхности увеличивается с -18 до -35 мВ. Это указывает на то, что тонкие частицы глауконита находятся в пептизированном состоянии. Следовательно, использование при флотации желваковых фосфоритов фосфата увеличивает флотационную контрастность между фосфатом и глауконитом, что способствует селективной флотации фосфата.

Полученные результаты по выявлению влияния реагента-дефлокулянта «Фосфол-12Т» на электрокинетические свойства поверхности минералов фосфата, глауконита, в основном, представляющие руды Егорьевского месторождения, указывают на то, что предлагаемый для селективной флотации фосфата новый флотационный реагент «Фосфол-12Т» обладает также пептизирующими свойствами, так как он значительно изменяет абсолютную величину электрокинетического потенциала выше указанных минералов, и тем самым создает условия для пептизации их тонкодисперсных фракций. Полученные в этих опытах результаты согласуются с выводами, сделанными в предыдущих опытах при выполнении исследований по выявлению влияния реагента «Фосфол-12Т» на агрегативную устойчивость тонкодисперсной суспензии из измельченной до крупности -40 мкм мытой фракции Егорьевских фосфоритов, т.е. этот реагент обеспечивает пептизацию тонких шламов, содержащихся в изучаемой фосфоритовой руде.

Фторкарбонатапатит руд Егорьевского месторождения имеет кристаллохимические особенности, характерные для желваковых фосфоритов [3, 4, 15]. Основным отличительным признаком этой группы кальциевых фосфатов является, во-первых, изоморфное замещение тетраэдров PO_4^{3-} на CO_3^{2-} , а во-вторых образование фосфатов с дефицитом в них кальция, имеющих формулу $\text{Ca}_{10-n/2}[\text{PO}_4]_6-n[\text{CO}_3]\text{F}_2$. При этом места катионов кальция в таких фосфатах занимает вода, что повышает их гидратированность. Следствием недостатка кальция в изоморфном апатите является уменьшение его молекулярной массы, а следовательно, и его плотности. Для фторапатита эта величина равна 3,199 т/см³, а для фторкарбонатапатита она зависит от числа групп CO_3^{2-} в элементарной

ячейке. Так при 1,2 групп CO_3^{2-} плотность фосфата равна 2,95-3,00 г/см³, при 0,8 групп – 3,11 г/см³.

Такая аморфная структура фосфата оказывает влияние на физико-химические и флотационные свойства минерала. Дефицит кальция в элементарной ячейке фосфата снижает количество адсорбционных центров на его поверхности, что с учетом ее повышенной гидратированности в связи с большой удельной поверхностью и повышенным содержанием воды в его решетке, а также большей гидратированностью аниона CO_3^{2-} по сравнению с PO_4^{3-} предопределяют пониженные флотационные свойства фторкарбанатапатита. Это находит прямое подтверждение в низкой селективности процесса обогащения желваковых фосфоритов и увеличении расходов реагентов в десятки раз. Поэтому для решения проблемы избирательного извлечения фосфата из тонковкрапленной флотационной пульпы и в среде с повышенной ионной силы при флотационном дообогащении бедных Егорьевских фосфоритов потребовалось проведение исследований с применением современных методов и принципиально новых флотационных реагентов, обладающих специфическими свойствами. В процессе этих исследований особое внимание уделялось выявлению влияния на флотацию минералов водорастворимых компонентов рудных пульп и солей, и в первую очередь солей жесткости, обладающих как активирующими, так и депрессирующими свойствами [4, 42].

Из практики работы обогатительных фабрик, обогащающих фосфорсодержащие руды, известно, что в процессе их флотации жирнокислотными собирателями имеет место отрицательное воздействие на нее солей жесткости, которые, во-первых, снижают качественно-количественные показатели этого процесса, во-вторых, увеличивают расход собирателя, и, в-третьих, оказывают негативное влияние на свойства флотационной пены, т.е. на ее дисперсность, минерализационную устойчивость и транспортабельность. Причем флотация фосфата из флотационной пульпы с ее повышенной жесткостью также возможна при использовании собирателей мало чувствительных к катионному составу жидкой фазы пульпы. С этой целью при

флотации фосфоритовых руд использовались сода, жидкое стекло, насыщенные кислоты с разветвлённым радикалом фракции C_{12} - C_{16} и C_{17} - C_{20} , спирты и различные кислородсодержащие соединения, а также флотореагент ВЖС (смесь карбоновых кислот нормального изостроения) [4, 42].

Однако использование таких реагентов при флотации желваковых руд не обеспечивали требуемых качественно-количественных показателей при флотационном их обогащении. В связи с этим для эффективного флотационного извлечения полезного компонента из такой флотационной пульпы требуются, во первых, более эффективные в этом направлении флотационные реагенты, т.е. нечувствительные к солям жесткости и к другим ионам, а во вторых, высокоэффективная технология селективной флотации фосфата в среде с повышенной ионной силой. Именно такими свойствами обладает используемый нами для флотации фосфата реагент многофункционального действия «Фосфол-12Т», который успешно работает как на дистиллированной воде, так и на жесткой люберецкой водопроводной воде.

Разделение минералов во флотационных процессах обусловлено целевым превращением гидрофильной их поверхности в гидрофобную. Это достигается путем адсорбции из пульпы на поверхности минерала соответствующего реагента-собирателя. В этом случае пузырьки воздуха вытесняют водную пленку с гидрофобной поверхности твердых частиц. В результате частицы прилипают к пузырькам и поднимаются с их помощью на поверхности водной системы. Причем преимущественная адсорбция реагента позволяет разделять индивидуальные минералы.

Известны различные представления о механизме взаимодействия реагентов-собирателей с поверхностью минералов, поэтому процесс взаимодействия минералов с флотационными реагентами является весьма сложным, поскольку в адсорбированном слое наряду с физической адсорбцией, обусловленной силами Ван-дер-Ваальса, могут образоваться и поверхностные химические соединения.

Для экспериментального изучения механизма взаимодействия реагентов-собирателей с поверхностью минералов как правило используется ИК

спектроскопия – один из немногих физических методов изучения адсорбции на молекулярном уровне [4, 41, 42, 119]. Этот метод позволяет исследовать центры адсорбции и природу взаимодействия, отличить физическую адсорбцию от химической и проследить образование одних и исчезновение других связей.

Для выявления механизма, взаимодействия поверхности основных минералов, содержащихся в желваковых фосфоритах Егорьевского месторождения, т.е. фосфата и глауконита с реагентом многофункционального действия, т.е. «Фосфолом – 12Т» были проведены специальные исследования с их чистыми фракциями с использованием метода инфракрасной спектроскопии, т.к. этот метод успешно используется как при исследовании механизма действия флотационных реагентов с минералами, так и для определения структуры минералов, т.е. с помощью этого метода возможно получить информацию о структуре и положении молекул относительно друг друга и относительно адсорбента [119]. Этот метод основан на возникновении характерных полос поглощения при прохождении инфракрасных лучей через вещество, анализ которых позволяет получить данные о присутствии и расположении в структуре тех или иных атомных группировок. На интенсивность полос поглощения, в зависимости от концентрации веществ в пробах (по закону Бутера-Ламберта-Бера), основана количественная связь между интенсивностью падающего излучения и величинами, характеризующими поглощающее вещество. Поскольку спектральные характеристики каждой молекулы в минералах обладают большой индивидуальностью и зависят от геометрии строения масс распределения заряда и других свойств атомов ее составляющих, то именно поэтому весьма важно их идентифицировать при изучении строения соединений. При этом идентификация различных веществ проводится на основе сравнения теоретических спектров молекулярных структур с экспериментальными данными. Отличительной особенностью (преимуществом перед ультрафиолетовой) ИКС является то, что он позволяет проследить изменение всех основных типов связей в молекулах исследуемого вещества. При применении этого метода каждой химической группировке органической молекулы соответствует определенный набор полос

поглощения, которые хорошо изучены и приведены в соответствующих справочниках.

Методика изучения адсорбции методом ИКС заключается в том, что, просвечивая инфракрасными лучами, получают спектральные кривые поглощения. Положение полосы поглощения в спектре (т.е. соответствующая длины волны λ в микронах или частота $\nu = \frac{1}{\lambda}$, выраженная в см^{-1}) определяется природой колебаний атомов в молекуле и зависит прежде всего от массы колеблющихся атомов и энергии связи.

Количественной характеристикой изменения, наступающих в валентных связях при адсорбции, служит смещение полос поглощения по шкале длин волн. Эти смещения являются мерой возмущения, испытываемого при адсорбции. Изменения интенсивности поглощения имеют лишь качественное значение, в связи с трудностью определения истинного коэффициента поглощения в сильно рассеивающей среде.

Интеграция спектра физически и химически адсорбированных молекул основана исключительно на эмпирическом сравнении этого спектра со спектрами соединений известной структуры. При изучении характера адсорбции реагентов на минералах сравниваются спектры поглощения минерала необработанного и обработанного реагентом.

Исследование выполнено по разработанной в НИТУ МИСиС методике.

Для измельчения минералов использовалась механическая ступка, в которую загружалось 200 мг порошка минерала крупностью 0,04 мм, время измельчения – 1 час. Измельченный в механической ступке порошок доизмельчается вручную в агрегатной ступке до крупности 0,2-0,3 мкм.

Навески порошка для опыта – 5 г. Обработка навески минерала раствором реагента проводилась с использованием магнитной мешалки при Т:Ж= 1:10 в течении 15 мин, затем суспензия помещается в центрифугу и твердая часть после удаления жидкой фазы высушивалась при температуре 40°C.

Вышеуказанный порошок перед съемкой спектра тщательно перемешивается в агатовой ступке, после чего он помещался на стекло спектрофотометра. Таким же способом готовился образец порошка необработанный реагентом. Толщина слоя порошка в кювете подбиралась экспериментально, т.к. она должна быть достаточной для фиксирования искомых полос поглощения образца.

Поскольку для селективной флотации фосфата из тонкоизмельченной фракции мытой фосфоритовой руды предлагается в качестве реагента – собирателя использование смеси из жирнокислотного реагента и реагента – дефлокулянта «Фосфол-12Т», то были проведены специальные исследования по выявлению механизма их действия с поверхностью этого минерала. При флотационном обогащении фосфорсодержащих руд основным реагентом – собирателем используются жирные кислоты и, в частности, таловые масла или олеиновая кислота и ее соли. В работах [4, 42, 119] достаточно детально изучена адсорбция олеиновой кислоты $C_{17}H_{33}COOH$ и ее натриевой соли на поверхности фосфата. В результате было выявлено, что характер адсорбции не зависит от того в каком виде используется реагент, в виде соли или в виде кислоты. Этими работами было показано, что неионизированная молекулами форма олеиновой кислоты характеризуется полосой поглощения – 1700 см^{-3} , а ионизированная – $1580\text{--}1520\text{ см}^{-3}$. В спектре олеата натрия, адсорбирующегося на поверхности Егорьевских фосфатов видны полосы поглощения 1540 см^{-1} и 1570 см^{-1} , относящихся к симметричным группам COO^- . Это указывает на то, что полосы поглощения, относящие к спектру исходного реагента – собирателя свидетельствуют о физической адсорбции олеата в ионной форме. Вторая же полоса поглощения, т.е. 1570 см^{-1} говорит о хемсорбционном закреплении олеата натрия на поверхности минерала с образованием олеата кальция. Из вышеизложенного следует, что в ИК спектре олеата натрия, адсорбированного на поверхности фосфата обнаружены 1540 см^{-1} , 1570 см^{-1} и 1700 см^{-1} , что свидетельствует об адсорбции собирателя в ионной и молекулярной формах, и, кроме того, о хемсорбционном закреплении с образованием олеата кальция.

Что касается механизма взаимодействия нового реагента «Фосфол-12Т», используемого также во флотационном процессе в качестве собирателя, то для выявления механизма его действия с поверхностью минералов фосфата, содержащихся в Егорьевских фосфоритах, были сняты соответствующие ИК спектры. Результаты этих исследований отражены на рисунках 4.11-4.27.

На рисунке 4.11 приведен ИК спектр «Фосфола-12Т» (режим пропускания) из которого следует, что для фосфола ($[\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{12}]_2 \text{PO}_2\text{H}$) широкая полоса в области $3648\text{-}3118\text{ см}^{-1}$, с максимум поглощения при волновом числе 3330 см^{-1} , которая характерна для валентных колебаний ОН связи, преимущественно водородные внутримолекулярные. Полоса в области $3000\text{-}2750\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям С-Н углеводородного радикала, разрешена при $2872,4\text{ см}^{-1}$ и слабо разрешенные при $2924,2$ и 2956 см^{-1} (группа - CH_2 -). Полоса в области $1734\text{-}1536\text{ см}^{-1}$ переменной интенсивности с максимумом при 1603 см^{-1} относится к к обертонам связи С-С бензольного кольца. Полоса при 1506 см^{-1} относится к связи С-О. Полосы при 1461 и 1339 деформационные колебания С-Н. Полоса в области $1331\text{-}1197$ с максимумами при 1284 и 1244 см^{-1} С-О-С в оксиэтилированных соединениях. Максимум поглощения при 1100 см^{-1} – характеристическая для связи С-О, может совпадать с колебаниями связи Р-О. Полосы при волновых числах $948, 909, 557$ и 507 см^{-1} относятся к колебаниям Р-О.

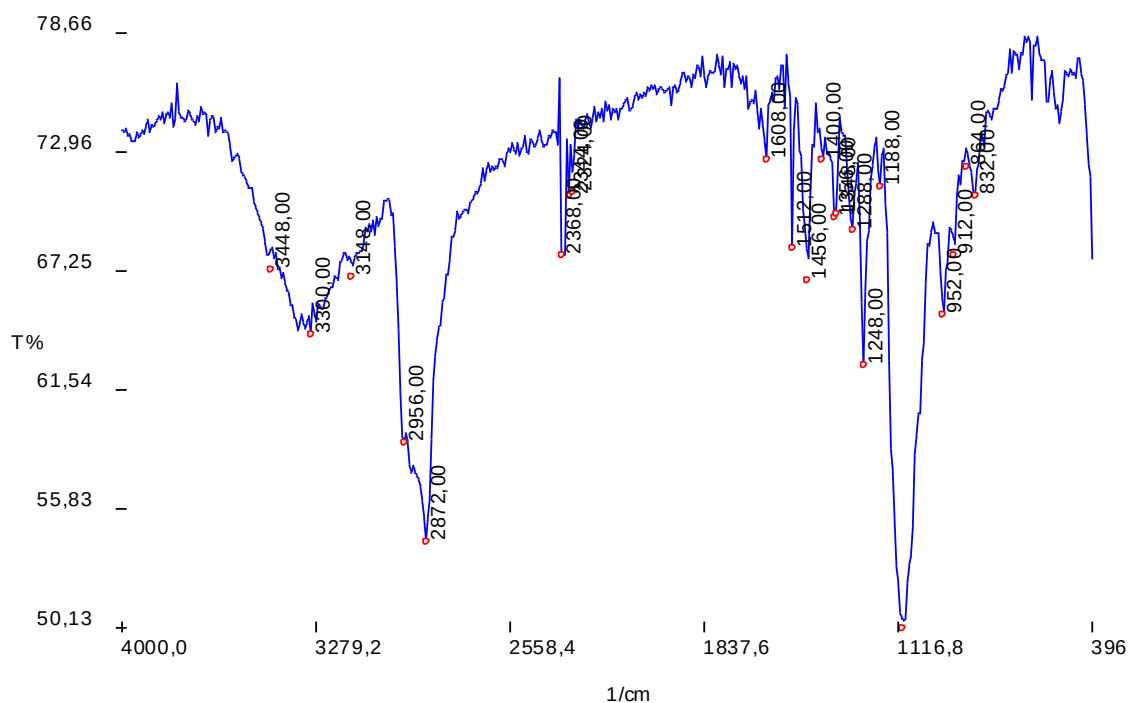


Рисунок 4.11(а) - ИК спектр пленки фосфофола 12Т

На рисунках 4.12 и 4.13 приведены ИК-спектры олеата натрия и пленки 0,1% его раствора, которых видно, что для олеата натрия ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$) широкая полоса в области $3620\text{--}3260\text{ cm}^{-1}$ с максимумом пропускания при 3461 cm^{-1} относится к водородным связям преимущественно в димерах. Полосы при 2956, 2924, 2856 cm^{-1} — симметричные и асимметричные колебания С-Н углеводородного радикала. Максимальная интенсивность пропускания при 1562 cm^{-1} относится к колебаниям С-О в ионизированной группе COO^- ; слабая полоса при 1700 cm^{-1} к связи С-О в группе COOH . Деформационные валентные колебания - при волновых числах 1451, 1412 cm^{-1} . На рисунке 4,13 приведены пленка 0,1% раствора олеата и пленка исходного реагента, из которой следует, что характеристические полосы у ИК-спектра образца 0,1% пленки олеата натрия слабые.

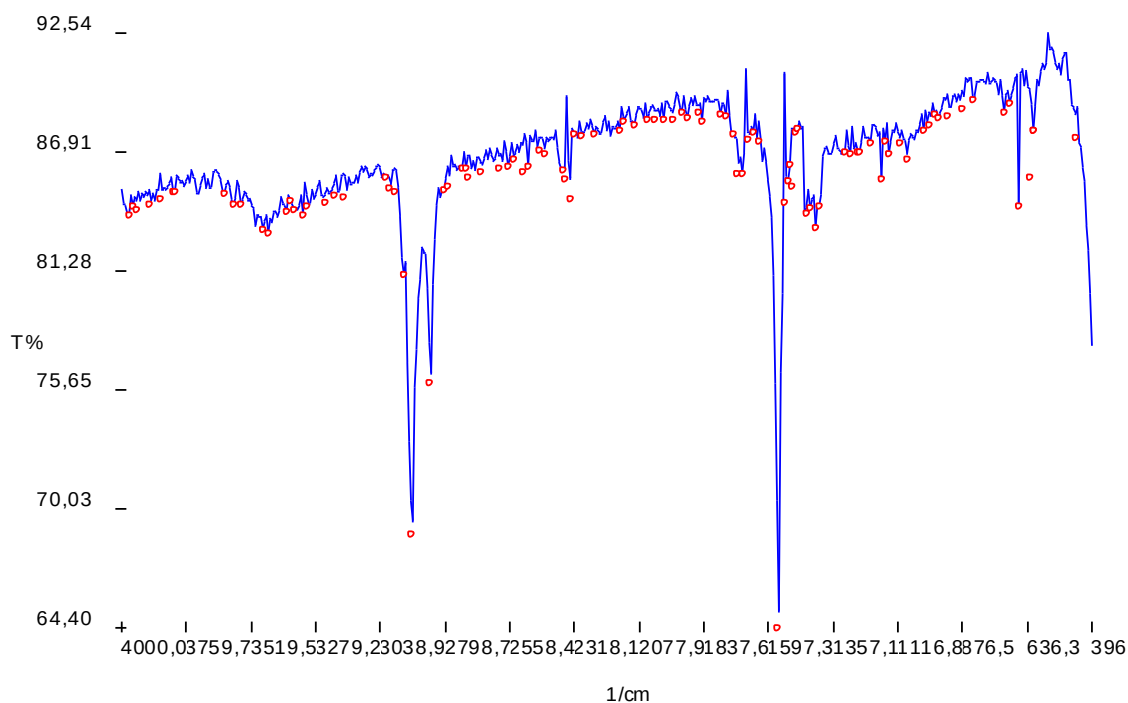


Рисунок 4.12 - ИК спектр олеата натрия

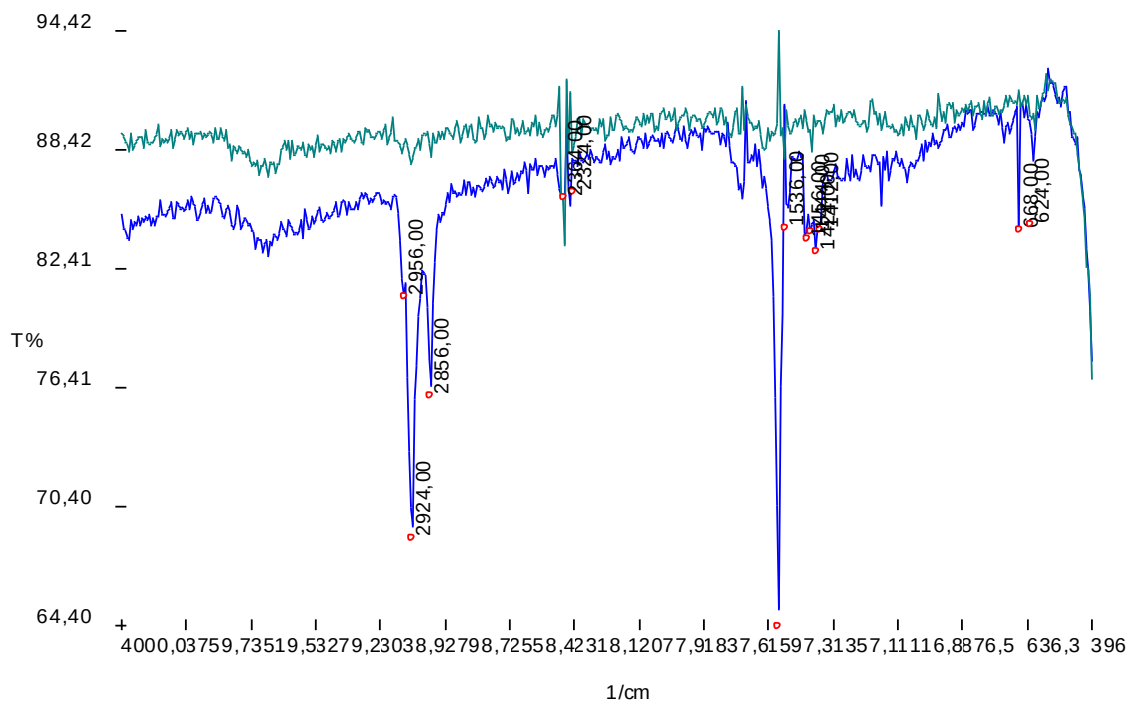


Рисунок 4.13 - ИК спектры олеата натрия и пленки 0,1% раствора олеата натрия

На рисунке 4.14 приведен ИК спектр фосфорита, обработанного щелочной водой, из которого следует, что широкая полоса слабой интенсивности 3660-3190 см^{-1} относится к валентным колебаниям ОН. Широкая полоса 1730-1540 см^{-1} относится к дифракционным колебаниям ОН воды. Полоса 1521-1225 с максимумом пропускания при 1430 см^{-1} указывает на примесный состав, скорее всего присутствуют карбонаты. Полоса 1212-656 с максимумом пропускания при 1035 см^{-1} относится к валентным ассиметричным колебаниям Р-О связи в PO_4^{3-} тетраэдра, слабый дуплет при 799 и 779 см^{-1} ассиметричные валентные Р-О. Деформационные Р-О в области менее 628 см^{-1} .

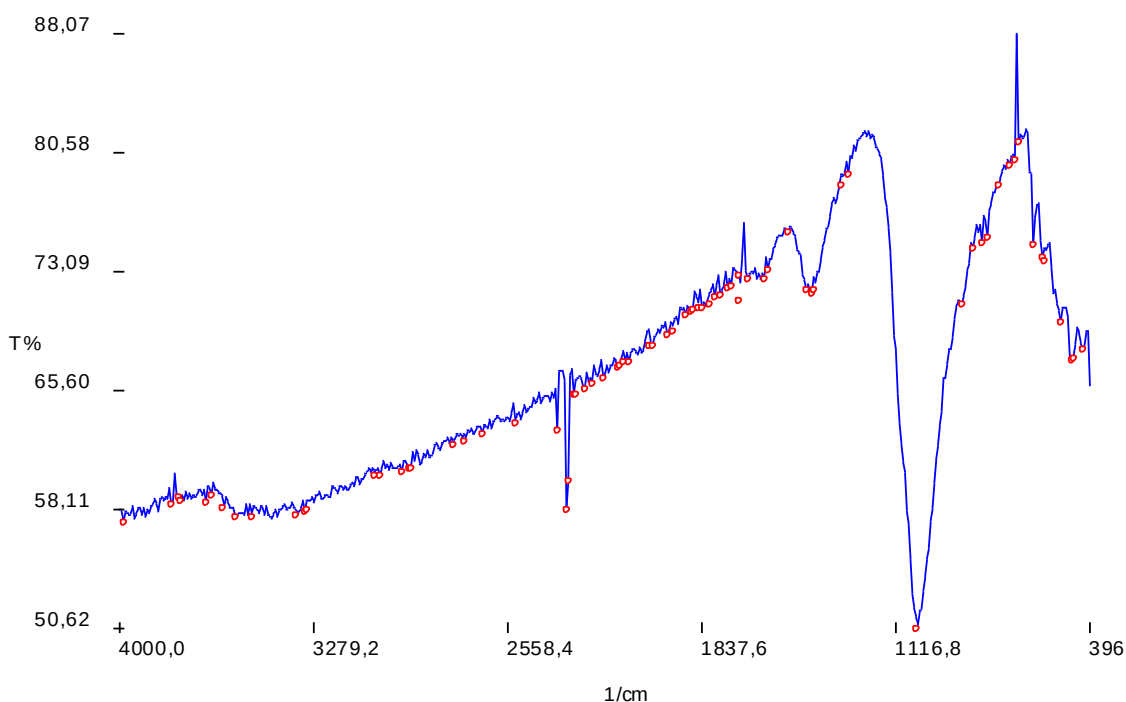


Рисунок 4.14 - ИК спектр фосфата, обработанного щелочью

На рисунке 4.15 приведены ИК спектры фосфата и фосфола, из которых следует, что спектры в области ниже 1700 см^{-1} перекрываются, поэтому поверхностные пленки реагентов на фосфате исследовали методом МНПВО с применением элемента из KRS-5 с углом наклона 55 град, чтобы уменьшить влияние колебания кристаллической решетки фосфорита на идентификацию органических соединений (рисунок 4.16)

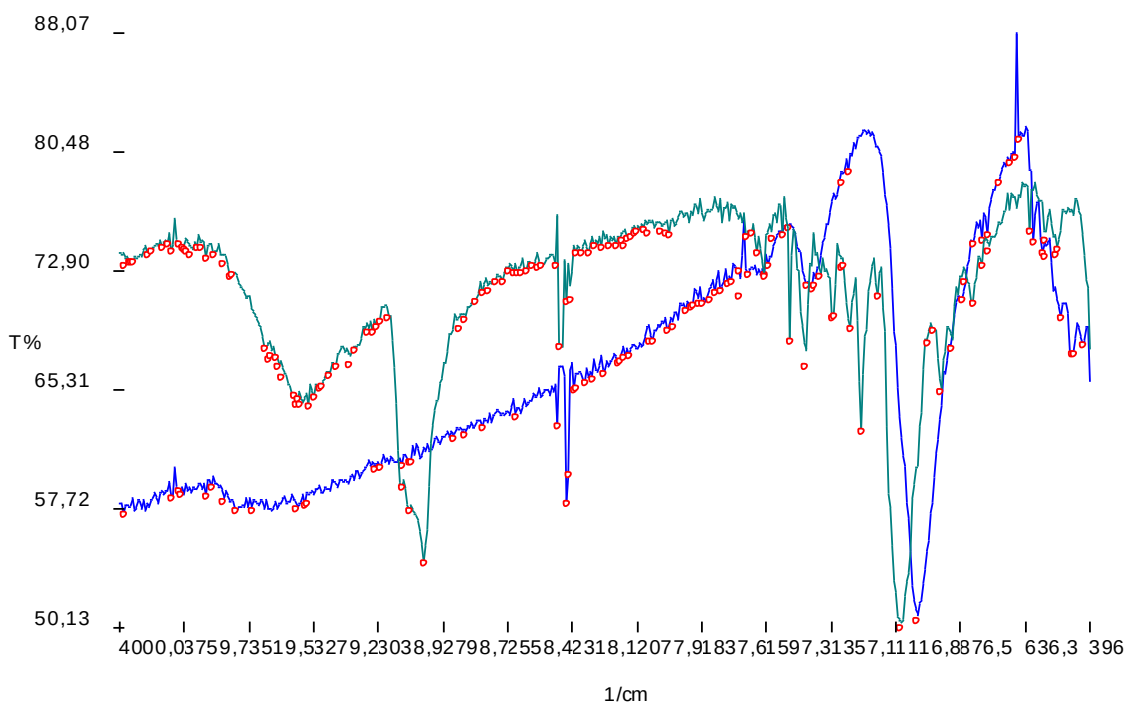


Рисунок 4.15 - ИК спектр синий – фосфат, зеленый фосфол 12Т

На рисунке 4.16 показан ИК-спектр отражения фосфорита, обработанного щелочью, из которого следует, что отражения помимо максимума при 1035 см^{-1} , виден дуплет $990, 974\text{ см}^{-1}$, который относится к симметричным валентным колебаниям Р-О связи в PO_4^{3-} тетраэдра. Разрешенный пик при 449 см^{-1} относится к деформационным колебаниям.

Как видно с применением МНПВО собственные колебания фосфата ослаблены. Пленка минерала может быть идентифицирована как полифосфат с преобладанием апатита. Характерно наличие водородных связей.

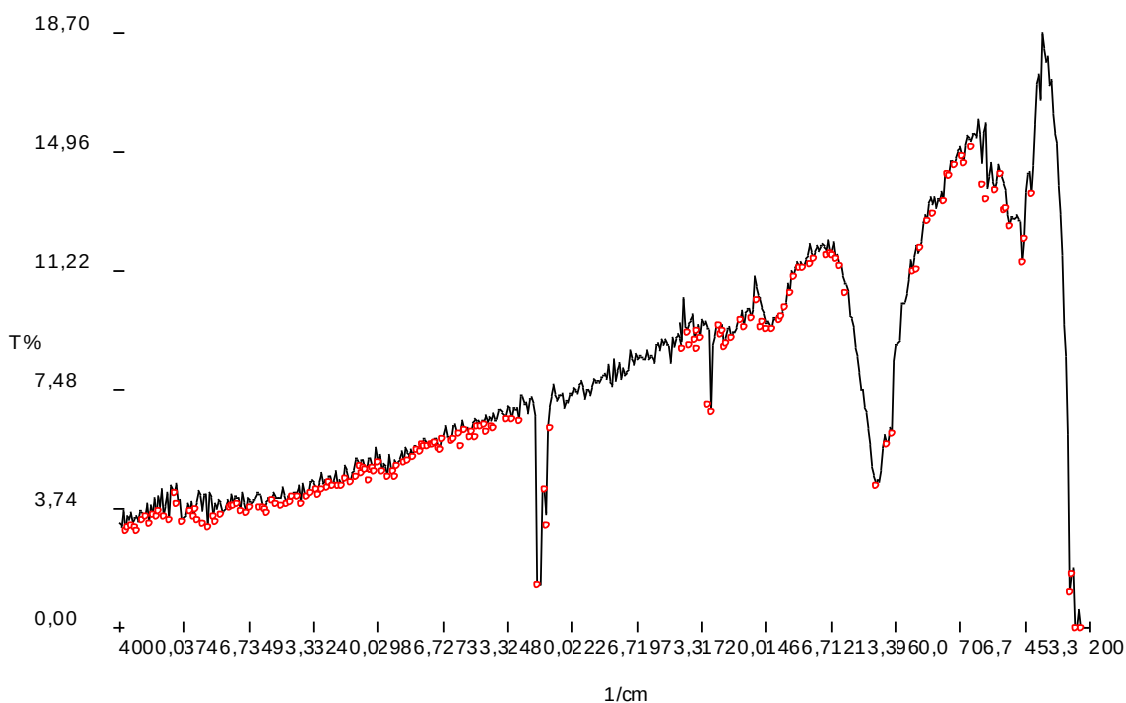


Рисунок 4.16 - ИК спектр отражения фосфата, обработанного щелочью

На рисунке 4.17 приведен ИК спектр отражения фосфата, обработанного 0,1% «Фосфолом-12Т», а на рисунке 4.18 данный ИК спектр совмещен с ИК спектром фосфата, обработанного только рН водой. Из этих рисунков следует, что на ИК спектре фосфрита, обработанного 0,1% раствором фосфола отмечены полосы, которые относятся к ОН связям свободной воды при 3746 см^{-1} , валентные колебания СН при 2927 и 2860 см^{-1} относятся к углеводородному радикалу фосфола, с небольшим смещением в более высокочастотную область.

У исходного фосфола - $2872,4\text{ см}^{-1}$ и слабо разрешенные при 2956 см^{-1} .

На рисунке 4.19 приведен ИК-спектр отражения фосфата обработанного 0,1% раствором олеата натрия, а на рисунке 4.20 показаны совмещение спектров отражения фосфата, обработанного олеатом натрия (синий) и обработана щелочным раствором. Из этих рисунков следует, что на ИК спектре фосфата, обработанного олеатом, отмечены полосы при 2956 , 2926 , и полоса при 1536 см^{-1} , которая относится к ионной форме олеата, хемосорбции.

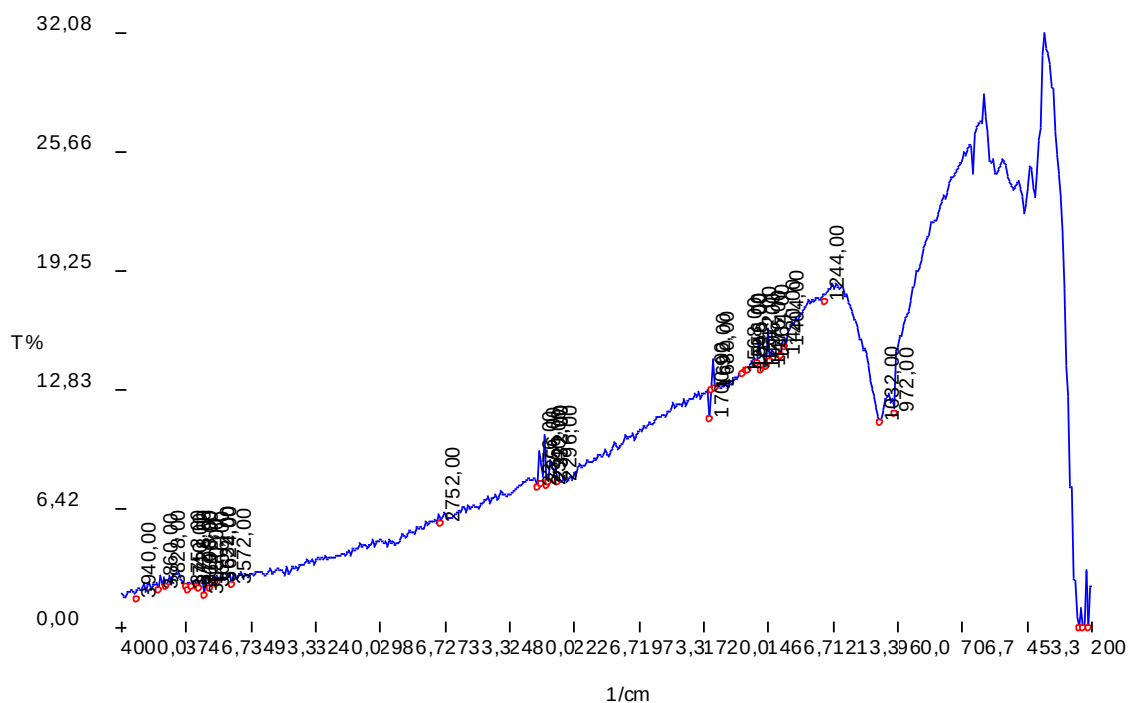


Рисунок 4.17 - ИК спектр отражения фосфата, обработанного 0,1% фосфолом 12Т

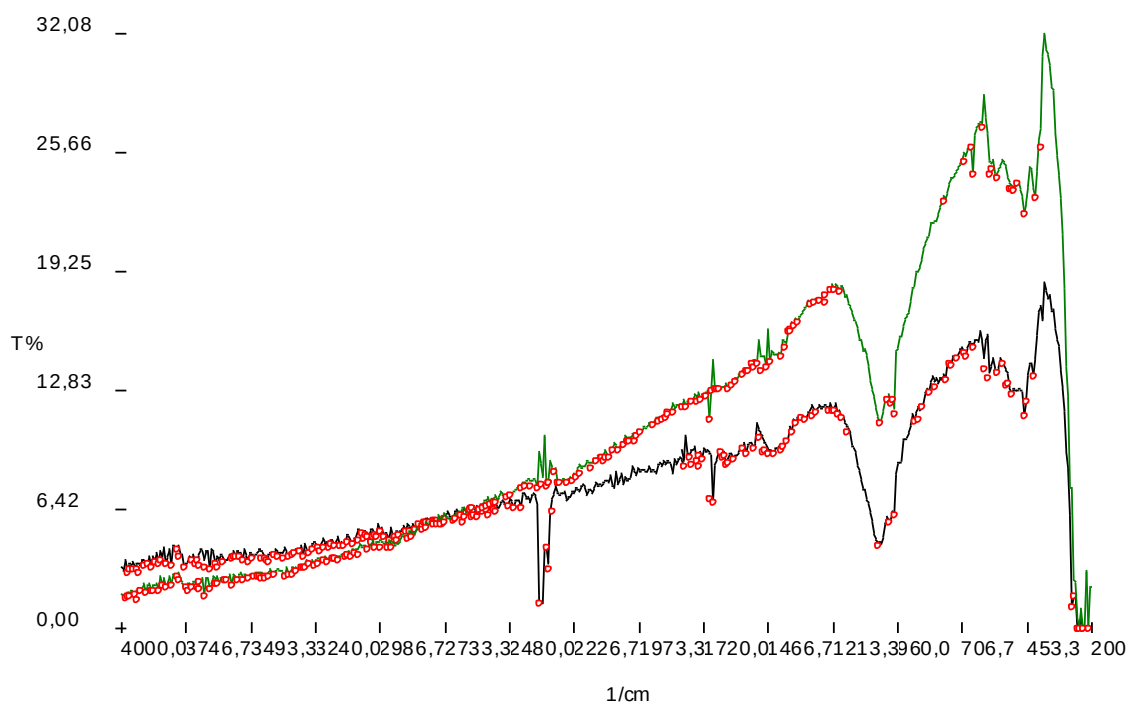


Рисунок 4.18 - ИК спектры отражения – зеленый обработан фосфолом, черный исходный

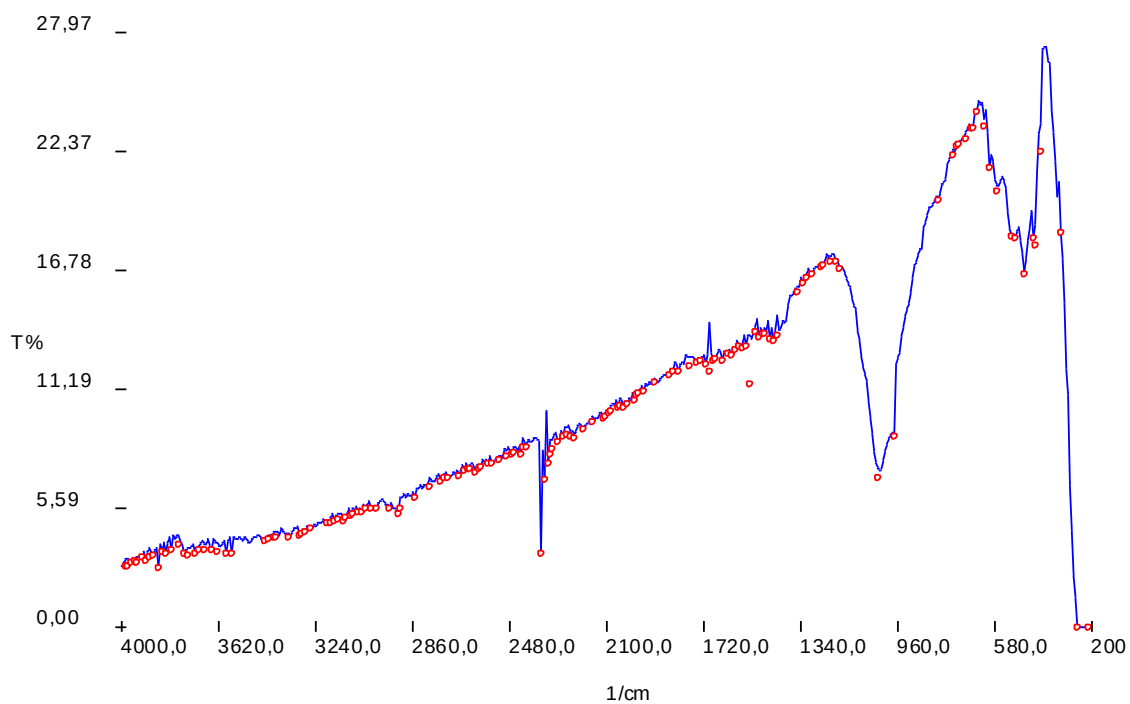


Рисунок 4.19 - ИК спектр отражения, обработан 0,1% олеата

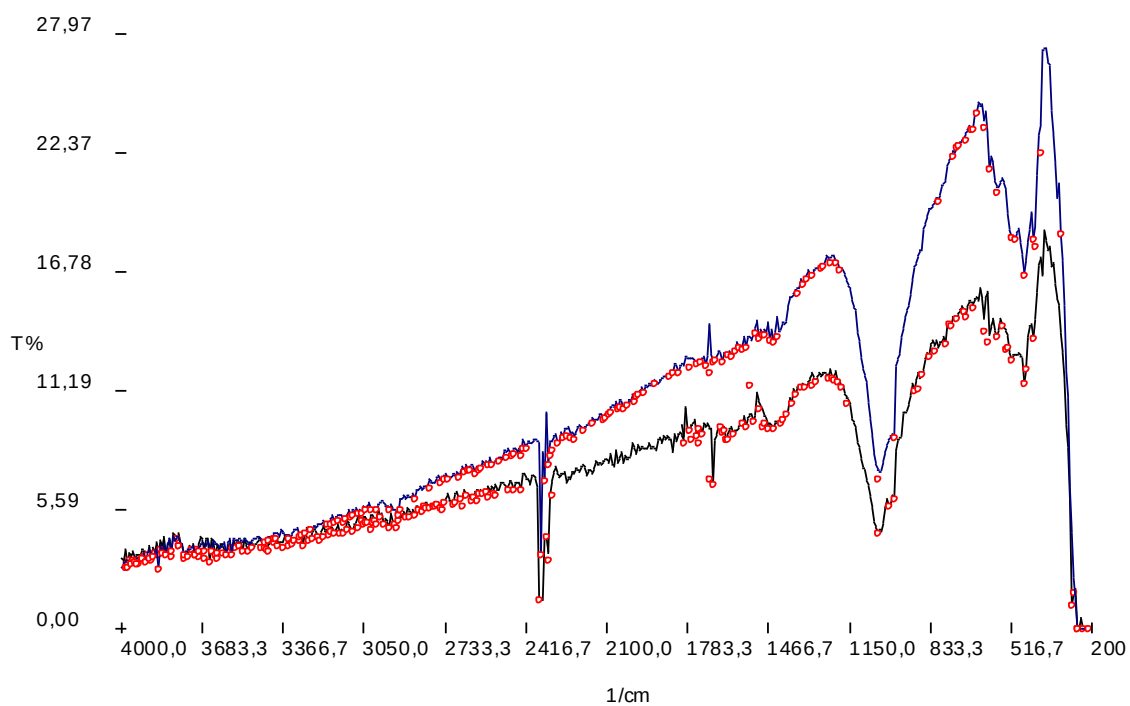


Рисунок 4.20 – ИК спектры отражения фосфата, обработанного олеатом (синий) и обработанного щелочным раствором (черный)

На рисунке 4.21 и 4.22 приведены ИК-спектры отражения фосфата, обработанного смесь олеата и «Фосфола-12Т», из которых следует, что на ИК спектре отмечены полосы при 2922 и 2863 см^{-1} , которые относятся с С-Н колебаниям фосфола, но есть ионная форма олеата – полоса при 1565 см^{-1} .

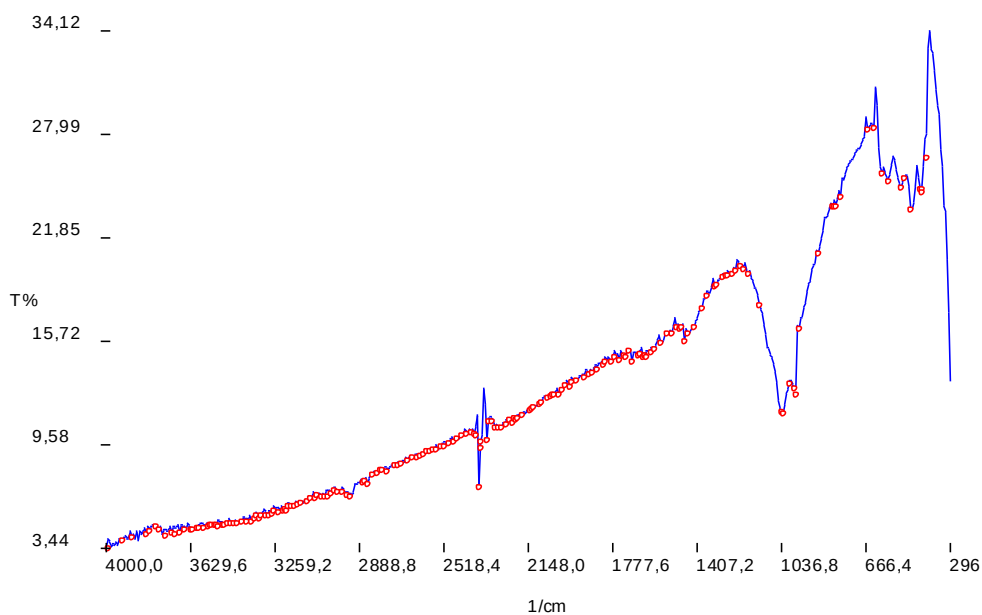


Рисунок 4.21 - ИК отражения фосфат обработан смесью олеата и фосфола

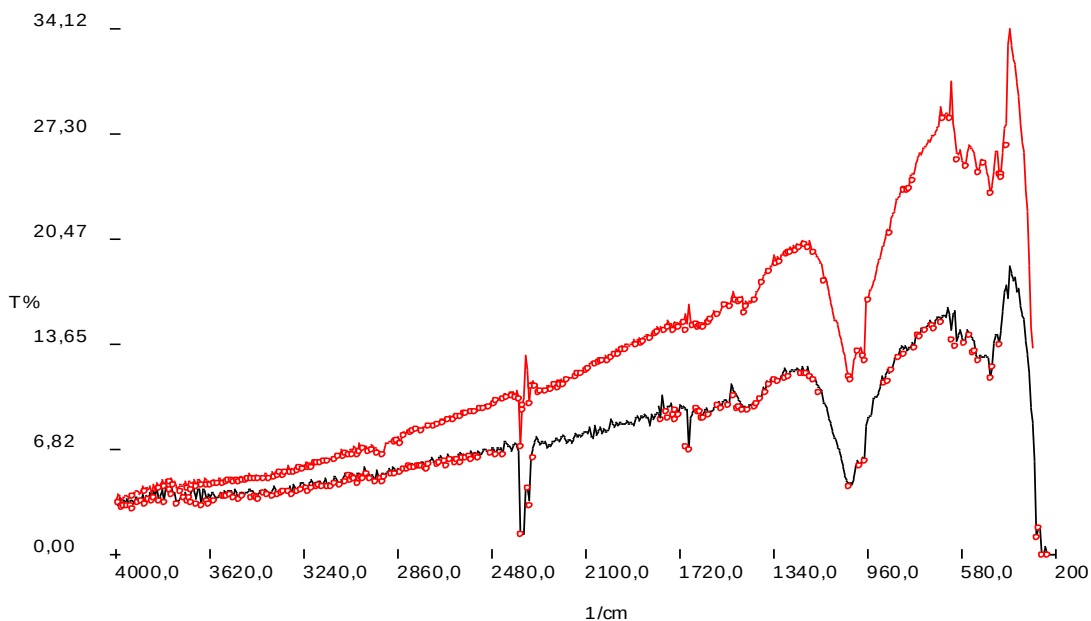


Рисунок 4.22 – ИК спектры отражения фосфата, обработанного смесью олеата и фосфола (красный) и исходный фосфат

На рисунке 4.23 приведены ИК-спектры отражения фосфата, обработанного 0,1% и 1% растворами «фосфола-12Т», из которого следует, что меньшей концентрации фосфола характерны более четкие полосы с области 3000-2600 см^{-1} , относящиеся к колебаниям С-Н связи углеводородного радикала.

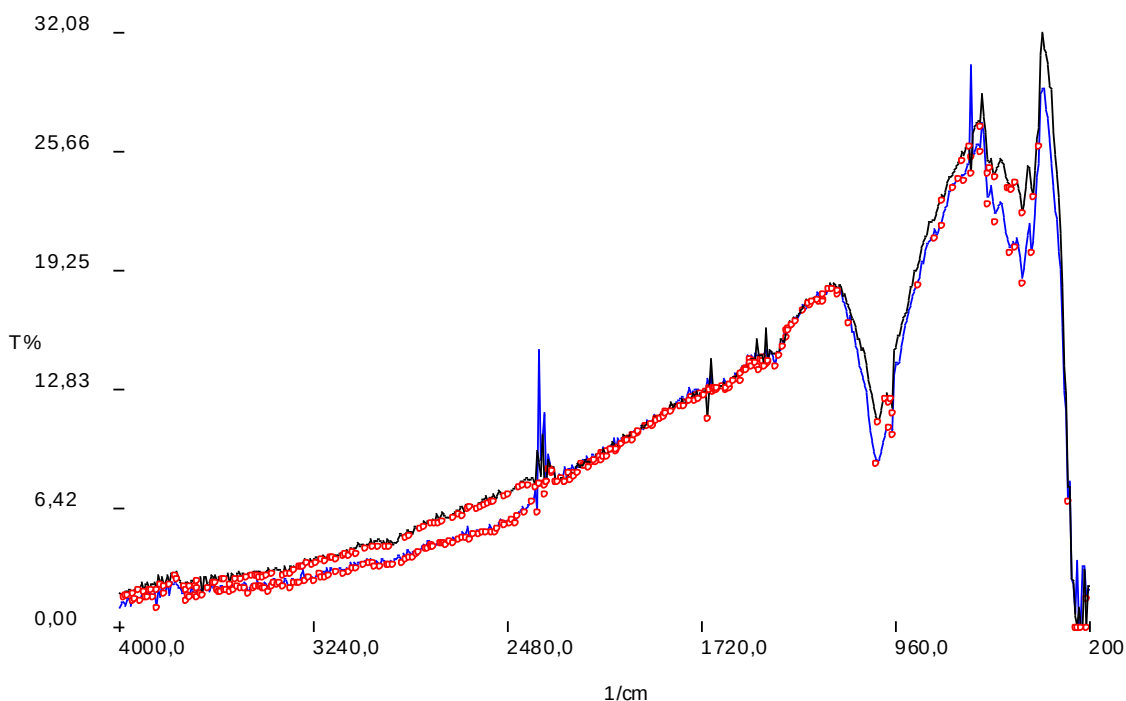


Рисунок 4.23 – ИК спектры фосфата, обработанного 1% раствором фосфола (синий) , а также 0,1% раствором (черный)

На рисунке 4.24 представлены фрагменты ИК спектра отражения фосфорита

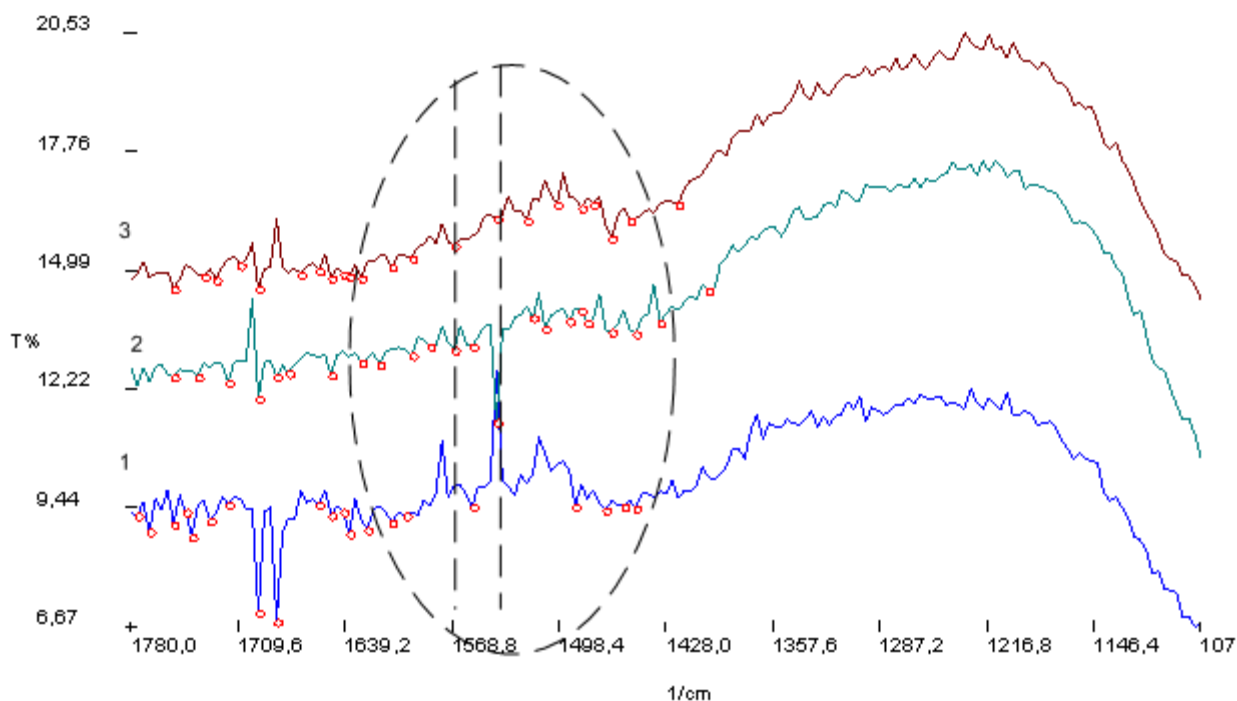


Рисунок 4.24 - ИК спектры отражения: 1-исходный фосфорит (синий), 2- олеат (зеленый), 3-совместно фосфол и олеат

На рисунке 4.25 отмечены полоса при 1540 см^{-1} , которая относится к олеату кальция поверхности, полоса при волновом числе 1570 см^{-1} относится к ионной форме, хемосорбция возможна за счет дефекта поверхности. После обработки олеатом и смесью олеата и фосфола, характеристические полосы деформационных колебаний воды в области $1650\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ не наблюдаются, что косвенно указывает на гидрофобизацию поверхности фосфорита. На рисунке 4.34 приведен фрагмент спектра отражения в области $4000\text{--}2490\text{ см}^{-1}$, из которого видно, что в области ИК спектра отражения $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ присутствуют валентные колебания углеводородного радикала олеата и фосфола при их совместном использовании.

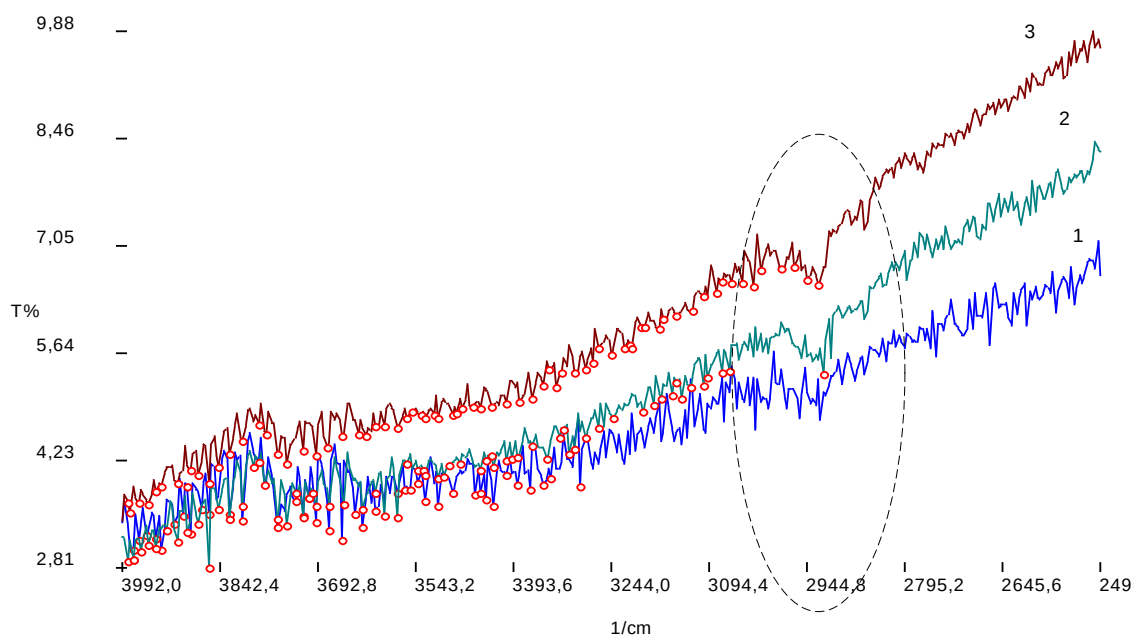


Рисунок 4.25 - ИК спектры отражения : 1-исходный фосфорит (синий), 2-фосфорит+олеат (зеленый), 3-фосфорит + совместно фосфол и олеат

На рисунке 4.26 приведены ИК спектры отражения диапазона волновых чисел 1800-200 cm^{-1} .

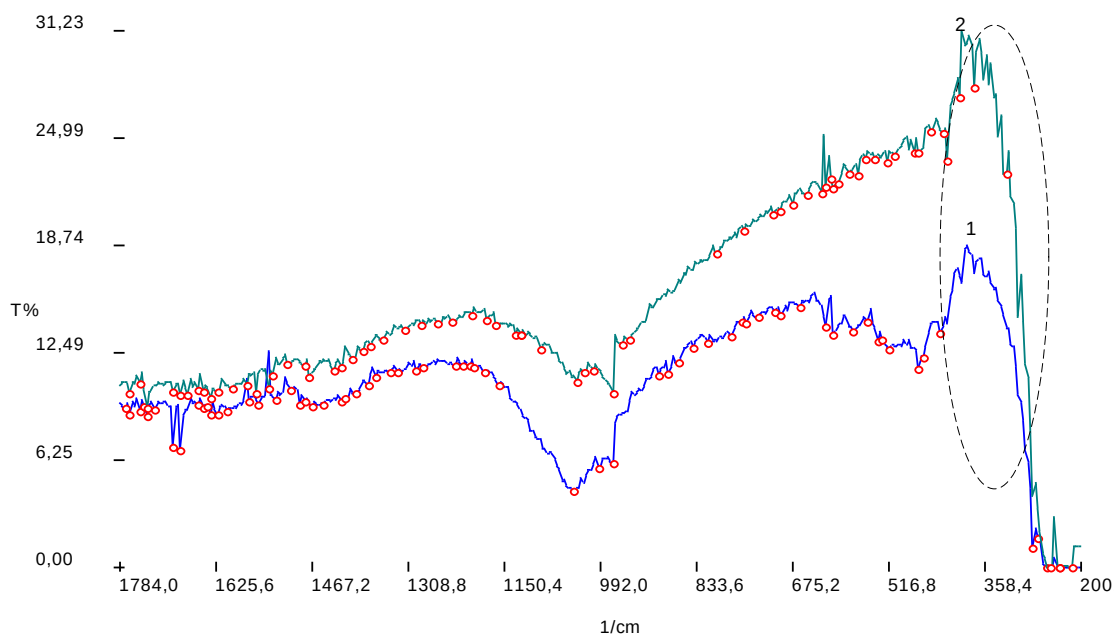


Рисунок 4.26 - ИК спектры отражения 1-исходный фосфорит (синий), 2-фосфорит, обработанный фосфолом (зеленый)

Как видно из ИК спектров отражения закрепление фосфола на поверхности фосфорита снижает собственные колебания фосфорита и появляются дополнительные полосы фосфатной группы фосфола.

На рисунке 4.27 приведены ИК спектры отражения фосфорита, обработанного фосфолом и неолом.

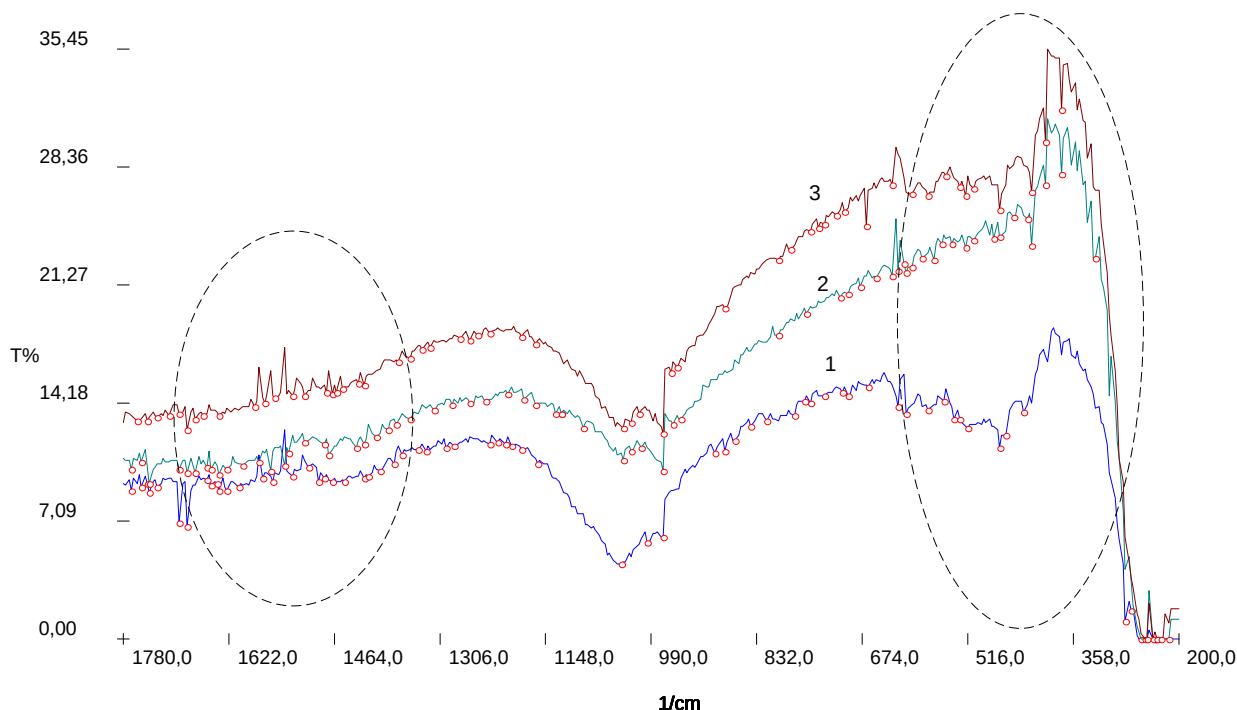


Рисунок 4.27 – ИК спектры отражения исходной поверхности фосфорита (1), фосфорита, обработанного фосфолом (2) и неолом (3)

Фосфол в отличие от неола закрепляется на поверхности фосфорита фосфатной группой ($600\text{--}350\text{ см}^{-1}$), с вытеснением свободной воды и при этом отсутствуют деформационные колебания ОН воды в области $1650\text{--}1500\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, выполненные с помощью ИК-спектроскопии исследования по изучению взаимодействия жирнокислотного собирателя и реагента многофункционального действия «Фосфол-12Т», показали, что:

- Малополярные оксиэтилированные фенолы закрепляются на поверхности фосфата. Фосфол обладает гидрофобизирующим действием по отношению к поверхности фосфорита в отличие от неола;
- Олеат натрия закрепляется на фосфате в виде олеата кальция;

- При совместном использовании олеата натрия и «Фосфола-12Т» на фосфате закрепляются оба реагента.

Выводы к главе 4

1. На основании анализа известных технологий получения из желваковых руд высококачественных фосфоритовых концентратов выявлено, что флотация является наиболее простым и дешевым способом дообогащения первичного мытого концентрата.
2. Учитывая положительный опыт при разработке технологии глубокого обогащения Чилисайских желваковых руд песчанистого типа при изучении комплексной обогатимости Егорьевских желваковых фосфоритов основное внимание по доизвлечению фосфата из тонкоизмельченной мытой фракции этой руды было также уделено флотационному способу.
3. Успешное применение флотации для доизвлечения фосфата из флотационной пульпы с повышенным содержанием тонких шламов и солей жесткости требует флотационных реагентов, хорошо работающих в тонкодисперстных пульпах и нечувствительных к наличию в них последних.
4. Выполненные исследования по изучению флотационных свойств основных минералов, содержащихся в Егорьевских фосфоритах при использовании различных реагентов. Флотационные опыты с различными минералами показали, что новый реагент многофункционального действия «Фосфол-12Т» по своим флотационным свойствам по отношению к апатиту и фосфату практически идентичен жирнокислотным собирателям. Однако, в отличие от них этот реагент нечувствителен к наличию в пульпе тонких шламов и солям жесткости, а также регулирует свойства флотационной пены и обеспечивает аналогичные технологические показатели при меньшем его расходе. Это открывает перспективу успешного

использования «Фосфола-12Т» при флотационном дообогащении бедных труднообогатимых желваковых руд.

5. Успешная флотация фосфата из желваковых руд в значительной степени зависит от содержания тонких шламов во флотационной пульпе, т.к. они из-за повышенных адсорбционных свойств оказывают депрессирующее влияние на процесс извлечения этого минерала. Отрицательное влияние тонких шламов на флотацию фосфата может быть предотвращено с помощью специальных реагентов-дефлокулянтов.
6. Для выявления влияния реагентов-дефлокулянтов на агрегативную устойчивость дисперсных систем были проведены исследования по определению скорости осаждения твердой фазы желваковых фосфоритов из полидисперстной ее суспензии, а также измерения величины дзета-потенциала частиц фосфата, глауконита и кварца под действием реагента «Фосфол-12Т». Полученные экспериментальные данные по изучению влияния реагента-дефлокулянта («Фосфол-12Т») на агрегативную устойчивость суспензии из желваковых фосфоритов показали, что наличие этого реагента от 3 до 20 мл в цилиндре объемом 0,5 л пульпы пептизируют тонкодисперстные минералы.
7. Были выполнены опыты по выявлению реагента-дефлокулянта «Фосфол-12Т» на электрокинетические свойства поверхности минерала фосфата, глауконита и кварца. Опыты показали, что этот реагент обладает пептизирующими свойствами, т.к. он увеличивает абсолютную величину дзета-потенциала на поверхности минералов и тем самым предотвращает образование шламами различных флокулов и покрытие ими зерен и пузырьков воздуха. Данные этих опытов согласуются с выводами, сделанными в п. 7, т.е. «Фосфол-12Т» обеспечивает пептизацию тонких шламов, содержащихся в изучаемой тонкоизмельченной фосфоритной руде.
8. Выполненные с помощью ИК-спектроскопии исследования по изучению взаимодействия жирнокислотного собирателя и реагента

многофункционального действия (Фосфол-12Т) показали, что, во первых, малополярные оксиэтилированные фенолы закрепляются на поверхности фосфата, во вторых олеат натрия закрепляется на фосфате в виде олеата кальция, и в третьих, при совместном использовании олеата и «Фосфола-12Т» на фосфате закрепляются оба реагента. Фосфол гидрофобизирует поверхность фосфата.

ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОГО ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТНОЙ РУДЫ ЕГОРЬЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩЕЙ ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФОРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА, ПРИГОДНОГО ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ, ФОСФОРИТНОЙ МУКИ, СОДЕРЖАЩЕЙ БОЛЕЕ 19% P_2O_5 , ГЛАУКОНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА, СОДЕРЖАЩЕГО 5-6% K_2O , ФОСФОРКАЛИЙНОГО УДОБРЕНИЯ С СУММОЙ ПИТАТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ БОЛЕЕ 13% И КВАРЦСОДЕРЖАЩЕЙ ПРОДУКЦИИ

5.1 Исследования и разработка условий флотации фосфата из проб первичного фосконцентрата, полученных после промывки и классификации руды желваковых фосфоритов Егорьевского Месторождения. Разработка эффективной рецептуры реагентов и технологической схемы дообогащения мытого фосконцентрата

До настоящего времени обогащение руд желваковых фосфоритов глауконитового типа, содержащих 12-13% P_2O_5 осуществлялось только путем их промывки и классификации по классу 0,5 мм с получением из них ~40% первичного крупнокускового фосфоритного концентрата, который после сушки, дробления и измельчения используется только как экологически чистое фосудобрение, содержащее более 19% P_2O_5 для непосредственного внесения в почву [4, 38, 67, 68, 94, 95].

Использование мытых фосконцентратов для химической переработки на водорастворимые концентрированные фосфорные удобрения мешало низкое содержание в них P_2O_5 и, что, особенно важно, высокое содержание полуторных окислов ($Fe_2O_3 + Al_2O_3$). При этом имеет значение не столько абсолютное содержание последних, сколько их отношение к P_2O_5 . При экстракции из фосфорсодержащего концентрата фосфорной кислоты полуторные окислы

особенно сильно влияют на ее технологию, т.к. происходит частичное выпадание в осадок фосфатов железа и алюминия. Эти соли отфильтровываются вместе со шламами (фосфогипсом), с которыми безвозмездно теряется P_2O_5 . Поэтому для использования руд Егорьевского месторождения в качестве сырья для производства концентрированных удобрений требуется создать технологию глубокого обогащения этих фосфоритов флотационным методом.

В соответствии с поставленной задачей получить из желваковых фосфоритов высококачественный фосконцентрат, пригодный для химической переработки на удобрения, были выполнены исследования по изучению вещественного состава и обогатимости трех проб мытой фракции желваковой руды Егорьевского месторождения, которыми предусматривалось разработать эффективную флотационную технологию селективного извлечения из вышеуказанных проб в виде флотационного концентрата фосфата. При этом, во первых, необходимо было определить оптимальную крупность помола изучаемых проб, во вторых, изыскать реагенты собиратели, позволяющие селективно разделять фосфатные минералы от глауконита, кварца и пустой породы, и, в третьих, разработать режимы и схему флотации фосфата из тонкоизмельченной фракции мытой руды Егорьевских фосфоритов, обеспечивающих получение из них флотационных фосконцентратов, содержащих более 28% пятиоксида фосфора и менее 3-4% суммы полуторных окислов.

В этом аспекте исследования были направлены на разработку технологии обогащения желваковых фосфоритов флотационным методом, т.к. практика показывает, что именно с флотацией, применяемой самостоятельно или в комбинированных схемах, связаны перспективы получения высококачественных фосконцентратов из руд данного типа. Однако из-за отсутствия в настоящее время высокоселективных реагентов для флотации фосфата и невысокая селективность адсорбционных процессов, протекающих за счет жирнокислотных собирателей на поверхности минералов, содержащихся в изучаемых фосфатных рудах, не удавалось разработать как технически, так и экономически целесообразную схему отделения фосфатного вещества от глауконита, кальцита и кварца чисто

флотационным методом. Так как флотационная пульпа представляет собой водный раствор реагентов, в которой тонкоизмельченная руда находится во взвешенном состоянии, то в этих условиях все адсорбционные процессы на поверхности минералов протекают не селективно, но весьма эффективно. Это указывает на то, что наиболее целесообразным методом управления флотационным процессом является подбор соответствующих реагентов, действующих в наиболее выгодных условиях селективности.

Работами целого ряда НИИ в первой половине прошлого столетия была показана принципиальная возможность флотационного обогащения мытых фосконцентратов большой группы желваковых месторождений с получением фосконцентратов повышенного качества [4, 24-29, 32, 38, 41, 42, 44, 54, 55, 57, 67, 75-80]. Однако, при этом, были выявлены многочисленные сложности в реализации флотационного процесса при обогащении таких руд. Они связаны, в основном, с образованием значительного количества шламовых фракций при тонком измельчении руд желваковых фосфоритов до флотационной крупности, а также, с повышенной жесткостью жидкой фазы флотационной пульпы. Попытки уменьшить шламообразование путем загрубления помола, например, до 0,3 мм, естественно, приводила к понижению качества концентратов из-за наличия в них бедных сростков и увеличения потерь P_2O_5 в хвостах. Кроме того низкая флотационная активность курскита определялась также дефектностью его структуры, обуславливающей недостатком активных ионов кальция, избытком CO_2 , и гидратированностью поверхности минеральных частиц и их высокой удельной поверхностью. Именно поэтому из-за низкой флотационной активности курскита, обогащение желваковых руд флотационным методом требует, с одной стороны, значительного расхода реагентов, и, в первую очередь, собирателей, таких как таловые масла (до 2000 г/т и более) [4, 41], а во-вторых, использование наиболее эффективных, чем жирнокислотные коллекторы, реагенты, химсорбционно взаимодействующие с фосфатом и нечувствительных к солям жесткости и наличию в пульпе тонких шламов.

Наибольшее количество НИР по глубокому обогащению желваковых фосфоритов различных месторождений и их комплексному использованию с применением флотации, как при доизвлечении пятиокси фосфора из отходов промывки, так и получению из мытой фракции фосфоритной руды высококачественного флотационного концентрата, проводились в основном во второй половине прошлого столетия [4, 42].

В результате этих исследований было показано, что пределом флотационного дообогащения мытой фракции песчанистых фосфоритов является фосконцентрат, содержащий только 24 – 26% P_2O_5 . Однако, благодаря низкому содержанию в них вредных примесей, такой концентрат оказался пригодным для химической переработки. Что касается желваковых фосфоритов глауконитового типа, то было выявлено, что и качество мытого концентрата и теоретические пределы более глубокого его дообогащения могут быть значительно выше, чем песчанистых. К сожалению, технологически их обогащение осложнялось необходимостью более тонкого доизмельчения мытого концентрата с последующей нейтрализацией влияния гидратированных шламов на флотацию фосфата, либо удалением их из флотационной пульпы совместно с вредными, для дальнейшей химической переработки таких концентратов железосодержащих примесей. Эти особенности флотационного обогащения таких руд связаны, в основном, с наличием в них железосодержащих гидратированных глауконитовых минералов.

Все эти отрицательные особенности глауконитовых желваковых фосфоритов, проявляющиеся при флотационном дообогащении их мытых фосконцентратов, требовали флотационных реагентов-собирателей, работающих в пульпах с повышенным содержанием ионов кальция и магния и тонких шламов, а также наиболее эффективной технологической схемы флотационного дообогащения мытых концентратов.

В настоящей работе приведены результаты НИР по разработке принципиально новой чисто флотационной технологии получения из различных по качеству проб не обесшламленных первичных мытых концентратов,

выделенных промывкой и классификацией из желваковых фосфоритов глауконитового типа Егорьевского месторождения, высококачественных флотационных фосконцентратов, пригодных для химической переработки. Эти НИР проводились на трех пробах концентратных фракций с различным содержанием P_2O_5 , полученных промывкой и классификацией по классу 0,5 мм егорьевской руды. Все три пробы по минеральному составу были представлены, в основном, фосфорсодержащим минералом – курски́том, глауконитом и кварцем, а также небольшим количеством кальцита и сидерита. Эти пробы характеризуются близкими физико-химическими свойствами, содержащихся в них минералах и тонким их взаимопрорастанием, что и определяло сложность их избирательного разделения. В процессе изучения вещественного состава и обогатимости вышеуказанных проб были определены основные причины, обуславливающие как технологические свойства желваковых фосфоритов, так и невысокое содержание P_2O_5 в мытом концентрате, а именно:

- в составе фосфатного вещества более 25% фосфора изоморфно замещено углеродом и серой, что снижает содержание P_2O_5 в нем до 33% против 42% в апатите;

- микроагрегаты мельчайших кристаллов фосфата загрязнены включениями глауконита, гидроокислов железа, пирита и глинистого вещества, что снижает содержание P_2O_5 в фосфатных зернах концентратных фракций до 28-30%;

- фосфатный минерал, глауконит и гидроокислы железа содержат в своем составе до 20% воды, что способствует образованию в процессе измельчения мытого концентрата устойчивых гидрофильных шламов, затрудняющих флотацию фосфата и обезвоживания фосконцентратов;

- железосодержащие минералы в мытых концентратах находятся в виде очень тонких прорастаний с фосфатом, что требует весьма тонкого их измельчения при их глубоком обогащении.

Отмеченные особенности вещественного состава проб мытого фосконцентрата указывают на трудности его глубокого дообогащения с получением фосфоритной муки высокого качества. Однако, несмотря на сложный

минеральный состав этих проб, присутствия в них глины и растворимых соединений за счет использования высокоэффективных флотореагентов многофункционального действия, данных опытов флотации с чистыми минералами и анализа ранее выполненных работ по флотационному дообогащению мытых фосконцентратов, а также результатов изучения вещественного состава и обогатимости проб мытой руды Егорьевского месторождения, была разработана принципиально новая технология их обогащения, предусматривающая флотационное извлечение фосфата из тонкоизмельченного материала. Причем, измельчение проб мытого концентрата, исходя из их теоретической обогатимости осуществлялось, во-первых, при крупности помола проб 100% класса $-0,15$ мм, обеспечивающее практически полное раскрытие сростков, а во-вторых, флотационное извлечение фосфата происходило в достаточно жесткой воде и в присутствии тонких шламов, т.к. традиционное предварительное обесшламливание исходной пульпы перед флотацией приведет к большим потерям фосфата.

Основными трудностями при изучении флотационных свойств желваковых фосфоритов являлось, во-первых, изыскать комплекс реагентов-собирателей, позволяющих селективно разделять фосфатные минералы от минералов пустой породы из тонковкрапленных желваков, а во-вторых, разработать реагентную рецептуру и схему флотации фосфата из тонкоизмельченной мытой руды, обеспечивающих получение высококачественных флотационных концентратов, в вышеуказанных специфических условиях, т.е. в присутствии тонких шламов и в повышенной жесткости жидкой фазы. С этой целью в лабораторных условиях при испытании различных реагентов был выявлен наиболее эффективный фосфорсодержащий собиратель, обладающий полифункциональными и амфотерными свойствами и устойчивостью к солям жесткости «Фосфол-12Т». Этот реагент в сочетании с жирнокислотным собирателем и в присутствии депрессора желатизированного крахмала обеспечивает высокую селективность флотации при разделении фосфатных и кремнистых минералов. Все исследования выполнялись как на дистиллированной, так и на люберецкой водопроводной воде,

характеризующейся повышенной жесткостью и имеющей следующий состав (мг/л): Ca^{2+} - 110; Mg^{2+} - 60; HCO_3 – 244; SO_4^{2-} - 76; P_2O_5 – 1,15; общая жесткость – 7,5 мг·экв/л; общая щелочность – 4,0 мг·экв/л.

Основанием для использования вышеуказанного реагента для дообогащения мытой фракции желваковых фосфоритов, явилось также наши исследования при разработке технологии глубокого обогащения желваковых руд песчанистого типа Чилисайского месторождения. Эти исследования показали, что использование собирательных смесей жирнокислотных собирателей с реагентом с амфотерными свойствами полифункционального действия, обеспечивает высокую селективность флотации при разделении фосфатных и кремнистых минералов [4, 44, 67-69, 93-95].

Первоначально были проведены поисковые опыты флотации по оценке эффективности различных реагентов-собирателей в операциях основной и контрольной флотаций в открытом цикле по классической схеме с двумя-тремя перечистками чернового концентрата. Основная и контрольная флотации фосфата проводилась на необесшламленных пробах мытого фосконцентрата, весом каждой навески по 0,3 кг в механической флотомашинке с объемом камеры 1 л, а перечистные - в камере объемом 0,5 л. При этом, для флотации фосфата были использованы как жирнокислотные флотационные реагенты-собиратели, так и их смесь с реагентами, обладающими многофункциональными свойствами, которые, как показали ранее выполненные нами исследования по обогатимости чилисайских желваковых фосфоритов, эффективно работают в жестких водах и в присутствии тонких шламов.

После выявления наиболее рациональной рецептуры реагентов, опыты флотации проводились по схеме с тремя перечистками чернового концентрата в открытом цикле с дофлотацией фосфата из промежуточных продуктов трех перечисток и пенного продукта контрольной флотации после из предварительного обезвоживания. Отличительной особенностью этой технологической схемы является то, что флотация фосфата во всех операциях осуществляется в открытом цикле без промежуточных продуктов, вследствие чего пенные продукты

перечисток получают более качественными, чем в их присутствии. Промежуточные же продукты и пенный продукт контрольной операции объединяются и, после их обезвоживания, дообогащаются в отдельном цикле.

В процессе проведения опытов флотации фосфата по этой схеме была выявлено, что разработанная рецептура флотационных реагентов, успешно работает в присутствии шламов, и нечувствительная к солям жесткости. Кроме того она обладает собирательными и дефлокуляционными свойствами и регулирует качество пены. Это указывает на то, что эта рецептура реагентов пептизирует тонкие шламы, вследствие чего они инертны по отношению друг к другу и к зернистой части пульпы. Наличие же в ней жирнокислотного собирателя обеспечивает селективную флотацию только фосфатных тонких частиц. При выполнении этой работы было выполнено достаточное количество опытов на пробах №1-ЕФ, №2-ЕФ и №3-ЕФ. Все опыты флотации проводились в присутствии желатизированного крахмала или жидкого стекла при рН флотационной пульпы 9, создаваемой каустической содой и Т:Ж – 1:3 или 1:4. В результате, в зависимости от расхода депрессора расхода собирательной смеси практически во всех опытах были получены флотационные концентраты, содержащие более 27% P_2O_5 , а Fe_2O_3 не превышало 4% (приложение 1). Выполненные опыты по флотационному извлечению фосфата из тонкоизмельченных необесшламленных мытых фосфорсодержащих желваков предложенной рецептурой реагентов, показали, что флотация фосфата в этих условиях протекает с высокой активностью и селективностью. При этом было выявлено, что собирательная смесь жирнокислотных реагентов с амфотерными соединениями полифункционального действия практически не чувствительны к солям жесткости и наличию во флотационной пульпе тонких шламов, вследствие чего они успешно флотируют фосфаты без традиционного для фосфатных руд предварительного обесшламливания флотационной пульпы [93].

Конечным результатом исследований по изучению обогатимости изучаемых трех проб мытого концентрата являлась разработка наиболее эффективной технологии флотационного извлечения из них фосфата, с получением

высококачественного флотационного фосконцентрата, пригодного для химической переработки на растворимые минеральные удобрения. В соответствии с этим, первоначально были выполнены исследования по оценке эффективности применяемых новых реагентов-собирателей, типа «Фосфол -12 Т» и МСТМ в операциях основной и контрольной флотации фосфата. Исследования выполнялись, как отмечалось выше, в присутствии желатизированного крахмала, каустической соды и, в некоторых опытах, окисленного полисахарида (ОКР). Реагенты-собиратели и депрессоры подавались в основную и контрольную операции флотации, а регулятор среды – каустическая сода только в основную флотацию. Наиболее представительные опыты выполненных исследований приведены в таблице № 5.1 (приложение 1), из которой следует, что выбранный комплекс реагента-собирателя (смесь МСТМ и «Фосол-12Т» в различных соотношениях) и нового реагента-депрессора (желатизированный крахмал) при различных их расходах обеспечивает получение из всех трех проб мытой руды, флотационные фосфатные концентраты (черновой концентрат+пенный продукт контрольной флотации), содержащие P_2O_5 на уровне 27,0 до 28,0% при извлечении P_2O_5 в концентраты от 70 до 90%. Содержание оксида железа в этих продуктах практически не превышает 4%.

Из приведенной таблицы видно, что лучшие технологические показатели флотации фосфата получены в опытах 3Ф и 4Ф (проба №1-ЕФ), 7Ф и 8Ф (проба №2-ЕФ), а также 11Ф и 12Ф (проба №3-ЕФ). Анализ результатов этих опытов показывает, что путем изменения дозировки основных реагентов возможно, несмотря на различное содержание P_2O_5 в мытых концентратах, получение высококачественных флотоконцентратов (более 28% P_2O_5) при извлечении P_2O_5 в них более 80%. При этом, в зависимости от качественного состава мытых концентратов из процесса в хвосты выводится от 20 до 45% (по выходу) отвальных хвостов, содержащих от 7,5 до 13,38% P_2O_5 . Потери P_2O_5 с хвостами составляют от 6,45 до 19,9%.

Особо следует отметить, что достаточно богатые пятиокисью фосфора суммарные промпродукты, включающие промпродукты перечисток и пенный

продукт контрольной флотации, содержат от 3,5 до 5,5% оксида железа, которые являются вредной примесью во флотационных концентратах. Поэтому возвращать эти суммарные промпродукты в циркуляцию флотационного процесса, без обработки их реагентами, на наш взгляд, не рационально. Кроме того, возврат таких промежуточных продуктов в замкнутый цикл будет оказывать негативное влияние на перечистные операции, следствием чего, из-за наличия в этих продуктах Fe_2O_3 , глауконита и кварца, будут трудности в получении требуемых по качеству фосконцентратов.

Вывод же этих промпродуктов из основного цикла флотации и направлении их в отдельный цикл флотации, позволяет осуществлять перечистку пенных продуктов каждой операции без загрязнения их вышеуказанными вредными примесями, а отдельная флотационная перечистка этих промпродуктов позволит получать из них достаточно чистый флотоконцентрат №2. Такое решение обосновывается еще тем, что как показали исследования, суммарно промпродукты достаточно богаты фосфором. При этом выход этих объединенных промпродуктов от операции флотации, в зависимости от качества изучаемых проб и реагентных режимов, составляет от 20 до 40%, а потери P_2O_5 по извлечению, при этом, колеблется от 30 до 55%. Поэтому, сначала были проведены опыты с помощью вышеуказанных реагентов по дофлотации фосфата из предварительно сгущенных объединенных промпродуктов, и, после получения положительных результатов, была предложена наиболее рациональная технологическая схема флотационного дообогащения мытой фракции руды Егорьевского месторождения.

В соответствии с этой схемой, по каждой пробе были проведены опыты флотации из 6-ти циклов, т.е. как бы в непрерывном режиме, с использованием отфильтрованной из конечных продуктов, оборотной воды. Качественно-количественная технологическая схема флотационного обогащения изучаемых проб приведены на рисунке 5.1, а результаты флотации фосфата из первичных фосконцентратов, представлены в таблице 5.2.

**Качественно-количественная технологическая
схема фосфата из проб мытого концентрата
ПОМОЛ - 0,15 мм**

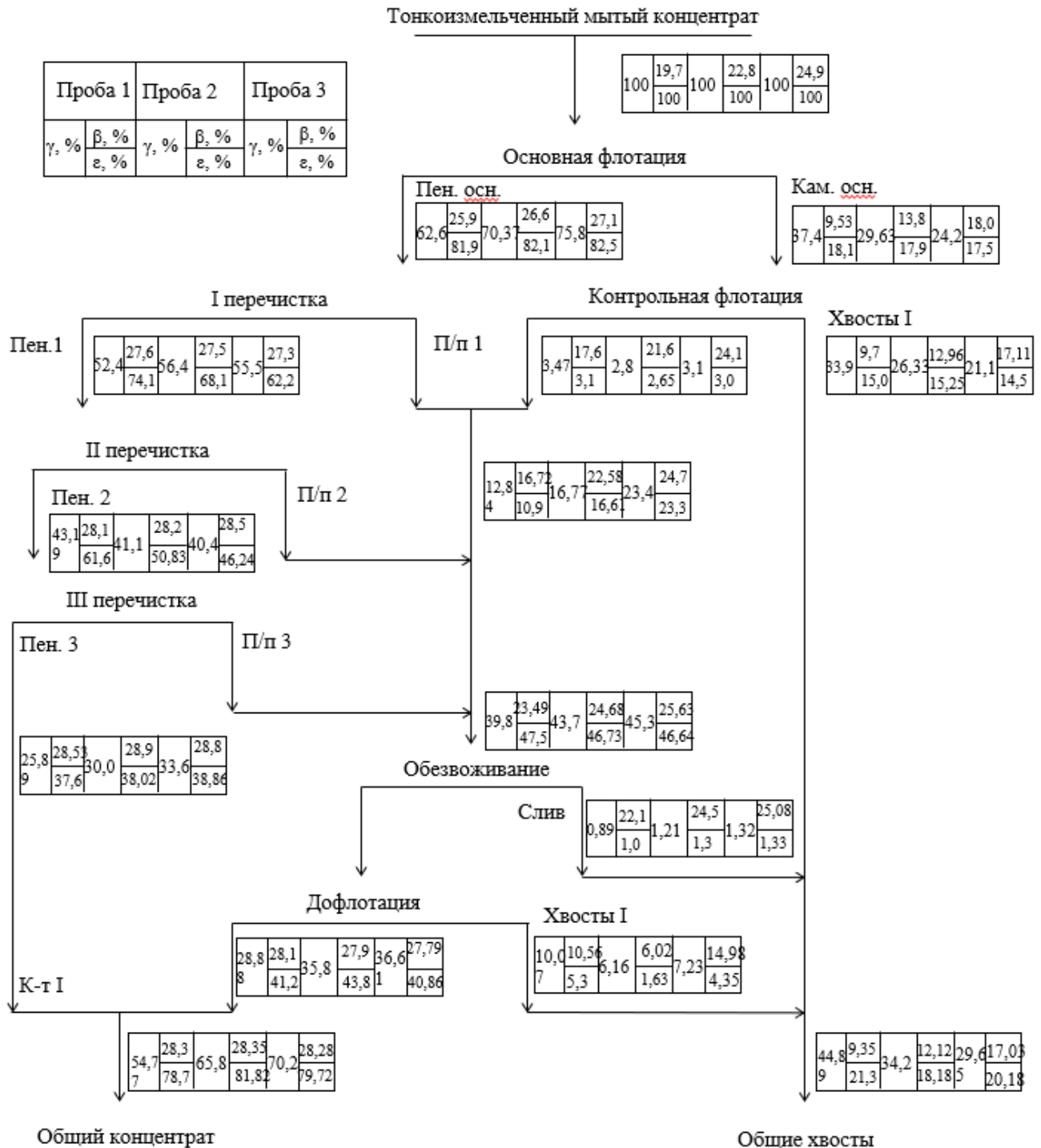


Рисунок 5.1

Таблица 5.2 - Результаты флотации фосфата из первичных концентратов (мытый фосконцентрат, кл.+0,5 мм), полученных из фосфоритов Егорьевского месторождения по схеме открытого цикла с операции дофлотации (рисунок 5.3) (Пробы №1-ЕФ, №2-ЕФ и №3-ЕФ)

№№ опыта	Реагенты, г/т			Продукты флотации	Выход,%	P ₂ O ₅ ,%		Fe ₂ O ₃ к.р., % т флотации	
	Ж.К.	ФФ-12Т	МСТМ+М246			Массовая доля	Извлечение	Массовая доля	Извлечение
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Проба №3-ЕФ 2015									
1	425 в т.ч. Осн.ф. 355 Контр.ф. 70	325 в т.ч. Осн.ф. 275 Контр.ф. 50	1325 в т.ч. Осн.ф. 275 Контр.ф. 50	Концентрат 3 прч.(к-т 1)	33,6	28,8	38,86	2,7	15,33
				Пенный продукт дофлотации (к-т 2)	36,61	27,79	40,86	3,5	21,72
				Хвосты 1	21,1	17,11	14,5	12,82	45,88
				Хвосты 2	7,29	14,22	4,45	12,53	15,48
				Слив	1,4	25,1	1,41	6,49	1,54
				Питание флотации	100	24,9	100	5,9	100
				Общий фосконцентрат	70,21	28,28	79,72	3,06	36,47
				Общие хвосты	29,65	17,03	20,18	12,64	63,53
			Питание флотации	100	24,9	100	5,9	100	
Проба №2-ЕФ 2015									
2	450 в т.ч. Осн.ф. 400 Контр.ф. 50	375 в т.ч. Осн.ф. 300 Контр.ф. 75	1350 в т.ч. Осн.ф. 1300 Контр.ф. 50	Концентрат 3 прч.(к-т 1)	30,0	28,9	38,2	2,8	13,0
				Пенный продукт дофлотации (к-т 2)	35,8	27,9	43,8	3,3	18,32
				Хвосты 1	26,83	12,96	15,25	13,62	56,67
				Хвосты 2	6,16	6,03	1,63	11,58	11,06
				Слив	1,21	24,5	1,3	5,47	1,0
				Питание флотации	100	22,8	100	6,45	100
				Общий фосконцентрат	65,8	28,35	81,82	3,07	31,32
				Общие хвосты	34,2	12,12	18,13	12,97	68,73
			Питание флотации	100	22,8	100	6,45	100	
Проба №1-ЕФ 2015									
3	425 в т.ч. Осн.ф. 375 Контр.ф. 50	300 в т.ч. Осн.ф. 250 Контр.ф. 50	1325 в т.ч. Осн.ф. 1270 Контр.ф. 50	Концентрат 3 прч.(к-т 1)	25,83	28,53	37,5	2,9	11,2
				Пенный продукт дофлотации (к-т 2)	28,88	28,1	41,2	3,2	13,79
				Хвосты 1	33,93	9,7	15,0	10,48	53,08
				Хвосты 2	10,07	10,36	5,3	11,27	16,9
				Слив	0,88	22,1	1,0	11,27	1,43
				Питание флотации	100	19,7	100	6,7	100
				Общий фосконцентрат	54,77	28,3	78,7	3,05	24,99
				Общие хвосты	44,89	9,35	21,3	10,5	75,00
			Питание флотации	100	19,7	100	6,7	100	

Из данных этой таблицы видно, что в результате введения операции дофлотации фосфата по предлагаемой технологии, получают следующие основные продукты – это концентрат третьей перечистки основной флотации, пенный продукт и хвосты операции дофлотации, а также хвосты контрольной флотации, которые вместе с хвостами дофлотации являются отвальными продуктами разработанной технологии. При этом, полученные из каждой пробы, пенные продукты третьей перечистки (концентрат 1) и операции дофлотации (концентрат 2) содержат более 28,5% и 27,0% P_2O_5 , а оксида железа на уровне 2,9% и 3,5% соответственно. Извлечение же этих оксидов в вышеуказанные концентраты, находится на уровне P_2O_5 - 38% и 40%, а Fe_2O_3 – 15% и 20% соответственно. Поскольку, полученные в процессе обогащения вышеуказанных проб, концентраты 1 и 2 близки по своему качеству, то при их объединении получается общий флотационный фосконцентрат, содержащий более 28,2% P_2O_5 и $\sim 3\%$ Fe_2O_3 при их извлечении в общий концентрат $\sim 80\%$ P_2O_5 и $\sim 30\%$ Fe_2O_3 от исходного мытого концентрата. Содержание же пятиоксида фосфора в общих отвальных хвостах, при этом, в зависимости от качества изучаемых проб, колеблется от 9 до 17%.

Особо следует отметить, что проведение перечистных операций без промежуточных продуктов, способствует получению весьма чистых флотационных фосконцентратов, содержащих около 29% P_2O_5 и менее 3% Fe_2O_3 .

Таким образом, разработанная флотационная технология дообогащения первичного мытого фосконцентрата с дофлотацией фосфата в отдельном цикле обеспечивает получение достаточно высоких показателей по извлечению P_2O_5 в общий флотоконцентрат, при его качестве на уровне 28,2% и $\sim 3\%$ Fe_2O_3 . Такие продукты могут быть использованы при химпереработке. При этом разработанный реагентный режим флотации из комплекса жирнокислотного собирателя и реагента ФФ-12Т, в присутствии желатизированного крахмала, или жидкого стекла, обеспечивает получение по предложенной флотационной схеме обогащения вышеуказанные технологические показатели. Поэтому именно эта

технология флотационного обогащения, в первую очередь, рекомендуется для дообогащения мытой фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения.

5.2 Разработка рациональной технологии дообогащения мытой фракции руды желваковых фосфоритов Егорьевского месторождения

На основании выполненных экспериментальных исследований по изучению вещественного состава и обогатимости различных по качеству проб первичного мытого фосфоритного концентрата, а также флотационных опытов с чистыми минералами и пробами мытых концентратов разработана наиболее рациональная чисто флотационная технология глубокого обогащения труднообогатимых тонкозернистых фосфатно-глауконито-кремнистых руд этого месторождения, обеспечивающая получение из них флотационных высококачественных фосфоритных концентратов с содержанием более 28% P_2O_5 и на уровне 3% Fe_2O_3 (рисунок 5.1). В основе этой технологии положено флотационное доизвлечение фосфата из тонкоизмельченных необесшламленных мытых фосконцентратов с использованием собирательной смеси из МСТМ и поверхностно-активного фосфорсодержащего вещества, обладающего многофункциональными свойствами.

Разработанная технологическая схема флотационного дообогащения мытых фосфоритных концентратов, полученных промывкой и классификацией из исходной фосфоритной руды включает следующие основные операции:

- измельчение первичного мытого фосконцентрата до крупности -0,15 мм, в т.ч. классов -0,071мм и - 0,04 мм от 65,1 до 72,7% и от 43,1 до 46,5% соответственно;
- основную флотацию фосфата из тонкоизмельченной мытой фракции фосфоритной руды с получением чернового фосконцентрата и камерного продукта, являющегося питанием контрольной флотации;

- контрольную флотацию с получением пенного продукта и отвальных хвостов 1;

- три перечистки пенного продукта основной флотации в открытом цикле с получением первого высококачественного фосфоритного концентрата (№1) в виде пенного продукта третьей перечистки и трех промежуточных продуктов перечистных операций;

- сгущение объединенных промпродуктов из трех перечисток и пенного продукта контрольной флотации, с получением сгущенного продукта плотностью ~35% твердого и слива сгущения, который используется в качестве оборотной воды в технологическом процессе;

- дофлотация из обезвоженных объединенных промпродуктов перечисток фосфата с получением из них пенного продукта, т.е. второго высококачественного фосфоритного концентрата (№2) и отвальных хвостов 2;

- объединение флотационных концентратов №1 и №2 и их обезвоживание.

По такой технологической схеме флотационного извлечения фосфата из тонкоизмельченного труднообогатимого первичного мытого фосконцентрата получаются:

- объединенный высококачественный флотационный концентрат, содержащий более 28% P_2O_5 , т.е. пригодный для химпереработки, который направляется на обезвоживание;

- объединенные хвосты флотации, которые являются тонкоизмельченным фосфорглауконитовым удобрением с суммой питательных веществ ($P_2O_5 + K_2O$) более 13%.

В соответствии с разработанной качественно-количественной технологической схемы флотационного дообогащения различных по качеству первичных мытых фосконцентратов, в таблице 5.3 приведены полученные по предлагаемой технологии результирующие технологические показатели флотации фосфата из проб тонкоизмельченной необесшламленной мытой фракции руды Егорьевского месторождения.

Таблица 5.3 - Баланс продуктов обогащения проб мытой фракции фосфоритовой желваковой руды Егорьевского месторождения

№ пробы	Продукты	Выход, %	Масс. доля, %		Извлечение, %	
			P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
1-Еф	Исходный мытый к-т	100	19,7	6,7	100	100
	Фос. к-т 1	25,89	28,53	2,9	37,5	11,2
	Фос. к-т 2 (дофлот.)	28,88	28,1	3,2	41,2	13,79
	Общий фос. к-т	54,77	28,3	3,05	78,7	24,99
	Хвосты	45,23	9,35	10,05	21,3	75,0
2-Еф	Исходный мытый к-т	100	22,8	6,45	100	100
	Фос. к-т 1	30,0	28,9	2,8	38,02	13,0
	Фос. к-т 2 (дофлот.)	85,8	27,9	3,3	43,8	18,32
	Общий фос. к-т	65,8	28,35	3,07	81,82	31,32
	Хвосты	34,2	12,12	12,37	18,18	68,78
3-Еф	Исходный мытый к-т	100	24,9	5,0	100	100
	Фос. к-т 1	33,6	28,8	2,7	38,86	15,33
	Фос. к-т 2 (дофлот.)	36,61	27,79	3,5	40,86	21,72
	Общий фос. к-т	70,21	28,28	3,06	79,72	36,47
	Хвосты	29,79	17,03	12,64	20,28	63,53

Из приведенных данных видно, что в оптимальных реагентных режимах из вышеуказанного труднообогатимого материала, содержащего, от 19,7 до 24,9% P₂O₅ и от 5,0 до 6,7% Fe₂O₃ в присутствии достаточно большого количества шламов (до 60% класса 40 мк) и, при наличии в жидкой фазе флотационной пульпы солей жесткости до 150 мг/л, могут быть получены:

- высококачественные флотационные фосфоритные концентраты, с содержанием более 28,2% P₂O₅ и до 3% Fe₂O₃, при извлечении этих оксидов в концентрат более 80% и 30% соответственно. Выход общего фосконцентрата составляет от 54,71 до 56,8% от операции флотации;

- общие отвальные продукты, содержащие от 9,3 до 17,03%P₂O₅ и от 10,05 до 12,97% Fe₂O₃, при извлечении в них от 18,13 до 21,3%P₂O₅ и от 63,53 до 75,0%Fe₂O₃. Выход отвальных продуктов составляет от 29,79 до 44,89% от операции флотации. В отходах (хвостах флотации) содержится 4-6% «чистых» зерен фосфата, около 15% материала хвостов, представлено сростками фосфата с другими минералами.

Для разработанной технологии получения высококачественных флотационных фосконцентратов, пригодных для химической переработки на концентрированные сложные удобрения из первичных фосконцентратов, выделенных промывкой и классификацией из фосфоритной руды, разработаны реагентная рецептура и режим, обеспечивающие проведение операции флотации фосфата в оптимальных условиях при следующих расходах флотационных реагентов:

Основная флотация – осуществляется в присутствии депрессора – желатизированного крахмала до 400 г/т, а также регулятора среды – каустической соды - 80 г/т. В качестве собирательной смеси используется: жирнокислотный реагент - мыло сырого талового масла (МСТМ) до 1325 г/т и полифункциональный реагент «Фосфол-12Т» до 300 г/т;

Контрольная флотация - проводится при использовании основного собирателя: МСТМ до 50 г/т и «Фосфол 12Т» до 75 г/т, а также депрессора – желатизированного крахмала до 70 г/т;

Дофлотация фосфата из промпродуктов - осуществляется собирательной смесью из МСТМ - 400 г/т и реагента «Фосфол 12 Т» - 45 г/т в присутствии депрессора – желатизированного крахмала до 50 г/т.

Время флотации по операции разработанной схемы в лабораторных условиях, при температуре пульпы 18 – 20°C составляет:

Основная флотация – 8'; контрольная флотация - 2' 30"; первая перечистка чернового концентрата - 5' 30"; вторая перечистка чернового концентрата - 5' 20"; третья перечистка чернового концентрата - 3' 30"; дофлотация фосфата из промпродуктов - 3' 10".

Общее время флотации фосфата по разработанной технологии, в зависимости от расходов реагентов, составляет 27' - 27' 30".

При выполнении данной работы были наработаны для химического и минералогического анализов и технологического опробования лабораторные пробы высококачественных фосфоритных концентратов (таблица 5.4). Эти пробы были получены по разработанной технологии дообогащения фосфорсодержащих

руд Егорьевского месторождения, включающей флотационное извлечение из первичных мытых фосконцентратов фосфата. При подготовке лабораторных проб флотоконцентратов была использована технология, в которой процесс дообогащения мытой фракции фосфоритной руды осуществлялся из доизмельченного до крупности -0,15 мм материала, с применением новой рецептуры реагентов и технологической схемы с дофлотацией всех промежуточных продуктов. Это позволило получить флотационные фосконцентраты, пригодные для химической переработки на концентрированные водорастворимые сложные удобрения.

Для технологического опробования были подготовлены три лабораторные опытные пробы флотационных концентратов весом по 500 г с содержанием $P_2O_5 \sim 28,2\%$ и $Fe_2O_3 \sim 3\%$. Они были получены из проб первичного мытого фосконцентрата 1-ЕФ, 2-ЕФ и 3-ЕФ. В таблице 5.6 приведен средний по химическому составу опытный образец флотационного фосконцентрата, полученного из пробы 2-ЕФ по разработанной новой технологии флотационного обогащения из первичного мытого фосконцентрата. Такой лабораторный образец фосконцентрата, после его химического и минералогического анализа в ВИМСе, был передан для технологического тестирования в ООО «Ленниигипрохим», который дал им положительную оценку (приложение 2).

Таблица 5.4 - Химический состав фосфатного концентрата опытной лабораторной пробы, полученного по разработанной технологии из первичного мытого фосконцентрата

№№ п/п	Показатель	Формула	Содержание Массовая доля, %	Примечание
1	Натрий, в пересчете на оксид	Na ₂ O	0,93	Полученный фосфатный продукт предназначается для химической переработки на концентрированные и сложные удобрения.
2	Магний, в пересчете на оксид	MgO	0,62	
3	Алюминий, в пересчете на оксид	Al ₂ O ₃	2,43	
4	Кремний, в пересчете на оксид	SiO ₂	13,1	
5	Калий, в пересчете на оксид	K ₂ O	0,62	
6	Кальций, в пересчете на оксид	CaO	39,3	
7	Титан, в пересчете на оксид	TiO ₂	0,17	
8	Железо общее, в пересчете на оксид	Fe ₂ O ₃ общ.	2,98	
9	Марганец, в пересчете на оксид	MnO	0,11	
10	Фосфор, в пересчете на оксид	P ₂ O ₅	28,2	
11	Сера общая, в пересчете на SO ₃	SO ₃	1,36	
12	Двуокись углерода	CO ₂	5,82	
13	Фтор	F	2,93	
14	Потери при прикаливании	П.п.п	6,35	
15	Влага гигроскопическая	H ₂ O	4,1	

В минеральном составе полученных фосфоритных концентратов суммарное количество фосфата составляет более 90%, в т.ч. в составе видимых сростков с другими минералами – кварцем, глауконитом, гидроксидами железа, глинистыми минералами – около 5%. В составе концентрата наблюдаются также свободные зерна кварца (примерно 4-5%), глауконита (1-2%), рыхлое скопление глинистых минералов (3-4%), единичные зерна полевых шпатов и кальцита.

В таблице 5.5 приводятся гранулометрический и химический составы высококачественного флотационного фосфоритного концентрата, полученного по разработанной технологии.

Таблица 5.5 - Химический и гранулометрический составы флотационного фосфоритного концентрата, полученного по разработанной технологии из первичного мытого фосконцентрата.

Классы крупности	Выход, %	P ₂ O ₅ , %		Примечание
		Массовая доля	Извлечение	
-0,15+0,071	10,1	28,33	10,14	Анализируемый флотационный фосфатный концентрат является опытным образцом наработанной партии для проведения тестовых испытаний
-0,071+0,04	33,5	28,36	33,69	
-0,040	56,4	28,08	56,17	
Исходный продукт (флотационный концентрат)	100,0	28,2	100,0	

Из данных таблицы 5.5 следует, что по разработанной технологии получения флотационного фосконцентрата для химической переработки на концентрированные водорастворимые удобрения из первичных мытых фосконцентратов процесс флотации осуществлялся достаточно эффективно для всех изучаемых классов крупности.

Исходя из качественно-количественной технологической схемы флотационного дообогащения мытой фракции фосфоритной руды (класс +0,5 мм) Егорьевского месторождения, возможно, в зависимости от ее качества, производство из 1 тонны от 547,7 до 702 кг фосфоритного концентрата, содержащего более 28% P₂O₅ и от 296 до 402 кг флотационных хвостов в виде фосфор глауконитовых удобрений, содержащих свыше 13% суммы питательных веществ, т.е. P₂O₅+K₂O. Следовательно, реализация новой флотационной технологии дообогащения мытой фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения может обеспечить стабильную работу Воскресенского химического завода, производящего в настоящее время из Хибинского апатита

фосфорсодержащие удобрения. Получаемая из желваковых фосфоритов высококачественная флотационная фосфоритная мука может быть с успехом использована химзаводом в производстве минеральных удобрений вместо Кольского апатитового концентрата.

Особо следует отметить, что разработанная технология глубокого обогащения фосфоритов Егорьевского месторождения является универсальной и может быть успешно использована и для других фосфорсодержащих руд, в т.ч. и тонкозернистых фосфоритов.

Подводя итоги исследованиям по разработке рациональной технологической схемы флотационного обогащения первичных фосконцентратов, полученных из концентратной фракции мытой фосфоритной руды Егорьевского месторождения, необходимо остановиться на следующих моментах:

- Из тонкоизмельченных до крупности $-0,15$ мм мытых фосконцентратов, содержащих $19,7\text{--}25,0\%$ P_2O_5 и $5\text{--}7\%$ Fe_2O_3 , по разработанной и рекомендуемой технологии могут быть получены флотационные фосконцентраты, пригодные для химической переработки, а именно: флотационные концентраты с содержанием $28,2\text{--}28,5\%$ P_2O_5 и $3\text{--}3,5\%$ Fe_2O_3 при извлечении в них P_2O_5 $80\text{--}83\%$ и выходе концентрата $54,71\text{--}56,8$ от операции флотации.

- Отличительной особенностью разработанной технологии является то, что, во-первых, флотационное доизвлечение фосфата осуществляется из тонкоизмельченной мытой фракции фосфоритной руды с помощью многофункционального флотационного реагента, нечувствительного к содержанию флотационной пульпы к тонким шламам и солям жесткости, а, во-вторых, флотация фосфата из исходных проб осуществляется по схеме в открытом цикле перечистных операций флотации с дофлотацией их промежуточных продуктов, совместно с пенным продуктом контрольной флотации в отдельном цикле.

5.3 Разработка технологии комплексного обогащения желваковых фосфоритов с получением высококачественного фосфоритного концентрата, стандартной фосмуки, глауконитового концентрата, фосфор-калийного удобрения и кварцевого песка

После разработки технологии флотационного дообогащения мытой фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения, обеспечивающего получение из нее флотационного фосфатного концентрата, пригодного для химической переработки на высококачественные водорастворимые удобрения были выполнены лабораторные исследования по созданию малоотходной технологии обогащения желваковых руд. Эти исследования проводились на исходной пробе фосфоритной руды Егорьевского месторождения (крупность -15мм), химический и минеральный состав которой и ее гранулометрическая и химическая характеристика по классам крупности представлена в таблицах 5.6, 5.7 и 5.8. Из приведенных таблиц видно, что по своему составу изучаемая проба незначительно отличается от ранее перерабатываемой руды на обогатительной фабрике ПО «Фосфаты» [3, 4, 41].

Таблица 5.6 - Химический состав пробы фосфоритной руды Егорьевского месторождения.

Оксиды	P ₂ O ₅	CO ₂	F	CaO	K ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeS ₂
Масс. доля, %	12,5	3,0	1,5	19,1	1,6	0,5	9,8	6,5	38,3	1,7

Таблица 5.7 - Минеральный состав пробы фосфоритной руды Егорьевского месторождения.

Минералы	Фосфат	Глау-конит	Кварц	Кальцит	Сидерит	Гидро-окислы	Пирит	Гипс
Массовая доля, %	41,5	45,8	15,3	2,8	3,8	2,5	2,8	3,0

Таблица 5.8 - Гранулометрический и химический составы пробы фосфоритной руды Егорьевского месторождения

Класс крупности, мм	Выход, %	Массовая доля, %		Извлечение, %	
		P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
-15+10	11,3	21,1	5,1	19,07	5,88
-10+5	7,9	20,2	6,3	12,77	5,07
-5+2,5	8,6	19,3	5,9	13,23	5,15
-2,5+0,5	10,1	18,9	8,3	14,79	8,55
-0,5+0,15	26,1	6,0	7,9	12,52	21,04
-0,15+0	35,1	9,8	20,5	27,62	54,28
Итого	100	12,5	9,8	100	100

.При разработке малоотходной технологии обогащения фосфоритной руды Егорьевского месторождения были учтены ранее выполненные НИР различными НИИ по ее обогащению, а также опыт переработки таких руд на бывшей Лопатинской обогатительной фабрике. Именно поэтому в основе разработанной технологии были использованы первичное обогащение промывкой и классификацией исходной руды по классу -0,5 мм, а также магнитно-флотационная обогащение отходов промывки, т.е. класса -0,5 мм исходной руды.

Промывка исходной руды в лабораторных условиях осуществлялась по схеме, представленной на рис. 5.2 на Люберецкой водопроводной воде, отличающейся повышенной минерализацией и жесткостью (содержание Ca²⁺ и Mg²⁺ составляет 140-160 мг/л).

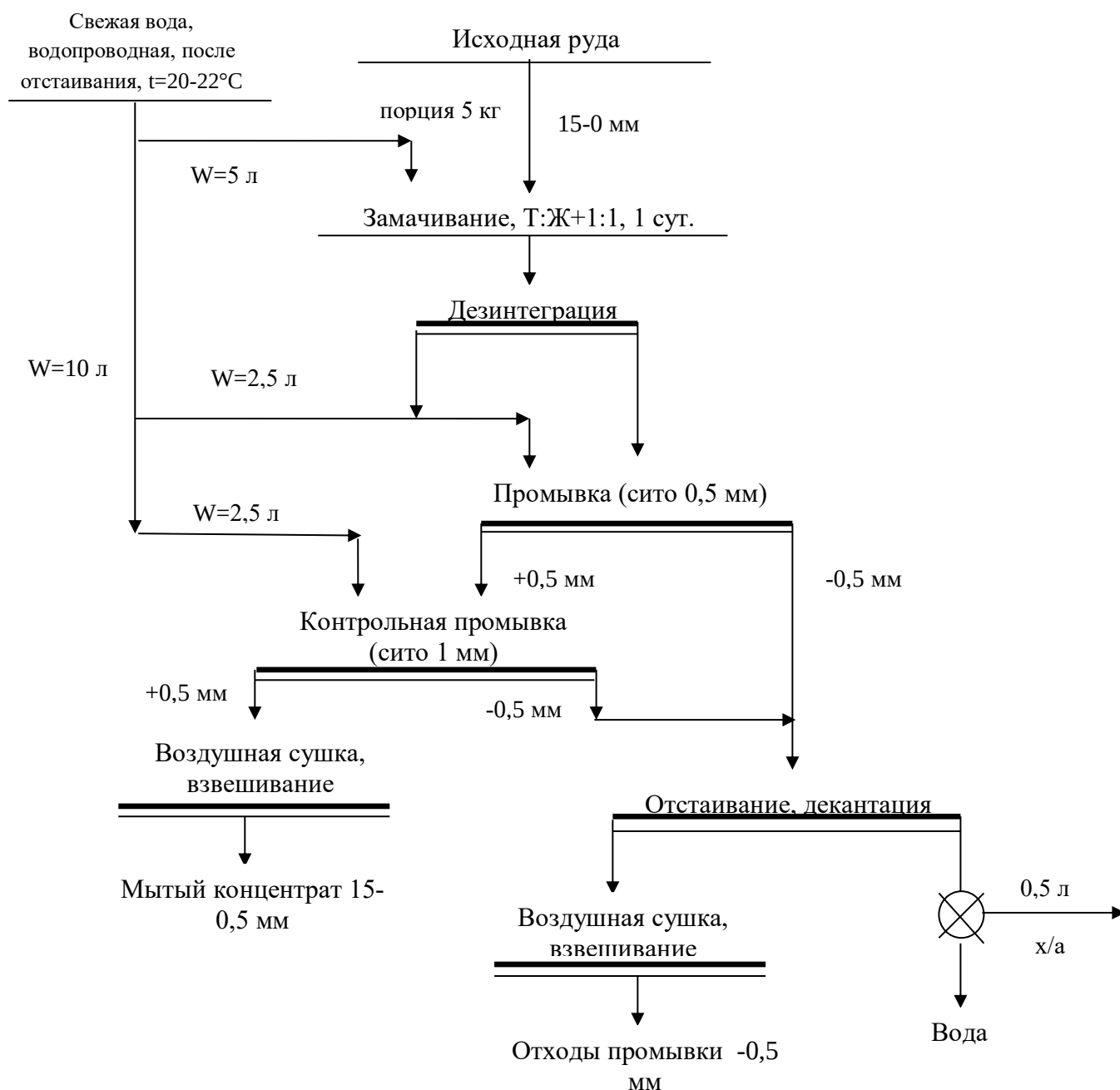


Рисунок 5.2 Схема лабораторной промывки исходной руды

Промывка руды выполнялась в ручную порционно на навесках по 5 кг. Перед промывкой навеска руды замачивалась водой при $T:Ж=1:1$ в течении 24 часов для наиболее полной дезинтеграции глинистых частиц и последующей классификационной отмывки поверхности кусков руды. В производственных условиях дезинтеграция и отмывка глины достигалась многократным механическим воздействием на руду при контактировании с водой в скрубберной

мойке и других аппаратах без замачивания. В лабораторных условиях промывка и классификация Егорьевской руды производилась на сите с размером отверстий сита 0,5 мм в 2 приема (основная операция и контрольная промывка) с расходом свежей воды в каждой стадии по 2,5 л. Общий расход свежей воды на промывку порции руды составлял 10 л, т.е. удельный расход руды равнялся 2 л/кг. Полученные порции мытого концентрата объединялись в общую партию, которая подвергалась естественной сушке на воздухе, усреднялась, взвешивалась и направлялась на технологические испытания. Отходы промывки, т.е. класс -0,5 мм в виде суспензии от каждой партии складировались совместно. Жидкая фаза отходов рудомойки декантировалась и собиралась в общую накопительную емкость с последующим определением ее состава и использования в качестве оборотной воды.

По этой методике из пробы исходной руды, массой 50 кг, была наработана партия мытого первичного фосконцентрата для проведения технологических испытаний. Кроме того, от общей массы мытого концентрата отбирались навески, высушивались и направлялись на химический, гранулометрический и минералогический анализы. Схема отбора и подготовки образцов мытого концентрата для анализа включала дробление руды до 2,5 мм, двухстадиальное измельчение до -0,071 мм с отбором дубликатов в запас.

Результаты первичного обогащения пробы руды промывкой и классификацией, а также технологический баланс продуктов первичного ее обогащения представлены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 - Результаты первичного обогащения пробы фосфоритной руды Егорьевского месторождения.

Продукты обогащения	Выход		P ₂ O ₅		Fe ₂ O ₃	
	кг	%	Масс. доля, %	Извлечение, %	Масс. доля, %	Извлечение, %
Мытый к-т -10+0,5 мм	18,94	37,88	22,8	69,1	6,75	24,35
Отходы промывки - 0,5+0 мм	31,06	62,12	6,21	30,9	11,92	75,65
Исходная руда -15+0 мм	50,0	100	12,5	100	9,4	100

Гранулометрический состав мытых фосконцентратов и отходов промывки, а также распределение основного компонента по классам крупности приведены в таблицах 5.10 и 5.11.

Таблица 5.10 - Ситовая характеристика мытого фосконцентрата (+0,5 мм) и распределение основных компонентов по классам крупности.

Классы, мм	Выход, %	Массовая доля, %	Извлечение, %
		P ₂ O ₅	P ₂ O ₅
+10	40,5	24,9	44,23
-10+5	22,1	22,5	21,8
-5+2,5	9,0	20,7	8,17
-2,5+0,5	8,1	19,8	7,25
-0,5+0	20,3	20,72	18,45
Итого	100	22,8	100

Таблица 5.11 - Ситовая характеристика отходов промывки (-0,5 мм) и распределение основных компонентов по классам крупности

Классы, мм	Выход, %	Массовая доля, %	Извлечение, %
		P ₂ O ₅	P ₂ O ₅
+1,0	0,5	19,3	1,44
-1,0+0,5	5,2	18,1	14,03
-0,5+0,25	21,1	8,2	25,79
-0,25+0,1	52,8	4,32	34,0
-0,1	20,4	8,13	24,74
Итого	100	6,71	100

Хвосты промывки представляют собой смесь глинистых, песчанистых и глауконитовых мелкозернистых минералов – примесей. Кварц, глауконит и фосфат представлены в них примерно в равном соотношении. Из таблицы 5.14 следует, что в материале +0,5 мм содержание P_2O_5 составляет ~19% и этот продукт представляет собой готовый мытый концентрат, из которого, после его измельчения, получается фосфоритная мука третьего сорта. Основная же масса фосфата в хвостах промывки (>80%) концентрируется в материале крупностью - 0,5 мм, хотя содержание P_2O_5 в них находится на уровне 5-7%. Технология доизвлечения фосфата из таких хвостов успешно была внедрена на Лопатинской обогатительной фабрике, на которой с помощью флотации производилась фосфоритная мука, содержащая более 19% P_2O_5 при извлечении в нее P_2O_5 ~20% от исходной руды. В основу этой технологии были положены доизмельчение исходных хвостов до крупности -0,18 мм, их обесшламливание по классу – 40 мк и флотационное доизвлечение фосфата с помощью собирательной смеси, состоящей из омыленного талового масла и аполярного реагента (керосина) в присутствии депрессора пустой породы – жидкого стекла и регулятора среды – каустической соды.

Такая технология обогащения хвостов промывки была взята за основу при разработке технологии комплексного обогащения желваковой руды Егорьевского месторождения. Однако, в этой технологической схеме перед флотацией фосфата в наших опытах было использовано магнитное доизвлечение в сильном магнитном поле (14000 эрстед) из флотационной пульпы слабого магнитного глауконита. Это обеспечивало повышение качества исходного питания флотации, а также получение глауконитового концентрата, содержащего до 6% K_2O в виде готового товарного продукта. Результаты этих опытов показали, что при расходах жидкого стекла 400 г/т, омыленного талового масла до 900 г/т, керосина до 600 г/т и каустической соды до 2000 г/т, получены флотационная фосмука, с содержанием 19,2% P_2O_5 при извлечении 21,1%, глауконитовый концентрат, содержащий 5 – 6% K_2O и кварцсодержащий продукт различного назначения.

Основные технологические решения по созданию технологии комплексного обогащения фосфоритной руды Егорьевского месторождения разработаны. В таблице 5.12 и на рисунке 5.6 представлены Баланс продуктов обогащения такой фосфоритной руды и качественно-количественная технологическая схема ее комплексного обогащения руды, из которых следует, что из одной тонны фосфоритной руды Егорьевского месторождения, содержащей 12,5% P_2O_5 могут быть получены: 250 кг фосфоритового концентрата, содержащего 28,3% P_2O_5 , 137 кг флотационной фосмуки 19,2% P_2O_5 , 165 кг глауконитового концентрата, содержащего 5-6% K_2O , 130 кг фосфор-глауконитового удобрения, содержащего более 13% суммы питательных веществ ($P_2O_5+K_2O$), 237 кг необогащенного кварцевого песка и 83 кг тонкодисперстных отходов.

Таблица 5.12 - Баланс продуктов обогащения фосфоритной руды Егорьевского месторождения

№ п/п	Продукты	Выход, %	Массовая доля, %		Извлечение, %	
			P_2O_5	Fe_2O_3	P_2O_5	Fe_2O_3
1	Фос. к-т 1	11,37	28,9	2,8	26,29	3,25
2	Фос. к-т 2(дофлот)	13,57	27,9	3,3	30,23	4,57
3	Итого, общий фос. к-т	24,94	28,33	3,08	56,52	7,82
4	Хвосты 1	23,69	1,9	9,93	3,61	23,99
5	Хвосты 2	12,96	12,12	12,99	12,57	12,17
6	Глауконитовый к-т	16,4	1,9	18,2	2,5	30,59
7	Фос. мука	13,73	19,2	7,68	21,1	10,76
8	Слив 1 (- 0,04 мм)	8,26	6,2	12,3	4,1	10,37
Всего, исходная руда		100,00	12,5	9,8	100	100

Качественно-количественная технологическая схема комплексного обогащения руды желваковых фосфоритных руд Егорьевского месторождения

γ, %	β _{Fe2O3} , %	β _{Fe2O3} , %
	ε _{Fe2O3} , %	ε _{Fe2O3} , %

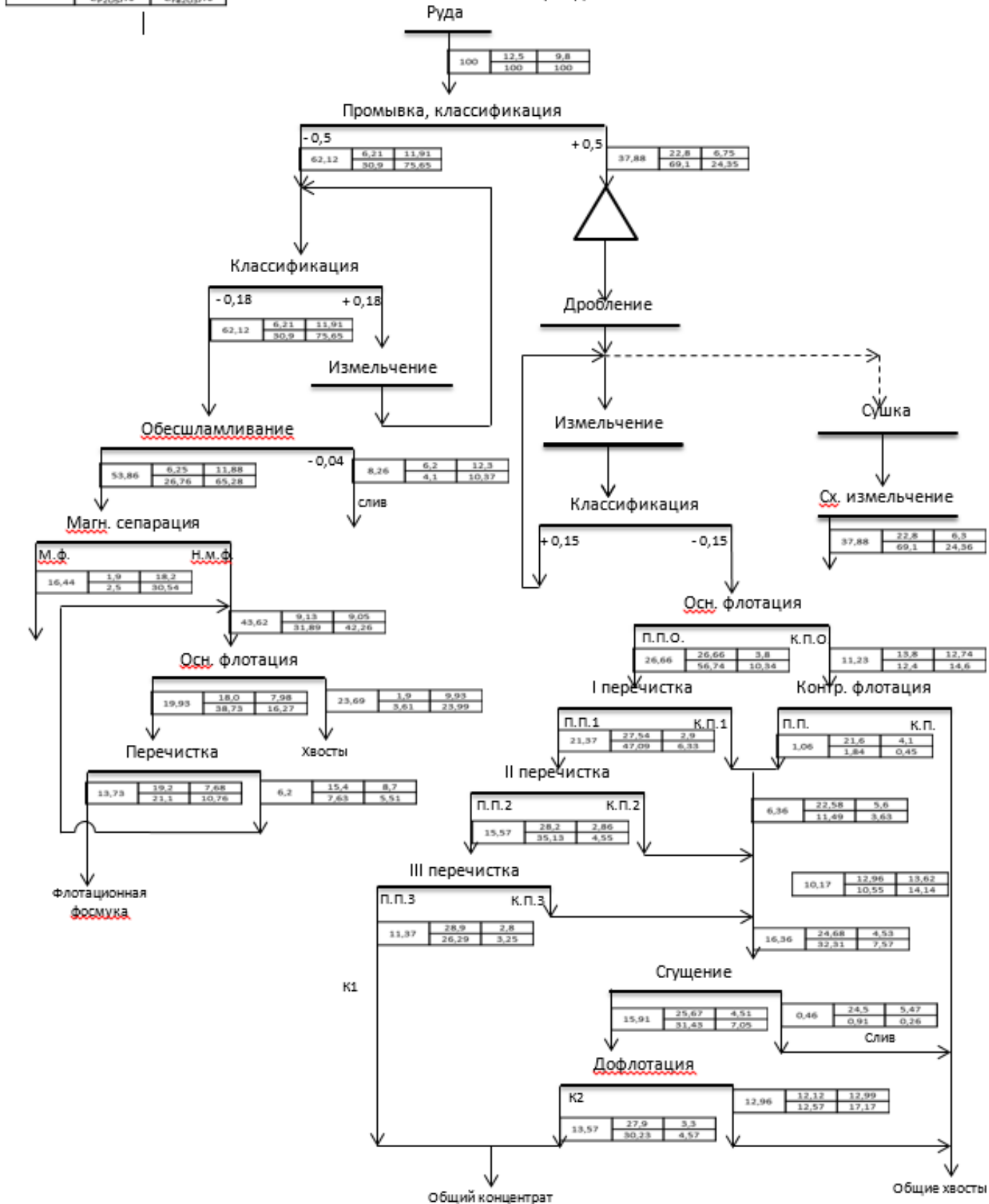


Рисунок 5.3

Таким образом, исходя из полученных результатов, выполненных по доизвлечению фосфата из мытой фракции фосфоритной руды и из ее хвостов промывки показали, что существует реальная перспектива создания практически безотходного производства на базе Егорьевского месторождения желваковых руд с получением наряду с 19% по P_2O_5 (извлечение-21%) фосмукой, глауконитового концентрата, содержащего ~6% K_2O , фосфор- глауконитового удобрения с суммой питательных веществ ($P_2O_5+K_2O$) более 13%, а также и высококачественного фосфоритного концентрата (28,3% P_2O_5 , извлечение-56,5%), пригодного для производства из него концентрированных водорастворимых удобрений. Осуществление этого проекта будет способствовать реализации Программы развития сельского хозяйства московской области путем ее химизации, повышая урожайность и качество сельскохозяйственной продукции за счет производства из Егорьевских фосфоритов экологически чистых фосфор и калий содержащих минеральных удобрений. Разработанная технология флотационного дообогащения мытой фракции желваковых фосфоритов Егорьевского месторождения является универсальной и может быть с успехом использована для обогащения не только желваковых руд других месторождений, но и для других фосфоритовых руд, т.к. для доизвлечения фосфата и желваков используются специфические флотационные реагенты многофункционального действия.

Выводы к главе 5

1. На основании выполненных флотационных опытов разработана технология флотационного дообогащения мытой фракции желваковых руд Егорьевского месторождения, которая обеспечивает получение флотационных фосфоритных концентратов достаточно высокого качества, как по P_2O_5 , так и по Fe_2O_3 , и вполне пригодных для химической переработки на фосфорную кислоту и сложные минеральные удобрения.

2. Разработанная флотационная технология дообогащения мытой фракции желваковых руд с дофлотацией фосфата из промежуточных продуктов перечистных операций в отдельном цикле обеспечивает получение достаточно высоких показателей по извлечению P_2O_5 в общий флотоконцентрат, при его качестве на уровне 28,2% и $\sim 3\%$ Fe_2O_3 . При этом разработан реагентный режим флотации фосфата, состоящий из комплекса жирнокислотного собирателя и реагента с многофункциональными свойствами «Фосфол-12Т», в присутствии желатизированного крахмала, или жидкого стекла.
3. Отличительной особенностью разработанной технологии является то, что флотация фосфата осуществляется из исходных проб в присутствии тонких шламов по схеме в открытом цикле перечистных операций флотации с дофлотацией их промежуточных продуктов, совместно с пенным продуктом контрольной флотации в отдельном цикле.
4. Из тонкоизмельченных до крупности $-0,15$ мм мытых фосконцентратов, содержащих 19,7–25,0% P_2O_5 и 5–7% Fe_2O_3 , по разработанной и рекомендуемой технологии могут быть получены флотационные фосконцентраты, флотационные концентраты с содержанием 28,2–28,5% P_2O_5 и 3–3,5% Fe_2O_3 при извлечении в них P_2O_5 80–83% и выходе концентрата 54,71 – 56,8 от операции флотации.
5. На основании выполненных лабораторных исследования по доизвлечению фосфата из мытой фракции фосфоритной руды и из ее хвостов промывки разработана технология комплексного обогащения фосфоритной руды Егорьевского месторождения с получением из нее наряду с 19% по P_2O_5 (извлечение-21%) фосмуки, глауконитового концентрата, содержащего $\sim 6\%$ K_2O и высококачественного фосфоритного концентрата (28,3% P_2O_5 ,

извлечение- 56,5%), пригодного для производства из него концентрированных водорастворимых удобрений.

6. Разработанная технология флотационного дообогащения мытой фракции желваковых фосфоритов Егорьевского месторождения является универсальной и может быть с успехом использована для обогащения не только желваковых руд других месторождений, но и для других фосфоритовых руд, т.к. для доизвлечения фосфата и желваков используются специфические флотационные реагенты многофункционального действия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Продовольственная безопасность России требует обеспечение всевозрастающей потребности сельского хозяйства концентрированных минеральных удобрений. Для этого, в первую очередь, необходимо значительное расширение фосфатно-сырьевой базы за счет использования бедных фосфором фосфоритов, в том числе и желваковых, так как ориентация только на богатые кольские апатитовые руды из-за их ограниченности запасов и объема добычи в конечном итоге приведет к снижению урожайности сельскохозяйственной продукции.

2 Месторождение желваковых фосфоритов обладают значительными запасами руды, составляющими 27,2% P_2O_5 (375 млн. т P_2O_5) от общих запасов фосфорсодержащих руд (апатиты+фосфориты), при этом общие запасы желваковых фосфоритов составляют 396 млн. т (51,2 млн. т P_2O_5), что указывает на то, что это месторождение является достаточно крупной базой для производства минеральных удобрений в том числе и концентрированных. В связи с этим решение задачи производства таких удобрений на базе бедных и труднообогатимых Егорьевских фосфоритов связано с технологией их глубокого обогащения. Трудность этой проблемы определяется низким содержанием P_2O_5 , сложным минеральным составом желваковых фосфоритов, близостью физико-химических и флотационных свойств минералов, тонких их взаимопроращением, наличием глинистых веществ и растворимых соединений и т.д., что, в конечном итоге, делает невозможным получение из них традиционными методами обогащения высококачественных фосконцентратов. Решение этой же проблемы имеет огромное народнохозяйственное значение, так как позволит обеспечить необходимым сырьем, т.е. высококачественным фосконцентратом, вместо кольского апатитового концентрата ОАО Воскресенские минудобрения.

3 Трудная обогатимость желваковых фосфоритов объясняется следующими основными причинами:

-сложностью минерального состава;

-близостью физико-химическими свойствами основных минералов и их тонким взаимопроращением;

-пониженным содержанием P_2O_5 в фосфатном минерале в веществе; повышенным содержанием полуторных окислов и растворимых веществ в исходной руде и мытой фракции;

-наличием в составе фосфата до 6% оксида углерода аморфно заместившего оксид фосфора и целого ряда загрязняющих микровключений других минералов в следствие чего содержание пяти окиси фосфора в таких фосфатах не превышает 33%.

4. Изучены химический и минеральный составы 3-х проб мытой фракции руды Егорьевского месторождения с использованием современных методов анализа и установлено содержание следующих главных компонентов (%): P_2O_5 -19,7-24,9; CaO-32,0-39,6; SiO_2 -13,2-17,2; Al_2O_3 -2,54-3,1; Fe_2O_3 -5,9-6,7; CO_2 -4,85-5,45; F-2,5-3,5; SO_3 -1,0-1,57. Минеральный состав проб изучался оптико-минералогическим методом в аншлифах, прозрачных шлифах, искусственных шлифах в сочетании с расчетным методом по результатам подробного химического анализа. По результатам химического анализа пробы представлены (%): курскитом (фторкарбонатапатитом) 63,2-71,6; глауконитом 12,8-20,1; кварцем 5,1-7,1; кальцитом 2,8-4; сидеритом-0,6-2; пиритом-2,3-3,0; гематитом 2,0-2,5. Руды Егорьевского месторождения, в том числе и изучаемые пробы относятся к глауконитовому типу желваковых фосфоритов, в составе которых преобладают фосфат, глауконит и обломочные зерна кварца сцементированные фосфатным веществом.

5. Основным методом дообогащения первичных концентратов с доведением содержания в них P_2O_5 до кондиционного для их химической переработки является флотация изучено содержание минеральных сростков в технологических помолов первичных концентратов для установления рациональной тонины измельчения питания флотации микроскопическое изучения помола -0,15 мм первичного концентрата сухой классификации показала, что примерно 8% фосфата содержат видимые включения других минералов. Фосфат с глауконитом

и кварцем образуют сростки с широкой вариацией относительно содержания этих компонентов. Сростки фосфата и глауконита представляют собой тесное субмикроскопическое взаимопроращение минералов. Изучение характера и количество сростков минерала первичных классов показала необходимость достаточно тонкого их измельчения (-0,15; -0,1; -0,071 мм) для достижения селекции при отделении фосфата от железослюдистых примесей.

6. Установлен механизм действия многофункционального оксиэтилированного соединения «Фосфол-12Т», позволяющий селективно повысить флотоактивность фосфорита при диспергировании породных минералов.

7. Разработан новый реагентный режим селективной флотации фосфатов из тонкоизмельченной мытой фракции фосфоритной руды в присутствии тонких шламов и повышенной жесткости жидкой фазы флотационной пульпы, в основе которого положена с одной стороны пептизация шламов глауконита и кварца с помощью флотационного реагента многофункционального действия – «Фосфол-12Т», а с другой стороны повышение флотоактивности фосфата.

8. Разработана на основе выполненных технологических исследований рациональная технология флотационного обогащения мытой фракции фосфоритовой руды Егорьевского месторождения с получением высококачественного фосфоритового концентрата (<28% P_2O_5 , при его извлечении ~80% от флотации) пригодного для химической переработки на концентрированные водорастворимые фосфорсодержащие удобрения.

9. Разработана технология комплексного глубокого обогащения желваковых фосфоритов с получением высококачественного фосконцентрата, содержащего более 28% P_2O_5 , фосфоритной муки, содержащей более 19% P_2O_5 , глауконитового концентрата, содержащего 5-6% K_2O , фосфоркалийного удобрения с суммой питательных веществ более 14% и различной кварцсодержащей продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов А.С. Генетическая классификация месторождений фосфатных руд. // Известия Высших учебных заведений. Геология и разведка. – М. 1995. - №5. - С. 59-67.
2. Дербунович Н.Н. Термофосфаты. (Опыт разработки, комплексное использование сырья, обогащение, охрана окружающей среды, агрохимия): учеб. пособие. – М.: РАЕН, Горно-металлургическая секция, 2005. – С. 22-36.
3. Блисковский В.З. Вещественный состав и обогатимость фосфоритовых руд.: учеб. пособие. – М: Недра, 1983, - 197с.
4. Ратобыльская Л.Д., Бойко Н.Н., Кожевников А.О. Обогащение фосфатных руд : учеб. пособие. – М.: Недра, 1979. –260с.
5. Смирнов А.И. Вещественный состав фосфоритовых руд основных промышленных месторождений СССР. // Геология и месторождения фосфоритов.– М. 1974.-№26. – С. 84-101.
6. Филько А.С., Файзулин Р.М. и др. Фосфатные руды России. // Минеральные ресурсы России. – М. 1994. - №5. – С. 18-25.
7. Киперман Ю.В., Филько А.С. Фосфоритное сырье: Перспективы удовлетворения народно-хозяйственной потребности и экономическая оценка. // Горный вестник АГН, Специальный выпуск'96. Проблемы фосфатной геологии. – М. 1995. – С. 50-53.
8. Файзулин Р.М., Карпова М.И., Чуприна С.С. Диагностика фосфатно-сырьевой базы Российской Федерации. Возможность ее освоения и развития в рыночных условиях. Сборник материалов Всероссийского симпозиума «Проблемы фосфатного сырья» (секция литологии фосфатных формаций РАН). – Люберцы. 1996. – С. 11-19.
9. Тимченко А.И. Ресурсы горно-химического сырья и продовольственная безопасность России - Возможность ее освоения и развития в рыночных условиях. Сборник материалов Всероссийского симпозиума «Проблемы фосфатного сырья» (секция литологии фосфатных формаций РАН). – Люберцы. 1996. – С. 8-11.
10. Борисов В.М. Производство минеральных удобрений в СССР. Второй межрегиональный симпозиум по удобрениям. – Киев. 1971. - С. 1-20.
11. Гимсеофарб Б.М. Закономерности размещения месторождений фосфоритов СССР и их генетическая классификация : учеб. пособие. - М.: Недра, 1965.
12. Соколов А.С. Классификация и закономерности размещения месторождений фосфоритов. 27-й международный геологический конгресс «Неметаллические полезные ископаемые» т. 15. - М: Недра, 1984. – С. 48-58.
13. Государственный баланс Запасов полезных ископаемых Российской Федерации на 01.01.2011, №43. Фосфоритовые руды. – М.: МПРиЗ, 2011. – 79с.
14. Файзулин Р.М., Карпова М.И., Чуприна С.С. Диагностика фосфатно-сырьевой базы Российской Федерации, возможности ее освоения и развития в рыночных

- условиях. Сборник материалов Всероссийского симпозиума «Проблемы фосфатного сырья» (секция литологии фосфатных формаций РАН). – Люберцы. 1996. – С. 11-19.
15. Бликковский В.З. и др. Вещественный состав и обогатимость желваковых фосфоритовых руд. НИИТЭХИМ, обзорная информация. Горно-химическая промышленность. – М. 1981. – С. 6-24.
 16. Маслеников Б.М., Кавицкас Ф.Х. О фосфатном веществе фосфоритов – ДАН СССР №5. – В. 1956. – С. 87-89.
 17. Блисковский В.З. О курските и франколите, литология и полезные ископаемые №3. - М. 1986. – С. 76-84.
 18. Глезер С.Н. и др. Ресурсы, добыча и обогащение фосфатного сырья за рубежом (обзорная информация – горно-химическая промышленность). – М : НИИТЭХИМ, 1987. – 130с.
 19. Лыгач В.Н., Голгер Ю.Я. Обогащение фосфатных руд за рубежом. Обогащение полезных ископаемых //Итоги науки и техники.- М.:ВИНИТИ, 1984.- т.18. - 96 с.
 20. Девяшин И.И. Метод флотационного обогащения отходов Лопатинской рудомойки ПГХК. // Промышленность горно-химического сырья и природных солей. - М. 1965. -№1. – С. 40-41.
 21. Андерс В.В. Подмосковный горно-химический комбинат. : учеб. пособие /Материалы Всесоюзной школы по обогащению фосфорсодержащих руд. МХП СССР. - М. 1969. – С. 14-29.
 22. Крайний В.М. Опыт работы обогатительного комплекса подмосковного горно-химического комбината. : учеб. пособие / Материалы школы по обогащению фосфорсодержащих руд МХП СССР. - М. : ОНТИ Госгорхимпроект, 1969. – С. 30-42.
 23. Ульянов Н.С., Машьянова А.В. Развитие обогащения фосфоритов Егорьевского месторождения: учеб. пособие / Геология, добыча и переработка горно-химического сырья №15. - М. 1971. – С. 17-37.
 24. Ратобыльская Л.Д., Набдулин Ю.Н., Бойко Н.Н. и др. Технология обогащения глауконитовых песков Егорьевского месторождения с комплексным использованием сырья. : учеб. пособие / Промышленность горно-химического сырья №1. - М.:НИИТЭХИМ, 1973. – С. 549-552.
 25. Ратобыльская Л.Д., Саликов В.С., Ладыгин Т.В. и др. Пути повышения извлечения пятиоксида фосфора при обогащении фосфатных руд Егорьевского месторождения.// Сборник материалов совещания работников горно-химической промышленности. - Кировск. 1976.
 26. Кузнецова Г.Г., Ратобыльская Л.Д., Сахаров С.И. и др. Разработка технологии обогащения фосфоритов Чилийского месторождения.// Промышленность горно-химического сырья. - М.:НИИТЭХИМ, 1977. –вып. №2. – С. 22-24.

27. Набиулин Ю.Н., Холомянский И.Я., Панова Н.С. Получение фосфоритной муки из отходов промывки Вятско-Камских фосфоритов. // Промышленность горно-химического сырья. М.: НИИТЭХИМ, 1977. – вып. №1. – С. 34-37.
28. Ротобыльская Л.Д., Кузнецова Г.Г., Сахаров С.И., Задко Н.И. Разработка технологии обогащения фосфоритовых руд Чилийского месторождения. // Химическая промышленность. - М. 1978. - №7.
29. Ротобыльская Л.Д., Задко Н.И., Кузнецова Г.Г. Пуск и освоение опытно-промышленного обогатительной фабрики Чилийского фосфоритного рудника. // Совершенствование обогатительных процессов и аппаратов на предприятиях горно-химической промышленности. – М. : НИИТЭХИМ, 1978. - вып. №6.
30. Набиулин Ю.Н. Производство и применение фосфоритной муки. // Горнохимическая промышленность (обзорная информация). - М. : НИИТЭХИМ, 1979. - 42с.
31. Ротобыльская Л.Д., Юркова Л.А., Ладыгина Г.В. Разработка рациональной системы оборотного водоснабжения при обогащении желваковых фосфоритов Русской платформы. // Научно-технический реферативный сборник, серия Горно-химической промышленности. - М. 1982. – вып. №1. - 50с.
32. Ротобыльская Л.Д., Ладыгина Г.В. и др. Особенности флотации фосфата из фосфатно-глауконитовых руд в присутствии шламов. // Труды ГИГХСа. - М. 1982. – вып. №2. - 48с.
33. Лыгач В.Н. Состояние и перспективы производства на Воскресенском ЗАО «ГОП» фосфоритной муки и глауконита для сельского хозяйства и химической переработки на различные виды товарной продукции. // Химическая промышленность сегодня. - М. 2004. – №8. – С. 8-17.
34. Дегтярев В.А., Покрышкин В.И., Бойко Н.Н. Геология добыча и обогащение фосфоритов Северной Африки и Ближнего Востока. // Химическая промышленность. - М. 1972. - №3. – 19с.
35. Киперман Ю.А. Фосфаты на рубеже XXI века. Алмата, Жанатас. А.О. Каратау. – М. 1996. – 31с.
36. Ангелов А.И., Левин Б.В., Черненко Ю.Д. Фосфатное сырье.: учеб. пособие. - М.: Недра, 2000. - 103с.
37. Бабкин В.В., Успенский Д.Д. Новая стратегия. Химия – 2030. Высокие пределы сырья кластеризация, химизация индустрии РФ. - М.: Лика, 2015. – 222с.
38. Смирнов Ю.М., Бражник И.С., Холоменский И.Я., Тарский Т.А. О получении фосфоритного сырья для производства сложных удобрений из желваковых фосфоритов Егорьевского и Вятско-Камского месторождений. // Химическая промышленность сегодня. – М. 2011. - №1. – С. 18-25.
39. Бойко Н.Н. Обогащение фосфатных руд в СССР и за рубежом. // Сборник Повышение технико-экономических показателей обогащения фосфорсодержащих и других руд горно-химического сырья. – Чебоксары. : НИИТЭХИМ, 1973. – С. 3-6.

- 40.Бродский А.А. и др. Использование бедных желваковых фосфоритов в производство комплексных удобрений Сб. //Материалов Всероссийского симпозиума. Проблемы фосфатного сырья России (секция литологии фосфатных формаций РАН). - Люберцы. 1999. - С. 23-27.
- 41.Холомянский И.Я. Исследование влияния обогащения на флотационные свойства минералов желваковых фосфоритов и разработки технологии их обогащения : дис. канд. тех. наук. - М. 1973. – 147с.
- 42.Кузнецова Г.Г. Исследование флотации в присутствии шламов тонко вкрапленных фосфатных руд, содержащих растворимые минералы (на примере Чилисанского месторождения) : дис. канд. тех. наук. -М. 1981. – 227с.
- 43.Класен В.И. Обогащение руд (химическое сырье) : учеб. пособие. - М.: Недра, 1979. – С. 81-89.
- 44.Лыгач В.Н., Ладыгина Г.В. Новый подход к процессу флотационного обогащения труднообогатимых фосфатно-карбонатно-кремнистых руд. //Рудник будущего. – Пермь. 2012. -№4. – С. 6-17.
- 45.Красильникова Н.А., Ратобыльская Л.Д., Ладыгина Г.Б., Гансева Г.А. Изучение особенностей вещественного состава и типизация бедных желваковых руд для разработки эффективной технологии их обогащения. // Вещественный состав и обогатимость минерального сырья. - М.: Недра, 1978.
- 46.Красильникова Н.А., Осипов Э.Д., Ратобыльская Л.Д., Ладыгина Г.В. Рекомендации для добычи и обогащения фосфоритов Егорьевского месторождения с получением концентратов, пригодных для кислотной переработки (Для составления ТЭО развитие ПГХЗ). // Вещественный состав и обогатимость минерального сырья. - М.: Недра, 1978.
- 47.Машьянова А.В., Смирнов Ю.М., Холоменский И.Я., Журавлева Э.Н. Магнитная сепарация и обжиг фосфоритов Егорьевского месторождения. //Промышленность горнохимического сырья и природных солей. - М.:НИИТЭХИМ, 1968. –вып. №2.
- 48.Машьянова А.В., Смирнов Ю.М., Холоменский И.Я., Журавлева Э.Н. Повышение селективности магнитной сепарации фосфоритов Егорьевского месторождения методом обжига.// Химическая промышленность. –М. 1979. –вып.№10.
- 49.Набулин Ю.Н. и др. Усовершенствование обогащения необесшламленных фосфоритов на Брянском заводе. //Промышленность горно-химического сырья. - М. : НИИТЭХИМ, 1978. –вып.№1. – С. 30-31.
- 50.Бойко Н.Н. Исследование некоторых закономерностей селективной флотации бедных желваковых фосфоритов Егорьевского меторождения. : дис. канд. тех. наук. -М. 1974.
- 51.Стрежевский Л.Н. Полупромышленные опыты флотации Рязано-аквинской фосфоритной руды Егорьевского месторождения. //Труды НИУИФ. -М. 1939. – вып.№159. – С. 73-82.
- 52.Видянов В.М. Извлечение фосфорита из мойки Лопатинского рудника. //Труды НИУИФ. - М. 1939. –вып.№143. – С. 57-58.

53. Ульянов Н.С. Извлечение глауконита и фосфата из хвостов обогатительных фабрик Егорьевского и Верхнекамского месторождения. // Обогащение фосфоритов, глауконитов и серных руд. - М. – Л. 1939. – С. 152-166.
54. Ульянов Н.И., Видонов В.М., Константинов В.Г. Флотация верхнекамской фосфоритной руды с предварительным обжигом. // Обогащение фосфоритов, глауконитов и серных руд. - М. – Л. 1979. – С. 120-132.
55. Машьянова А.В., Смирнов Ю.М., Холоминский И.Я. Получение высококачественных фосфоритных концентратов из руд Егорьевского месторождения с применением магнитной сепарации. // Химическая промышленность. - М. 1967. - №2. – С. 39-42.
56. Смирнов Ю.М., Сахаров С.И. Применение магнитной сепарации для получения высококачественных концентратов из Вятско-Камских фосфоритов. // Промышленность горно-химического сырья и природных солей. - М. 1967. - вып. №3. – С. 91-94.
57. Ульянов Н.С. Разработка технологии производства высококачественных фосфоритных концентратов из руд Егорьевского месторождения. // Материалы школы по обогащению фосфорсодержащих руд. - М. 1969. – С. 42-52.
58. Брыляков Ю.Е., Гершенкоп А.Ш., Лыгач В.Н. Современное состояние и основные направления развития технологии глубокой и комплексной переработки фосфорсодержащих руд. // Горный журнал. - М. 2007. - №2. – С. 30-38.
59. Ульянов Н.С., Машьянова А.В., Холоменский И.Я. Влияние обжига на флотируемость минералов фосфоритной руды. // Химическая промышленность. - М. 1968. - №7. – С. 48-50.
60. Смирнов А.И., Холоминский И.Я., Цуцельковский В.Я. Применение обжига в технологии получения высококачественных концентратов из руд Егорьевского месторождения. // Обогащение горно-химических руд. - М. 1972. – вып. №20. – С. 187-198.
61. Егорова Т.Г., Набиулин Ю.Н. Разработка технологии производства высококачественных фосфоритных концентратов из Вятско-Камских фосфоритов. // Обогащение горнохимических руд. - М. 1978. – вып. №20. – С. 129-139.
62. Бойко Н.Н., Ратобыльская Л.Д., Юркова Л.В. и др. Обогащение фосфоритизированных глауконитовых песков Егорьевского месторождения. // Химическая промышленность. - М. 1974. - №8. – С. 51-53.
63. Малинская И.С., Сысоева Э.Б., Бачева Е.Д. Исследование взаимодействия Ca^{2+} с мылами карбоновых кислот в жестких водах. // Промышленность горно-химического сырья. - М.: НИИТЭХИМ, 1974. – вып. №2. – С. 26-29.
64. Набиулин Ю.Н., Холомянский Ю.Н., Панова Н.С. Получение фосфоритной муки из отходов промывки Вятско-Камских фосфоритов. Реферативный сборник «Промышленность горнохимического сырья». - М.: НИИТЭХИМ, 1977. – вып. №1.
65. Набиулин Ю.Н. Производство и применение фосфоритной муки. Обзорная информация. // Горно-химическая промышленность. - М. : НИИТЭХИМ, 1979.

- 66.Ладыгина Г.В., Юркова Л.А., Королькова В.Г., Глазунова Г.А. К вопросу созданию систем оборотного водоснабжения при обогащении желваковых фосфоритов Русской платформы. //Сборник Всесоюзного совещания «Физико-химические основы бессточной технологии переработки полезных ископаемых», Тезисы докладов - А-А, 1981.
- 67.Ладыгина Г.В., Лыгач А.В. Разработка технологии обогащения труднообогатимых желваковых фосфоритов. Материалы международной научно-практической конференции НИУИФ. -М. 2015. – С. 123-127.
- 68.Лыгач А.В., Игнаткина В.А., Лыгач В.Н. Флотационное обогащение бедных желваковых фосфоритовых руд. //Материалы международной конференции (Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья). - С-П. 2016. – С. 523-532.
- 69.Лыгач А.В. и др. Новые технологии переработки фосфорсодержащих руд. //Информационный аналитический бюллетень «Горный» (специальный выпуск 1). -М. 2016. – С. 345-359.
- 70.Поплавский С.Ф. , Клыков А.П. Анализ работы Егорьевских рудомоечных фабрик и пути повышения качества мытого концентрата //Промышленность горно-химического сырья. - М.:НИИТЭХИМ, 1971.-Вып.3.- С. 23-26.
71. Белаш Ф.Н., Еаучевская В.М. Обогащение Кандоган-Актюбинских фосфоритов методом флотации //Химическая промышленность. – М. 1934. - №5. – С42-45.
72. Видонов В.М. Обогащение фосфоритов Богдановского участка Актюбинского месторождения //Сборник обогащение фосфоритов, глауконита и серных руд; ГОНТИ. – М.-Л. 1939. вып. 150. – С.132-134.
- 73.Конев А.С., Команов И.П. Метод флотации фосфоритов Щигровского месторождения/ Сборник научно-исследовательских работ по теории и практики флотации; ОНТИ. –М.- Л. 1938.С.163-180.
- 74.Ульянов Н.С., Видонов В.М. Макаренко Н.В. Полупромышленные опыты флотации с предварительным обжигом Рязано-Аквилонской фосфоритной руды Егорьевского месторождения; Труды НИУИФ. –М. 1939. - №150. –С 59-73.
- 75.Белаш Ф.И. Флотация Егорьевских фосфоритов Рязанского горизонта //Минеральные удобрения и инсектофунгициды. –М. 1935. –вып. 132. –С. 17-22.
- 76.Видонов В.М. Влияние обжига на флотацию фосфоритов; Труды НИУИФ. –М. 1939. -№150. –С.46-58.
77. Стрёмовский Л.И. Влияние водорастворимых компонентов фосфоритной руды на флотацию. //Обогащение фосфоритов, глауконитов и серных руд; ГОНТИ. –М. – Л. 1934. –вып.150. –С.30-46.
- 78.Ульянов Н.С. Извлечение глауконита и фосфата из хвостов обогатительных фабрик Егорьевского и Верхне-Камского месторождений.// Обогащение фосфоритов, глауконитов и серных руд; ГОНТИ. –М. 1939. –вып.150. –С.23-30.
- 79.Ульянов Н.С. и др. Получение высококачественного концентрата из фосфоритной руды Егорьевского месторождения.//Фонды ГИГХС. – Люберцы. 1965.

80. Ульянов Н.С. Обогащение фосфоритов Егорьевского месторождения. // Фонды ГИГХС. – Люберцы. 1966.
81. Машьянова А.В., Холомянский И.Я. Кинетические исследования действия талового мыла, соды, жидкого стекла на флотацию фосфата и глауконита. //Промышленность горно-химического сырья и природных солей. –М. 1968. – вып.1.
82. Ротобыльская Л.Д. Изучение обогатимости Дарищенского участка Егорьевского месторождения желваковых фосфоритов. //Фонды ГИГХС. –Люберцы. 1975. – С.63.
83. Ладыгина Г.В. и др. Промышленные испытания магнито-флотационной технологии переработки отходов промывки фосфоритной руды Егорьевского месторождения. //Фонды ГИГХС. –Люберцы. 1976.
84. Ротобыльская Л.Д. и др. Регламент для ТЭО схем получения концентратов, пригодных для химической переработке на концентрированные сложные удобрения из фосфоритов Егорьевского месторождения. //Фонды ГИГХС. – Люберцы. 1975.
85. Лыгач В.Н. Состояние перспективы производства на Воскресенском ЗАО «ГОП» фосфоритной муки и глауконита для сельского хозяйства и химической переработки на различные виды товарной продукции. //Химическая промышленность сегодня. –М. 2004. -№8. –С. 8-17.
86. Машьянова А.В. и др. Повышение селективности магнитной сепарации фосфоритов Егорьевского месторождения методом обжига. //Химическая промышленность. –М. 1979. -№10.
87. Ротобыльская Л.Д. и др. Разработка рациональной системы оборотного водоснабжения при обогащении желваковых фосфоритов Русской платформы. //Научно-технический сборник, серия горно-химическая промышленность. –М. 1982. –вып.№1.
88. Ладыгина Г.В. и др. Исследования новой магнито-флотационной технологии обогащения отходов промывки и мытого концентрата ПГХЗ. //Труды ГИГХС. – М. 1982. –вып.№2.
89. Ротобыльская Л.Д. и др. Провести исследования по созданию новых и усовершенствованию существующих технологических процессов обогащения фосфоритов Егорьевского месторождения и выдать исходные данные для промышленного проектирования и внедрения на Подмосковном ГХ заводе. //Фонды ГИГХС. –Люберцы. 1980.
90. Красильникова Н.А. и др. Рекомендации для добычи и обогащения фосфоритов Егорьевского месторождения с получением концентратов, пригодных для кислотной переработки (исходные данные для составления ТЭО развития ПГХС). //Фонды ГИГХС. –Люберцы. 1979.
91. Лыгач В.Н. и др. Обоснования рациональных способов переработки рудных типов фосфатного сырья перспективных фосфоритов. //Промышленные минералы

- и научно-технический прогресс. (Материалы второй международной конференции). -М. 2007. –С. 130-135.
92. Бролеков Ю.Е. и др. Современное состояние и основные направления развития технологии глубокой и комплексной переработки фосфорсодержащих руд. // Горный журнал. –М. 2007. №2. –С. 30-38.
 93. Лыгач А.В. Технология получения фосфатных концентратов для химической переработки на сложные концентрированные удобрения из желваковых фосфоритов песчанистого типа (на примере Чилисайского месторождения. // Недропользование XXI век. –М. 2018. –С. 70-77.
 94. Лыгач А.В, О состоянии и перспективах использования Егорьевских желваковых фосфоритах в Воскресенском муниципальном районе московской области. // Горный информационно-аналитический бюллетень. –М. 2018. -№6. –С. 29-37.
 95. Лыгач А.В., Игнаткина В.А., Лыгач В.Н. Фосфориты центральных регионов России – важнейший потенциальный источник для производства простых и сложных минеральных удобрений. // Горный информационно-аналитический бюллетень. –М. 2018. -№2. –С. 29-37.
 96. Эйгельс М.А. Основы флотации несulfидных минералов. // Недра. –М. 1964. –С. 408.
 97. Стрёмовский Л.И. Влияние водорастворимых компонентов фосфоритной руды на флотацию. //Обогащение фосфоритов, глауконита и серных руд; ГОНТИ. –М. –Л. 1939. –вып. №150. –С. 30-46.
 98. Стрёмовский Л.И. О механизме влияния тонких шламов на флотацию. //Обогащение руд горно-химического сырья. Сборник ГИГХС. –Люберцы. 1950. -№6. –С. 21-24.
 99. Стрёмовский Л.И., Шувалова Г.А. Влияние сульфатов и десульфатизации огипсованных фосфоритов на их флотацию. // Обогащение горнохимических руд. Сборник ГИГХС. –М. 1973. Выпуск 20. –С. 68-77.
 100. Классен В.И. Влияние тонких шламов на флотацию. // Горный журнал. –М. 1950. №8.
 101. Белоглазов К.Ф. и др. Влияние щелочности пульпы на флотацию апатита. //Записки ЛГИ. –Л. 1952. -№9.
 102. Классен В.И., Розанова О.А. О влиянии тонких шламов и жидкого стекла на флотацию апатита.//Химическая промышленность. -М. 1953. - №8. – С. 18-32.
 103. Борисов В.М. О влиянии щелочей и соды на флотационные свойства несulfидных минералов. //Химическая промышленность. –М. 1955. -№4.
 104. Оленников Н.А. Флотация апатита таловым маслом. //Обогащение полезных ископаемых. –М. 1958. –вып №1. –С. 5-22.
 105. Классен В.И. Мао-Цзи-Рань. О механизме действия жидкого стекла при флотации несulfидных минералов. //Цветные металлы. –М. 1958. -№9.

106. Розанова О.А. Регулирование устойчивости пены в процессе флотации апатита. //Обогащения фосфатных руд. Труды ГИГХСа. –М. 1962. –вып. №8. –С. 55-73.
107. Розанова О.А. Флотация апатито-нефелиновых руд разрушенных зон. //Обогащения фосфатных руд. Труды ГИГХСа. –М. 1962. –вып. №8. –С. 3-28.
108. Классен В.И., Мещеряков Н.Ф. Флотация тонких шламов воздухом, выделяющимся из раствора. //Цветные металлы. –М. 1959. -№1. –С. 27-32.
109. Эйгельс М.А. Об изменении ионного состава водной части рудной пульпы регулятором флотации. //Флотация силикатов и окислов. –М. :Госгеолотехиздат, 1961.
110. Стремовский Л.И., Малинская И.С. Заменители талового масла при флотации фосфоритов. //Химическая промышленность. –М. 1966. -№1. –С. 20-24.
111. Малинская И.С. К вопросу о механизме действия реагентов при флотационном разделении доломита и фосфата. //Промышленность горно-химического сырья и природных солей. –М. 1967. –вып.№8. –С. 86-91.
112. Никифоров К.А., Скобаев И.К. О влиянии щелочных модификаторов на депрессирующее действие жидкого стекла при флотации кальцитовых минералов. //Цветная металлургия. Известия ВУЗов. –М. 1967. -№3. –С.17-21.
113. Классен В.И и др. Шламы во флотационном процессе. –М. :Недра, 1969. -160 с.
114. Стремовский Л.И., Малинская И.С. Реагенты-собиратели для флотации фосфатных руд СССР. //Геология, добыча и переработка горно-химического сырья. –М. 1971. –вып.№15. –С.60-70.
115. Машьянова А.В. и др. Сравнение флотируемости различных фракций руды Егорьевского месторождения. //Химическая промышленность. –М. 1971. -№1.
116. Голованов Г.А. Вопросы теории и практики апатит содержащих руд. –Апатиты. 1971.
117. Смирнов Ю.М. и др. Флотация фосфоритной руды в присутствии большого количества шламов. //Промышленность горно-химического сырья. НИИТЭХИМ. –М. 1972, -вып.№4. –С.48-49.
118. Глембоцкий В.А., Классен В.И. Флотация: учеб.пособие. –М. :Недра, 1973. -383 с.
119. Кнубовец Р.Г. Исследование из аморфных замещений в апатитах методом инфракрасной спектроскопии и ядерного магнитного резонанса : дис. ... канд. физ.-мат. наук. –М. 1970. –С.186.
120. Машьянова А.В., Холомянский И.А. Влияние ионного состава пульпы на флотацию фосфата. // Обогащение горнохимических руд. Труды ГИГХСа. –М. 1973. вып. №20. –С. 3-11.
121. Алейников Н.Н. Селективная флотация апатита карбоновыми кислотами. // Освоение минеральных богатств Кольского полуострова. –Мурманск. 1974. –С. 176-190.

122. Бойко Н.Н. Исследование некоторых закономерностей селективной флотации бедных желваковых фосфориов Егорьевского месторождения: дис. ... канд. тех наук. –М. 1974.
123. Борисов В.М. Предпосылки к обогащению труднообогатимых руд месторождений Каратау. // Химическая промышленность. –М. 1956. - №1. –С. 27-30.
124. Кузнецова Г.Г. и др. Повышение эффективности жидкого стекла при флотации апатитов. // Промышленность горно-химического сырья. НИИТЭХИМ. –М. 1975. - вып.№ 5. –С. 34-35.
125. Голованов Г.К. Флотация апатитсодержащих руд. : учеб. пособие. –М. :Химия, 1976. – 215с.
126. Чантурия В.А., Шафеев Р.Ш. Химия поверхностных явлений при флотации : учеб. пособие –М.: Недра, 1977. – 199с.
127. Ротобыльская Л.Д. и др. Совершенствование реагентных режимов флотации фосфорсодержащих руд. // Вопросы теории обогащения горно-химических руд. Труды ГИГХСа. –М. 1977. - вып. №37. –С. 54-63.
128. Барский Л.А. и др. Селективная флотация кальций содержащих минералов : учеб. пособие. –М. :Недра, 1979. –232 с.
129. Ротобыльская Л.Д. и др. Механизм действия реагентов при селективной флотации фосфорсодержащих руд. // Обогащение фосфатных руд. –М.: Недра, 1979. – 7-14 с.
130. Рябой В.Н. и др. Влияние особенностей, строения и состава жирнокислотных реагентов на взаимодействие минералов. // Интенсификация процессов обогащения минерального сырья. –М. : Наука, 1981. – 104-109 с.
131. Назаров Ю.П., Тихонов О.Н. Механизм действия натриевых мыл олеиновой и сульфатированной олеиновой кислот при флотации фосфатных, карбонатных и силикатных минералов. // Обогащение руд. –Л. 1983. –С. 3-8.
132. Стримовский Л.И. и др. Применение новых азотсодержащих собирателей при флотации различных типов фосфатных руд. // Флотационные реагенты. –М. : Наука, 1986. – 155-158с.
133. Ротобыльская Л.Д. и др. Основные направления создания оптимальных реагентных режимов селективной флотации горнохимических руд. // Флотационные реагенты. –М. : Наука, 1986. – 141-146 с.
134. Арсеньев В.А. Комплексное действие флотационных реагентов. : учеб. пособие. –М.:Недра, 1992. – 160 с.
135. Игнаткина В.А. Повышение эффективности жирнокислотных собирателей при флотации шеелитовых руд на основе сочетания соединений ионогенных и неионогенных типов: дис. ... к.т.н. –М. 1993. –С. 203.
136. Авдохин В.Н., Морозов В.В. Физико-химические основы оптимизации в процессах флотационного разделения минеральных компонентов. // Обогащение руд. – Сборник научных трудов. Ир ТУ. –Иркутск. 2000. –С. 39-46.

137. Абрамов А.А. Переработка обогащения и комплексное использование твердых полезных ископаемых. Технология обогащения полезных ископаемых. : учебное пособие. –М.: МГГУ, 2004. -510с.
138. Игнаткина В.А., Бочаров В.А. Основные принципы выбора селективных собирателей при флотации минералов с близкими флотационными свойствами. // Горный информационно-аналитический бюллетень. –М. 2006. -№12. –С. 334-340.
139. Авдохин В.М. Проблемы переработки тонких частиц. // Горный информационно-аналитический бюллетень. –М. 2011. -№1. –С. 567-579.
140. Бармин И.С. и др. Повышение эффективности флотации апатита с применением оксиэтилированных моноалкилфенолов. // Горный информационно-аналитический бюллетень. –М. 2011. -№4. –С. 112-118.
141. Абрамов А.А. Собрание сочинений. Том 7, Флотация. Реагенты-собиратели.: учеб. пособие. –М.: Горная книга, 2012. -656с.
142. Чантурия В.А., Кондратьев С.А. Закономерности флотации несulfидных минералов oleиновой кислотой.//Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. –М. 2014. -№1. –С 162-170.
143. Авдохин В.М. Моделирование и управление флотацией сульфидов. Комплексные исследования физических свойств горных пород и процессов. :учеб. пособие. –М. :МГИ, 1987. -395 с.
144. Авдохин В.М. Основы обогащения полезных ископаемых. Том 2. Технология обогащения полезных ископаемых. : учеб. пособие. –М. :Горная книга, 2008. -309 с.
145. Абрамов А.А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых. Том 1. Обогачительные процессы и аппараты. : учеб. пособие. –М. :МГГУ, 2003. – 407 с.
146. Андреев А.А. и др. Дробление, Измельчение и грохочение полезных ископаемых. : учеб. пособие. –М. : Недра, 1980. – 14-15с.
147. Козин В.З., Тихонов О.Н. Опробование, контроль и автоматизация обогачительных процессов. : учеб. пособие. –М. : Недра, 1990. -340 с.
148. Справочник по обогащению руд в четырех книгах. –М. : Недра, 1984.
149. Абрамов А.А. Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых. Том 2. Технология обогащения полезных ископаемых. : учеб. пособие. –М. : МГГУ, 2004. -510 с.
150. Справочник. Технологическая оценка минерального сырья в четырех книгах. –М. :Недра, 1990-1991.
151. Поливанская В.В. Повышение эффективности флотации апатит содержащих руд на основе регулирования агрегативной устойчивости тонких классов минералов : дис. ... канд. тех. наук. –М. 2016.
152. Иванова В.А. Влияние солей жесткости на технологические показатели флотации апатита.//Горный журнал. –М. 2002. -№11-12. –С. 62-64.

153. Эйгелис М.А. О влиянии компонентов минеральных солей на флотацию отдельных минералов. //Горно-обогатительный журнал. –М. 1937. -№12. –С 24-27.
154. Глимбоцкий В.А. Флотационные свойства кварца. //Горный журнал. –М. 1946. -№4. –С 21-24.
155. Демьянова Е.А. Активация кварца катионами металлов при флотации олеиновой кислотой. : учеб.пособие. Исследование минерального сырья. –М. : Госгеотехиздат, 1953. -188-194 с.
156. Делицина Г.Б., Коваленко В.И. Флотационные особенности кварца, связанные с активацией его поверхности. //Сборник трудов Криворожского горного института. –М. 1961. –вып. №10. –С 343-348.
157. Никольская Н.И., Скобеев И.К. Влияние солей многовалентных катионов на флотирруемость некоторых силикатных минералов.//Труды Иркутского политехнического института. 1967. –вып.№33. –С 135-140.
158. Сорокин М.М. Пути снижения вредного действия ионов SiO_3^{-2} , содержащихся в промышленной воде на результаты флотации. // Интенсификация флотационного процесса. –М. :Наука, 1964. –С 22-26.
159. Казакова В.И. и др. О коагуляции SiO_2 из водных растворов селюката калия электролита. // Коллоидный журнал. –М. 1967. –т. 26, вып. 4. –С 497-502.
160. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. : учеб. пособие. –М. : Химия, 1976. –450 с.
161. Молчанов В.Н. Физические и химические свойства тонкодисперсных минералов. 6 учеб. пособие. –М. : Недра, 1981. -160 с.
162. Фролов Л.Д. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. : учеб. пособие. –М. : Химия, 1982. – 272-405 с.
163. Борисов В.М. Влияние электро-кинетических свойств поверхности минералов на их флотирруемость. //Труды ДАН СССР. 1954. –том ХС1Х №3. –С. 427-430.
164. Борисов В.М., Голгер Ю.Я., Ротобыльская Л.Д. О связи между потенциалом и зарядом поверхности с ее флотационными свойствами. // Журнал Химическая промышленность. –М. 1963. -№10. –С 42-44.
165. Shariati, S.; Ramadi, A.; Salsani, A. Beneficiation of low-grade phosphate deposits by a combination of calcinations and shaking tables: Southwest Iran. *Minerals* 2015, 5, 367-379. [CrossRef]
166. Mohammadkhani, M.; Noaparast, M.; Shafaei, S.Z.; Amini, A. ; Amini, E.; Abdollahi, H. Double reverse flotation of a very low grade sedimentary phosphate, rich in carbonate and silicate. *Int. J. Miner. Process.* 2011, 100, 157-165. [CrossRef]
167. Abouzeid, A.Z.M. Physical and thermal treatment of phosphate ore-An overview. *Int. J. Miner. Process.* 2008, 85, 59-84. [CrossRef]

168. Wei, Y.; Wang, S.; Li, X.; Sandenbergh, R. Improvement of phosphate ore flotation performance through sized flotation. In Proceedings of the International Mineral Processing Congress (IMPC), Brisbane, Australia, 6-10 September 2010
169. Abouzeid, A.Z.M.; Negm, A.T.; Elgillani, D.A. Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: Effect of ore characteristics. *Int. J. Miner. Process.* 2009, 90, 81-89. [CrossRef]
170. Boulos, T.R.; Yehia, A.; Ibrahim, S.S.; Yassin, K.E. A modification in the flotation process of a calcareous-siliceous phosphorite that might improve the process economics. *Miner. Eng.* 2014, 69, 97-101. [CrossRef]
171. Tan, M.; Wei, M. Progress in beneficiation of phosphorite ores. *Min. Metall.* 2010, 4, 1-6. (In Chinese)
172. Liu, N.F. Analysis and proposal about rational utilization of middle-low grade phosphate rock in Hubei province. *Int. Miner. Process.* 2005, 11, 1-4. (In Chinese)
173. Zafar, Z.I.; Anwar, M.M.; Pritchard, D.W. A new route for the beneficiation of low grade calcareous phosphate rocks. *Resour. Res.* 1996, 44, 133-142. [CrossRef]
174. Zhou, F.; Wang, L.; Xu, Z.; Liu, Q.; Chi, R. Reactive oily bubble technology for flotation of apatite, dolomite and quartz. *Int. J. Miner. Process.* 2015, 134, 74-81. [CrossRef]
175. Yu, J.; Ge, Y.Y.; Guo, X.L.; Guo, W.B. The depression effect and mechanism of NSFC on dolomite in the flotation of phosphate ore. *Sep. Purif. Technol.* 2016, 161, 88-95. [CrossRef]
176. Al-Thyabat, S. Empirical evaluation of the role of sodium silicate on the separation of silica from Jordanian siliceous phosphate. *Sep. Purif. Technol.* 2009, 67, 289-294. [CrossRef]
177. Wei, X.S.; Huang, Q.S.; Li, Y.X. Study on dense media separation and its application in Huaguoshu phosphorite deposit. *Geol. Chem. Miner.* 2010, 3, 186-188. (In Chinese)
178. Luo, H.H.; Liu, L.K.; Zhu, D.P.; Qu, D.J.; Miao, H.J.; Hu, Z.; Zhang, Z.L. Recovery of fine-grain and low-grade cellophane from gravity tailings of Yichang phosphate by flotation. *Multipurp. Util. Miner. Resour.* 2016, 3, 67-70. (In Chinese)
179. Luo, H.H.; Shu, C.; Zhu, D.P.; Qu, D.J.; Miao, H.J.; Hu, Z.; Zhang, Z.L. Recovery of Yichang phosphate by heavy fluid-separation and flotation combined process. *Ind. Miner. Process.* 2016, 7, 6-8. (In Chinese)
180. Wu, C.B.; Duan, X.X. Studies on processing phosphorus ores in China. *Yunnan Metall.* 2000, 163, 19-22. (In Chinese)
181. Liu, X.; Zhang, Y.M.; Liu, T.; Chen, T.J.; Sun, K. Beneficiation of a sedimentary phosphate ore by a combination of spiral gravity and direct-reverse flotation. *Minerals* 2016, 6, 38. [CrossRef]

182. Sun, K.; Liu, T.; Zhang, Y.M.; Liu, X.; Wang, B.; Xu, C.B. Application and mechanism of anionic collector sodium dodecyl sulfate (SDS) in phosphate beneficiation. *Minerals* 2017, 7, 29. [CrossRef]
183. Quitat G. Abbau Aufbereitung der Phosphate-lagerstätten in Florida und im Senegal *Leitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwesen*. Bd. 13, #3, 1960
184. Tetsut Roger Joseph, Desnoes Andre. Flotation von Kalkphosphaten in Taiba /Senegal/ «Freiberger Forschungs» M 255, 1962
185. Ginoccio A. De nouvelles mines africaines et des phosphates plus concentrés grâce aux techniques modernes. *Cephos*, 1962
186. Ginoccio A. Préparation des minerais de phosphate de calcium. *Cephos*, 1962
187. McConnell D. Apatite, its crystal chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurrences. *Wien-New York*, 1973, 111 p
188. McClellan G., Lehr J. Crystal chemical investigation of natural apatites/ *Amer. Miner.*, 1969, 54, N 9-10, p. 1374-1391.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

**Результаты флотации фосфата из первичных концентратов (мытых
фосконцентратов, кл. +0,5 мм), полученных из фосфоритов Егорьевского
месторождения с применением собирательной смеси многофункционального
действия (открытый цикл)
(пробы №1-ЕФ, №2-ЕФ и №3-ЕФ)**

№№ опы тов	Реагенты, г/т				Продукты флотации	Выход, %	P ₂ O ₅		Fe ₂ O ₃	
	Ж.К	МСТМ	ФФ-2	NaOH			Массо вая доля, %	Извле чение, %	Массо вая доля, %	Извле чение, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Проба 1-ЕФ										
1Ф	400 в т.ч	1400 в т.ч.	350 в т.ч.	30	Черновой к-т	59,31	27,45	64,95	3,94	43,12
					Пенн. пр. контр	10,4	26,7	10,8	4,0	7,68
			Осн.ф. 300		Камер. пр. контр	30,55	19,9	24,25	8,18	46,08
	Осн.ф. 300	Осн.ф. 1200			Пенн.пр. 1 перечистки	29,40	27,66	32,44	2,86	15,52
					Камер. пр.1 перечистк	29,91	27,25	32,51	5,0	27,61
			Контр.ф. 50		Пенн.пр.2 перечистки	7,06	28,2	7,94	2,9	3,48
	Контр. ф. 100	Контр.. ф. 200			Камер.пр.2 перечистк	22,34	27,5	24,5	2,85	11,76
					Исх. продукт	100	25,04	100	5,42	100
					Черн. к-т + пен. прод. контр.	69,45	27,34	75,75	3,95	50,64
2Ф	400 в т.ч	1350 в т.ч.	350 в т.ч.	30 +50 окр	Черновой к-т	70,12	26,97	76,05	4,93	53,43
					Пенн. пр. контр	6,57	25,0	6,61	5,4	5,48
			Осн.ф. 300		Камер. пр. контр	23,3	18,5	17,34	11,4	41,08
	Осн.ф. 300	Осн.ф. 1300			Пенн.пр. 1 перечистки	44,01	27,52	48,73	4,0	27,21
					Камер. пр.1 перечистк	26,12	26,0	27,32	6,5	26,24
			Контр.ф. 50		Пенн.пр.2 перечистки	23,48	28,0	26,64	3,35	12,16
	Контр. ф. 100	Контр.. ф. 50			Камер.пр.2 перечистк	20,53	26,75	22,09	4,75	15,07
					Исх. продукт	100	24,85	100	6,47	100
					Черн. к-т + пен. прод. контр.	76,24	26,78	82,66	4,92	58,95
3Ф	475 в т.ч	1350 в т.ч.	350 в т.ч.	30 +50 окр	Черновой к-т	70,07	28,2	80,46	3,70	46,52
					Пенн. пр. контр	6,17	26,5	6,6	5,95	6,59
			Осн.ф. 300		Камер. пр. контр	23,76	13,38	13,38	10,95	46,86
	Осн.ф. 400	Осн.ф. 1300			Пенн.пр. 1 перечистки	42,28	28,74	49,48	2,84	21,57
					Камер. пр.1 перечистк	27,73	27,38	30,98	5,0	24,94
			Контр.ф. 50		Пенн.пр.2 перечистки	27,19	28,9	32,0	2,2	10,4
	Контр. ф. 175	Контр.. ф. 50			Камер.пр.2 перечистк	45,06	28,45	17,48	4,0	10,83
					Исх. продукт	100	24,56	100	5,57	100
					Черн. к-т + пен. прод. контр.	76,24	28,04	87,06	3,88	53,11
4Ф	500 в т.ч	1350 в т.ч.	300 в т.ч.	30 +50 окр	Черновой к-т	75,81	28,3	88,37	4,18	57,10
					Пенн. пр. контр	5,24	24,0	5,18	5,29	4,99
			Осн.ф. 250		Камер. пр. контр	18,95	8,27	6,45	12,86	43,91
	Осн.ф. 400	Осн.ф. 1300			Пенн.пр. 1 перечистки	45,42	28,5	53,32	3,30	27,34
					Камер. пр.1 перечистк	30,39	28,07	29,8	5,5	30,12
	Контр. ф. 75		Контр.ф. 50		Пенн.пр.2 перечистки	31,39	28,9	37,37	2,55	14,43
	1 переч. 25	Контр.. ф. 50			Камер.пр.2 перечистк	14,03	27,61	15,95	5,0	12,64
					Исх. продукт	100	27,28	100	5,55	100
					Черн. к-т + пен. прод. контр.	81,05	28,0	93,47	3,34	56,09
Проба 2-ЕФ										
5Ф					Черновой к-т	54,25	27,6	66,1	4,64	42,62
	400 в т.ч	1300 в т.ч.	350 в т.ч.	30	Пенн. пр. контр	5,38	26,1	6,2	3,9	3,56
					Камер. пр. контр	40,17	15,62	27,1	7,91	53,82
	Осн.ф.		Осн.ф. 300		Пенн.пр. 1 перечистки	24,51	27,91	30,23	3,59	14,29

	350 Контр.ф. 50	Осн.ф. 1250 Контр..ф . 50	Контр.ф. 50		Камер. пр.1 перечистк Пенн.пр.2 перечистки Камер.пр.2 перечистк Исх. продукт Черн. к-т + пен. прод. контр	29,71 8,65 15,86 100 59,63	27,35 28,3 27,71 22,65 27,66	35,9 10,8 19,4 100 72,8	5,5 3,2 3,9 5,9 4,57	27,73 4,7 10,49 100 46,18
6Ф	430 в т.ч Осн.ф. 380 Контр. ф. 50	1300 в т.ч. Осн.ф. 1250 Контр.. ф. 50	350 в т.ч. Осн.ф. 300 Контр.ф. 50	30	Черновой к-т Пенн. пр. контр Камер. пр. контр Пенн.пр. 1 перечистки Камер. пр.1 перечистк Пенн.пр.2 перечистки Камер.пр.2 перечистк Исх. продукт Черн. к-т + пен. прод. контр.	66,69 4,04 29,27 41,3 25,39 21,4 19,9 100 70,73	27,62 24,2 11,33 27,96 27,06 28,15 27,76 22,71 27,72	81,1 4,3 14,6 50,85 30,25 26,53 24,32 100 85,7	3,73 4,1 12,14 2,88 5,1 2,8 2,95 6,2 3,45	40,03 2,68 57,29 19,14 20,89 9,67 9,47 100 42,71
7Ф	450 в т.ч Осн.ф. 400 Контр. ф. 50	1350 в т.ч. Осн.ф. 1300 Контр.. ф. 50	350 в т.ч. Осн.ф. 300 Контр.ф. 50	30	Черновой к-т Пенн. пр. контр Камер. пр. контр Пенн.пр. 1 перечистки Камер. пр.1 перечистк Пенн.пр.2 перечистки Камер.пр.2 перечистк Исх. продукт Черн. к-т + пен. прод. контр.	64,3 2,8 32,9 40,3 24,0 25,8 14,5 100 67,1	28,05 23,3 11,92 23,33 27,58 28,51 28,01 22,61 27,86	79,77 2,89 17,34 50,5 29,2732, 54 17,96 100 82,66	3,1 5,1 12,05 2,85 3,52 2,84 2,92 6,1 3,1	32,68 2,34 67,98 18,83 13,85 11,89 6,94 100 35,02
8Ф	450 в т.ч Осн.ф. 400 Контр. ф. 50	1350 в т.ч. Осн.ф. 1300 Контр.. ф. 50	375 в т.ч. Осн.ф. 300 Контр.ф. 75	30	Черновой к-т Пенн. пр. контр Камер. пр. контр Пенн.пр. 1 перечистки Камер. пр.1 перечистк Пенн.пр.2 перечистки Камер.пр.2 перечистк Исх. продукт Черн. к-т + пен. прод. контр.	62,43 3,57 34,0 35,02 23,41 27,7 11,32 100 66,0	28,2 24,63 11,94 28,39 27,79 28,63 27,78 22,54 28,01	78,1 3,9 18,0 49,14 28,96 35,1 13,55 100 82,0	2,96 4,8 10,97 2,84 4,73 2,8 2,91 6,05 3,12	30,55 2,84 61,61 12,22 18,28 12,82 5,45 100 33,95
Проба 3-ЕФ										
9Ф	400 в т.ч Осн.ф. 350 Контр. ф. 50	1300 в т.ч. Осн.ф. 1250 Контр.. ф. 50	300 в т.ч. Осн.ф. 250 Контр.ф. 50	30	Черновой к-т Пенн. пр. контр Камер. пр. контр Пенн.пр. 1 перечистки Камер. пр.1 перечистк Пенн.пр.2 перечистки Камер.пр.2 перечистк Исх. продукт Черн. к-т + пен. прод. контр	52,10 1,67 46,23 32,8 19,3 23,51 9,23 100 53,67	27,3 27,1 10,77 27,7 26,64 27,9 27,14 19,7 27,35	72,2 2,3 25,5 46,1 26,1 33,2 12,8 100 74,5	4,2 1,67 10,41 3,5 5,39 3,2 4,15 6,72 4,2	32,56 4,3 71,61 17,08 15,48 11,2 5,87 100 33,62
10Ф	425 в т.ч Осн.ф. 375 Контр. ф. 50	1320 в т.ч. Осн.ф. 1270 Контр.. ф. 50	300 в т.ч. Осн.ф. 250 Контр.ф. 50	30	Черновой к-т Пенн. пр. контр Камер. пр. контр Пенн.пр. 1 перечистки Камер. пр.1 перечистк Пенн.пр.2 перечистки Камер.пр.2 перечистк Исх. продукт Черн. к-т + пен. прод. контр.	52,11 2,28 45,61 40,42 11,69 31,16 9,35 100 54,4	24,25 26,91 10,33 27,51 26,36 28,1 25,56 19,75 27,22	71,9 3,1 25,0 56,3 15,6 44,2 12,1 100 75,0	3,78 3,95 41,3 3,38 5,16 3,08 4,34 6,69 3,78	29,44 1,31 77,07 20,42 9,02 14,35 6,07 100 30,75
11Ф	425 в т.ч Осн.ф. 375 Контр. ф. 50	1350 в т.ч. Осн.ф. 1300 Контр. ф. 50	375 в т.ч. Осн.ф. 325 Контр.ф. 50	30 +50 окр	Черновой к-т Пенн. пр. контр Камер. пр. контр Пенн.пр. 1 перечистки Камер. пр.1 перечистк Пенн.пр.2 перечистки Камер.пр.2 перечистк Исх. продукт Черн. к-т + пен. прод. контр.	55,4 3,28 41,31 46,54 8,86 26,40 20,14 100 56,46	28,1 27,6 9,71 28,3 27,18 28,5 27,92 19,65 28,1	77,8 2,9 19,3 64,3 13,5 42,6 21,7 100 80,73	3,51 4,4 11,1 3,05 5,61 2,81 3,64 6,61 3,56	28,89 2,04 73,16 20,6 8,29 12,49 8,41 100 30,93
	425 в	1350 в	375 в т.ч.	30 +50	Черновой к-т	55,4	28,2	79,3	3,83	31,62

12Ф	т.ч	т.ч.	Осн.ф.	окр	Пенн. пр. контр	3,28	26,9	4,5	4,51	2,21
	Осн.ф.	Осн.ф.	325		Камер. пр. контр	41,31	7,79	16,2	11,08	68,25
	375	1300	Контр.ф.		Пенн.пр. 1 перечистики	46,54	28,4	67,1	3,31	22,96
	Контр.	Контр..	50		Камер. пр.1 перечистк	8,86	27,12	12,2	5,61	8,66
	ф. 50	ф. 50			Пенн.пр.2 перечистики	16,4	28,65	38,4	2,92	11,46
					Камер.пр.2 перечистк	20,14	28,05	28,7	3,82	11,46
					Исх. продукт	100	19,7	100	6,71	100
					Черн. к-т + пен.	58,69	28,13	83,8	3,87	33,62
					прод. контр.					

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  COMPANY LIMITED
ЛЕННИИГИПРОХИМ **LENIIIGIPROKHEM**

Россия, 199099, Санкт-Петербург, ул. Калинина 13

13, Kalinina str., 190099, St. Petersburg, Russia

Tel./fax: +7 (921)097-15-79

Tel./fax: +7 (921)097-15-79

Исх. от 23.04.2019

Профессору кафедры обогащения
Московского горного института
(МГИ НИТУ МИСиС)
Лыгач В. Н.

Уважаемый Виктор Никифорович.

Специалисты ООО «ЛЕННИИГИПРОХИМ» рассмотрели ваше обращение на исследование получения экстракционной фосфорной кислоты из флотоконцентрата Егорьевского месторождения фосфоритов.

Результат исследования представлен в «Заключение на флотоконцентрат Егорьевского месторождения, полученного от кафедры обогащения полезных ископаемых МГИ НИТУ МИСиС для технологического опробования» на 4х листах.

Генеральный директор
ООО «ЛЕНГИПРОХИМ»



М.П. Арлиевский

**Заключение на флотоконцентрат Егорьевского месторождения,
полученного от кафедры обогащения полезных ископаемых МГИ НИТУ
МИСиС для технологического опробования**

Егорьевское месторождение, расположенное в Московской области, является одним из крупнейших в стране по запасам фосфоритов. Разрабатывается открытым способом. Общие запасы фосфоритов (в пересчёте на P_2O_5) составляют 30,6 млн. т. При обогащении желваковых фосфоритов получают мытый концентрат, содержащий от 19 до 24% P_2O_5 , который после сухого измельчения является готовым продуктом – кондиционной фосфоритной муки марки «С» по ГОСТ 5716-74.

Для повышения качества мытого концентрата необходимы современные методы флотационного обогащения. Цель научно-исследовательской работы заключалась в разработке технологии глубокого обогащения желваковых фосфоритов Егорьевского месторождения и определении возможности использования полученного фосконцентрата для получения экстракционной фосфорной кислоты.

В ходе обогащения первичного мытого концентрата по разработанной технологии флотации получен готовый продукт – флотоконцентрат – следующего состава (%): P_2O_5 – 28,2; CaO – 39,3; SO_3 – 1,36; F – 2,93; CO_2 – 5,82; Fe_2O_3 общ – 2,98; SiO_2 – 13,1; Al_2O_3 – 2,42; Na_2O – 0,93; MgO – 0,62; K_2O – 0,62; TiO_2 – 0,17; MnO – 0,11; потери при прокаливании – 3,35; влага гигроскопическая – 4,3.

Проведены лабораторные исследования по получению экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) с использованием данного флотоконцентрата.



Наиболее распространен в промышленности дигидратный метод получения ЭФК. Этим способом получают кислоту с концентрацией 20-27 % P_2O_5 (в зависимости от состава фосфатного сырья).

Исследования по получению ЭФК проводились на лабораторной установке периодического действия. Процесс состоял из следующих стадий: разложение фосфата серной кислотой, фильтрация продукционной пульпы с получением экстракционной кислоты и отмывка осадка фосфогипса от фосфорной кислоты. Процесс экстракции осуществлялся в дигидратном и полугидратном режимах с расчетом расходных коэффициентов по сырью (фосфата и серной кислоты) на получение фосфорной кислоты с содержанием 25 – 30 % P_2O_5 . В процессе получения ЭФК определялись состав фосфорной кислоты и фосфогипса, рассчитывались коэффициенты, характеризующие процесс экстракции.

В таблице 1 представлены результаты лабораторных исследований процесса экстракции.

В процессе экстракции получена высокая степень разложения фосфатного сырья (~ 99 %). Технологический выход P_2O_5 , т.е. степень перехода P_2O_5 из сырья в фосфорную кислоту, составляет 92 - 95 %, что соответствует показателю для фосфоритов.

Таблица 1 - Показатели процесса получения ЭФК

№ опыта	Параметры		Ж:Т	P_2O_5 в пульпе, %	ЭФК, %, P_2O_5	K_p , %	$K_{вых}$, %	$K_{изв}$, %
	Норма H_2SO_4 , кг/кг P_2O_5	t, °C						
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	3,43	72	1,46:1	17,9	24,6	99,19	95,21	96,57
2	2,90	87	1.36:1	19,1	26,7	98,52	92,49	99,8
3*	2,57	85	1:1	17,8	31,0	99,30	95,32	96,72

*- полугидратный режим.

Процесс фильтрации фосфорнокислотной пульпы, вне зависимость от ее густоты (Ж:Т), проходил на лабораторном нутч-филт্রে практически без

осложнений. Высокие показатели коэффициента отмывки фосфогипса (97-99%) говорят о том, что процесс кристаллизации сульфата кальция проходил в оптимальных условиях и был стабильным.

Проведенные исследования показали высокую степень сернокислотного разложения фосконцентрата, полученного из сырья Егорьевского месторождения по новой технологии флотации.

Технологический выход продукции в т на 1 т P_2O_5 фосконцентрата представлен в таблице 2.

Таблица 2 - Выходы на 1 т P_2O_5 фосконцентрата

№ Опыта	Выход ЭФК, т P_2O_5	Выход сухого фосфогипса
1	2	3
1	1,8	4,99
2	2,14	6,72
3	0,63	4,13

Расходные коэффициенты рассчитаны для процесса получения ЭФК концентрацией 25 % P_2O_5 . Коэффициент выхода P_2O_5 – 96,5 %.

Предварительные расходные коэффициенты на 1т P_2O_5 в готовом продукте (ЭФК):

- расход фосфатного сырья в натуре, т. - 4,17;
- расход серной кислоты (мнг), т. – 3,22.
- выход фосфогипса, - 5,1.

Выводы:

Технологические параметры сернокислотной экстракции, полученные в лабораторных условиях, подтвердили возможность производства экстракционной фосфорной кислоты на типовой промышленной линии. Предпочтительнее дигидратный способ, т.к. он более стабилен, легче управляется, требует более низкой температуры экстракции.

Полученная фосфорная кислота является сырьем для производства на ее основе фосфорных и азотно-фосфорных удобрений.

Разработанная технология флотационного обогащения фосфоритов Егорьевского месторождения позволяет получить продукт с высокими технологическими качествами.

Научная и научно-практическая значимость работы заключается в развитии прикладных основ создания новых и совершенствовании традиционных технологий получения фосфорсодержащих соединений.

Генеральный директор
ООО «ЛЕНГИПРОХИМ»



М.П. Арлиевский