

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»

Автореферат
диссертации 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

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.

Экспериментальные исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 17-05-00241\17.

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% P_2O_5 , при его извлечении ~80% от флотации) пригодного для химической переработки на концентрированные водорастворимые фосфорсодержащие удобрения;

8 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.

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 гидрофобизацию, флокуляцию и флотацию.

2 Установлен эффект пептизации шламовых частиц глауконита при использовании реагента «Фосфол-12Т» за счет роста величины электрокинетического до -40 мВ. Установленные эффекты позволяют повысить контрастность флотационных свойств фосфата и породных минералов, содержащихся в тонковкрапленных желваковых фосфоритах.

3 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 многофункционального реагента «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 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 селективной флотации фосфата из тонкоизмельченной мытой 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, титриметрический и ICP методы. Для полуколичественной оценки элементарного 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 ИК спектроскопия МНПВО выполнены на «Specord M-80» с программой «Soft Spectra» для идентификации поверхностных соединений. Измерение ЭКП поверхности минералов выполнены на приборе «Malvern Zetasizer Nano».

При технологических исследованиях использовались методы ситового анализа классификации, флотации, седиментации, сгущения (осаждения). Методы ситового седиментационного анализов применялись для изучения гранулометрического состава. 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 труднообогатимости мытых желваков.

2 Параметры режима измельчения проб мытых желваков, обеспечивающие наиболее полное раскрытие сростков.

3 Установленные зависимости и закономерности флотационных и седиментационных исследований мономинеральных фракций фосфорита, глауконита, кварца, кварца и кальцита.

4 Установленный механизм действия многофункционального реагента «Фосфол-12Т», обеспечивающий контрастность флотации фосфорита от глауконита и других породных минералов.

5 Разработанную на основе технологических исследований рациональную технологию флотационного обогащения мытой фракции фосфоритовой руды Егорьевского месторождения с получением кондиционного фосфоритового и глауконитового концентратов.

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 научном симпозиуме «Неделя горняка» (МГГУ, ГИ НИТУ «МИСиС» 2014-2019 г.), Международной научно-практической конференции в НИУИФе (2015 г.), на Конгрессе стран СНГ (2017, 2019 г.г.), на Международном совещании «Плаксинские чтения» (2017, 2018 г.г.) и на научных семинарах кафедре «Обогащения полезных ископаемых» ГИ НИТУ «МИСиС» (2018-2019 г.).

Реализация исследований

Разработанные технологические схемы и реагентный режим флотационного обогащения желваковых фосфоритов глауконитового и песчанистого типов, обеспечивающие получение фосконцентратов, пригодных для химической переработки, рекомендованы для промышленного их освоения, что позволит на первом этапе вовлечь в производство фосфориты Егорьевского месторождения.

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 8 печатных работах, из которых 4 в научных журналах, входящих в Перечень ВАК РФ по научной специальности 25.00.13 - Обогащение полезных ископаемых, включая 3 - Scopus; подготовлено ноу-хау.

Личный вклад автора состоит в анализе и обобщении научной и патентной информации по теме диссертации, в подготовке и проведении исследований: по изучению вещественного состава, рудоподготовки, флотации, седиментации шламов; в анализе результатов измерений ЭКП поверхности минералов и ИК спектроскопии; в формулировании механизма действия многофункционального реагента ФОСФОЛ 12 Т с поверхностью разделяемых минералов; в обработке и анализе результатов флотационных лабораторных и технологических исследований, написании научных статей и диссертации.

Основное содержание работы

Введение. Обоснована актуальность темы диссертационной работы. Сформулированы цели и задачи исследований, их основные направления, научная новизна и практическая значимость работы. Изложены основные положения, выносимые на защиту.

В главе 1 приведен литературный обзор открытых научных информационных источников по теме диссертации. Рассмотрены состояния фосфатно-сырьевой базы России, основные проблемы и тенденции ее развития, а также необходимость в связи с этим создания высокоэффективных технологий по переработке на минеральные удобрения различного по качеству фосфорсодержащего сырья. Показана, что промышленность по производству минеральных удобрений должна базироваться не только на богатых фосфором апатитовых рудах Кольского полуострова, но и на бедном фосфоритовом сырье и в первую очередь на желваковых фосфорсодержащих рудах центральных регионах нашей страны, общие запасы которых превышают один миллиард тонн.

Решение этой проблемы может только при наличии технологии глубокого обогащения таких руд, обеспечивающей получение из них фосфоритового концентрата, пригодного для химической переработки на фосфорную кислоту и водорастворимые фосфорсодержащие

удобрения. В литературном обзоре сформулированы основные направления по решению проблемы глубокого обогащения желваковых руд. Приведены характеристики и известные комбинированные технологические схемы глубокого обогащения таких руд Егорьевского, Верхнекамского, Полпинского и Чилисайского месторождений. В основе этих схем положены промывка и классификация исходной руды с получением первичного мытого фосфатного концентрата, его сушка, дробление и измельчение, доизвлечение из тонкоизмельченной фосмуки фосфата с применением обжига, магнитной сепарации, флотации и их различных сочетаний. Эти схемы обеспечивали получение из желваковых руд, содержащих от 9 до 13% P_2O_5 , фосфоритного концентрата с массовой долей более 26% P_2O_5 , т.е. пригодного для производства из них водорастворимых минеральных удобрений. Однако из-за их сложности, повышенных потерь P_2O_5 высокой себестоимости высококачественного концентрата, а также и целого ряда других объективных причин эти технологии промышленного применения не нашли.

Проблема разработки научно-обоснованной технологии переработки тонковкрапленных, бедных желваковых руд с получением фосфатного концентрата пригодного для химической переработки остается актуальной.

В главе 2 приведены:

- во-первых, характеристика методик, методов и оборудования, используемых для изучения вещественного состава фосфоритных руд и продуктов их обогащения, для изучения закономерностей взаимодействия различных флотационных реагентов с поверхностью фосфата, глауконита и кварца, а также процессов рудоподготовке и флотации фосфата из проб мытой фракции фосфоритной руды и ее хвостов промывки;

- во-вторых, порядок отбора, разделки и подготовки трех различных по содержанию полезных (P_2O_5) и вредных (Fe_2O_3) компонентов проб мытой фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения для минералого-технологических исследований;

- в-третьих, результаты исследований по определению оптимальных параметров измельчения проб первичного мытого концентрата, обеспечивающих максимально возможное раскрытие сростков фосфата и минимального количества тонких шламов.

Результаты гранулометрического и химического анализов измельченных проб до крупности -0,15 мм (70% класса -0,074 мм) показали, что при таком помоле содержание сростков фосфата не превышает 12%, а количество материала менее 40 мкм находится на уровне 43-46%. В связи с этим, флотацию фосфата изучаемых проб было принято производить именно при такой крупности помола.

В главе 3 приведены результаты изучения вещественного состава трех проб мытой фракции фосфоритовой руды Егорьевского месторождения.

Фосфоритные руды желвакового типа имеют сложный минеральный состав. Как правило, они сложены, в основном, зернами фосфата, глауконита и кварца. В подчиненном количестве в них содержится гидроокислы железа, кальцит, гидрослюды, гипсы, полевые шпаты и другие минералы. Особенностью таких руд является то, что основная масса фосфатного вещества концентрируется в желваках, крупностью более 0,5 мм, которые сцементированы фосфатом. Желваки в фосфоритных рудах характеризуются чрезвычайно тонким вкраплением и взаимопроращением минералов, и, как следствие, повышенным содержанием в желваках полуторных окислов, в результате чего технология глубокого обогащения таких руд с получением концентратов для кислотной переработки удобрения пока не разработана. В таблице 1 приведен минеральный состав фосфоритов Егорьевского месторождения

Таблица 1 – Минеральный состав фосфоритов Егорьевского месторождения, %

Состав	Пласт		Глауконитовые пески
	верхний	нижний	
Фторкарбонатапатит	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 таблицы 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 аксессуарных минералов. При этом 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 такой 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.

По минеральному составу изучаемые пробы первичного мытого фосконцентрата представлены фосфатом – курскитом (~ 63%), глауконитом (~15%), кварцем (~8%), кальцитом и сидеритом (~7%), а также содержат небольшое количество гипса и пирита. Результаты изучения вещественного состава указывают на то, что они практически являются представительными для концентратных фракций желвакового типа фосфоритов Егорьевского месторождения.

Фосфат в желваковых фосфоритах слагает, в основном, цемент породы, скрепляющий кварцевые и глауконитовые зерна, и, как правило, присутствует в трех разновидностях: фосфат изотропный, микроскопический фосфат, фосфат радиально-лучистый. При этом основная масса сростков фосфата с глауконитом и кварцем раскрывается при измельчении желваков до крупности -0,1 мм.

Минералогические исследования показали, что с уменьшением крупности фосфоритов увеличивается доля свободных зерен минералов. Так в классе +0,22 мм относительная доля свободных зерен составляет 51,2%, а в классе крупности -0,08 мм 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 необходимо весьма тонкое извлечение руды, которое обеспечит практически полное раскрытие сростков от других минералов.

Результаты изучения вещественного состава лабораторных проб мытой концентратной фракции фосфоритной руды Егорьевского месторождения, показали, что лабораторные пробы мытой руды являются 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, гидроокислы железа и другие минералы.

В главе 4 приведены лабораторные исследования по изучению влияния реагентного режима на флотоактивность мономинеральных фракций фосфорита, апатита, глаукоунита, кварца, кальцита.

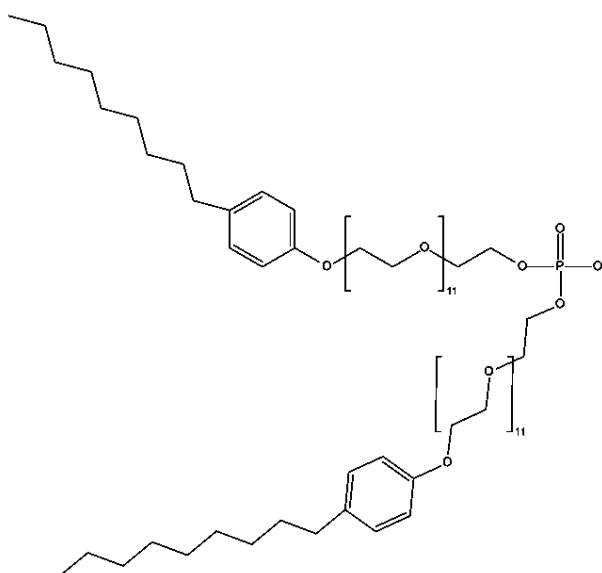
В таблице 2 представлен химический состав мономинеральных фракций, выделенных из желваков фосфорсодержащей руды Егорьевского месторождения.

Таблица 2 - Химический состав мономинеральных фракций

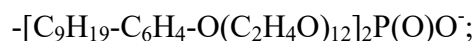
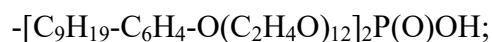
Химический состав, %	Минералы, %						
	Фосфат		Глауконит		Сидерит	Кальцит	Кварц
	I	II	I	II			
P ₂ O ₅	28,46	29,0	7,03	6,85	4,18	0,78	2,76
Fe ₂ O ₃	2,79	3,48	19,70	21,69	51,02	0,99	0,99
Al ₂ O ₃	0,86	0,6	9,25	8,26	2,099	-	-
F	2,87	2,62	-	-	-	-	-
K ₂ O	-	-	4,56	6,1	0,74	-	-
НО	5,35	4,16	-	-	-	0,4	88,79
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

Для флотационных опытов использовались следующие флотационные реагенты: регулятор среды – каустическая сода, кальцинированная сода, серная кислота; депрессоры пустой породы – жидкое стекло и желатизированный крахмал; собиратели – олеиновая кислота, сырое таловое масло и жирнокислотная фракция талового масла; поверхностно-активные вещества с многофункциональными свойствами производные оксиэтилированных фенолов: неонол АФ-6 и «Фосфол-12Т».

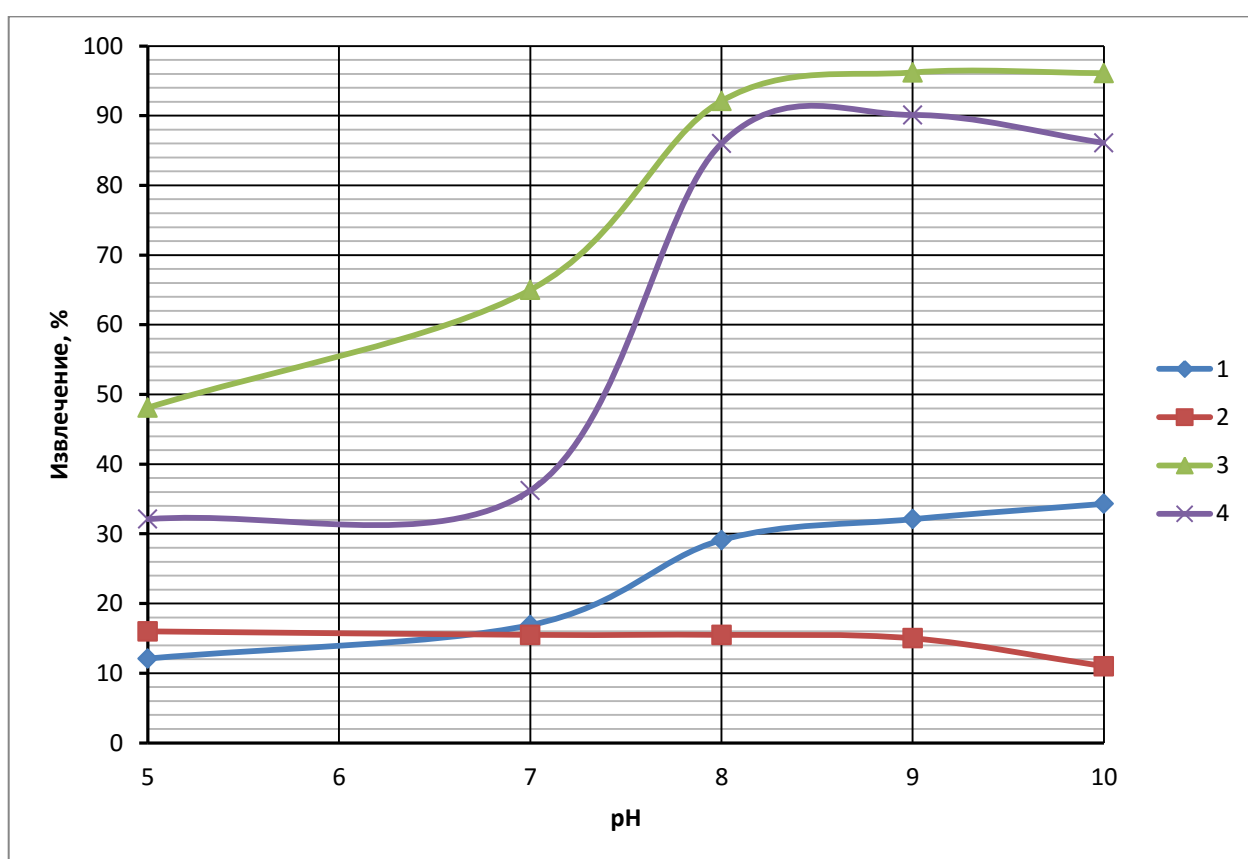
«Фосфол-12Т» представляет собой диэфиры фосфорсодержащих оксиэтилированных фенолов со степенью оксиэтилирования 12 [C₉H₁₉-C₆H₄-O(C₂H₄O)₁₂]₂ PO₂H. Его структурная формула изображена ниже:



«Фосфол-12Т» относится к слабым органическим электролитам, при его диссоциации одновременно в растворе могут присутствовать следующие соединения, имеющие функциональные формы:



На рисунке 1 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%.



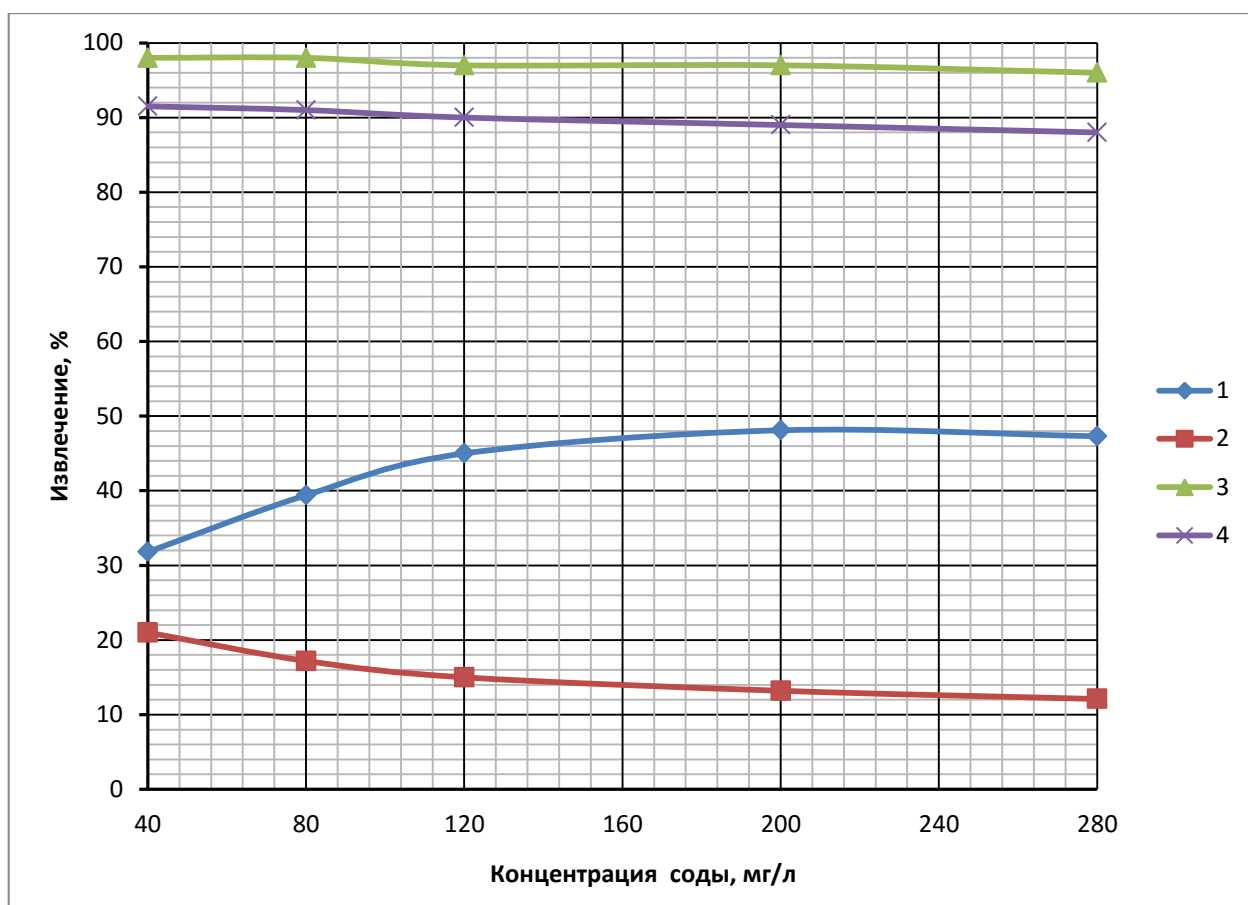
1-глауконит, 2-кварц, 3-кальцит, 4-фосфат

Рисунок 1 - Влияние величины рН на флотацию мылом сырого талового масла (концентрация МСТМ-50 мг/л) глауконита, кварца, кальцита и фосфата

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 рН от 5 до 8 и затем до 11. Флотация кальцита, так же как и фосфата, происходит весьма эффективно при рН от 8 до 11. Извлечение пенного продукта в этом диапазоне рН превышает 90% при рН=8 и возрастает до 96% при рН=11, что указывает на большую флотационную активность этого минерала по сравнению с фосфатом.

Изучено действие соды на флотацию кальцита, фосфата, глауконита и кварца при различной концентрации соды, осуществлялись реагентом-собирателем МСТМ при постоянной концентрации собирателя в опыте – 50 мг/л. Результаты этих опытов представлены на рисунке.



1 - глауконит, 2 - кварц, 3 - кальцит, 4 - фосфат

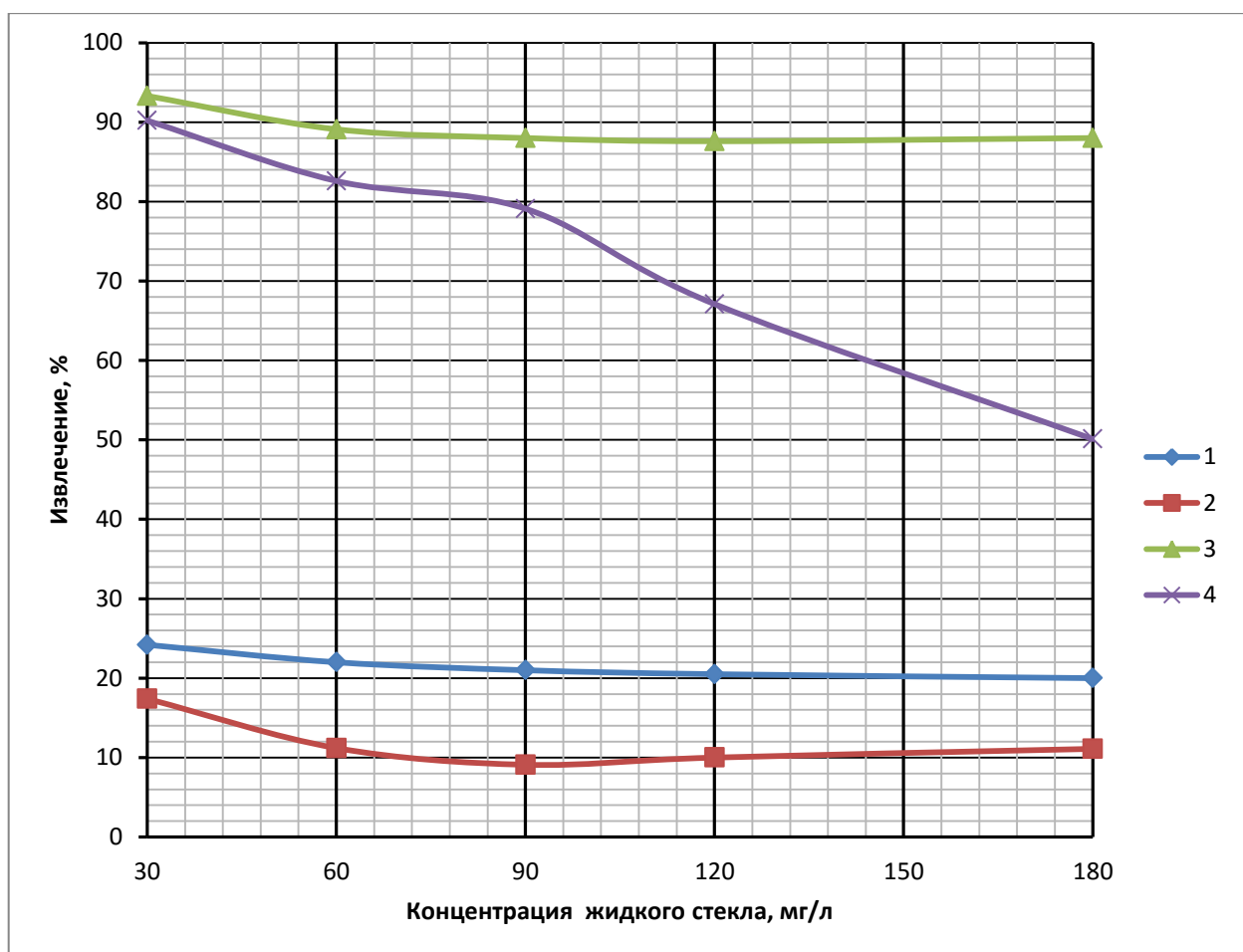
Рисунок 2 - Влияние расхода соды на флотацию фосфата, глауконита, кварца и кальцита мылом сырого талового масла (концентрация 50 мг/л) при рН флотационной пульпы-9

Анализ зависимостей, представленных на рисунке, можно сделать следующие выводы: - флотуемость как кальцита, так и фосфата в присутствии соды происходит достаточно эффективно, т.к. извлечение их пенных продуктов не зависит от концентрации соды в суспензии и находится на уровне 98 и 90% соответственно, хотя наблюдается некоторое снижение извлечения пенного продукта фосфата после увеличения концентрации соды свыше

120 мг/л. Это, очевидно, связано с депрессией так называемых ожежененных фосфатных зерен, или зерен фосфата, покрытых пленками гидроокислов железа;

- наличие соды во флотационной суспензии незначительно активирует 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%.

На рисунке 3 показано влияние расхода жидкого стекла на флотацию фосфата, глауконита кварца и кальцита.



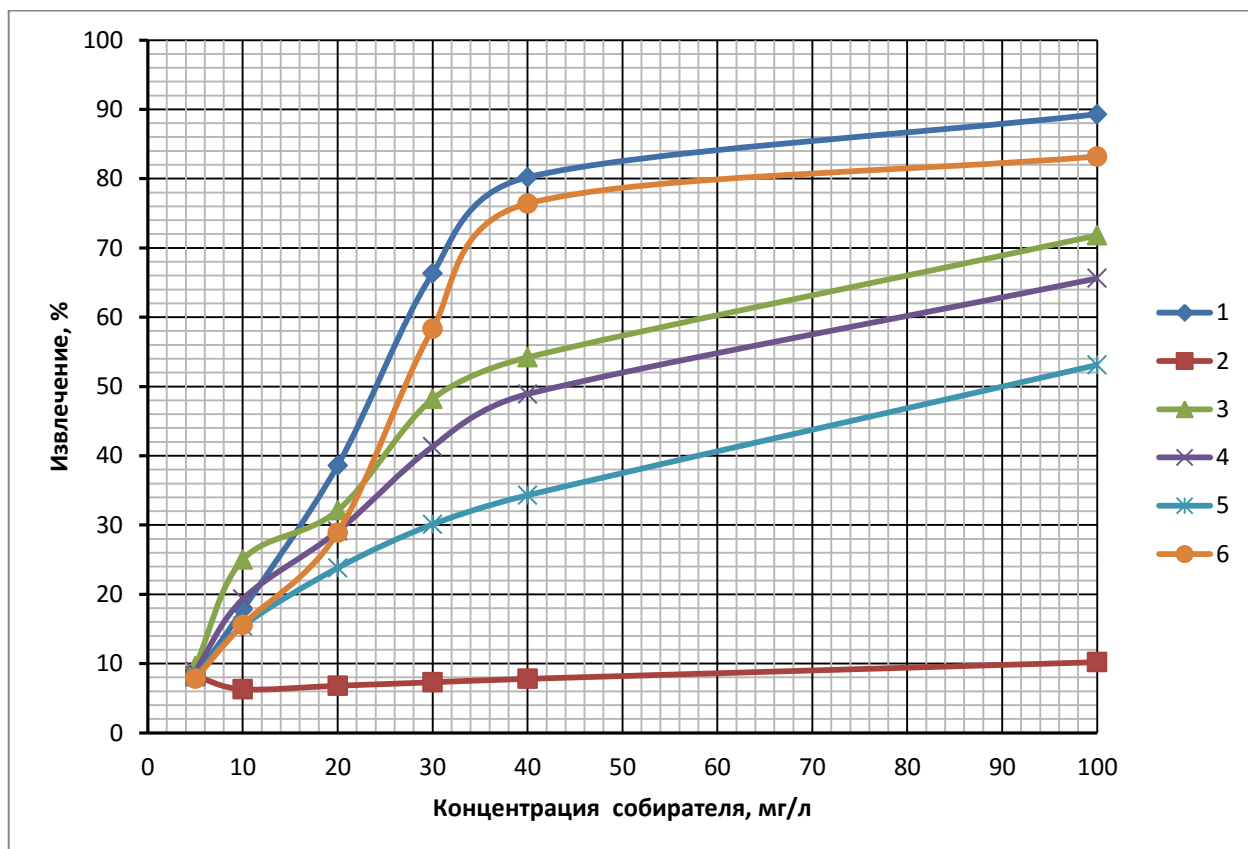
1-глауконит, 2-кварц, 3-кальцит, 4- фосфат

Рисунок 3 - Влияние расхода жидкого стекла на флотацию фосфата, глауконита, кварца и кальцита мылом сырого талового масла, (концентрация собирателя 40 мг/л) при pH флотационной пульпы-9

Из рисунка 3 следует, что на флотационную активность кальцита жидкое стекло при исследованных концентрациях практически не оказывает никакого влияния. Депрессирующее действие жидкого стекла на флотацию фосфата начинается с концентрации 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 жидкого стекла.

На рисунке 4 представлены результаты флотации апатита следующими реагентами: олеатом натрия, неололом АФ-6, ЖКТМ и смесями олеата натрия и неолола АФ-6.



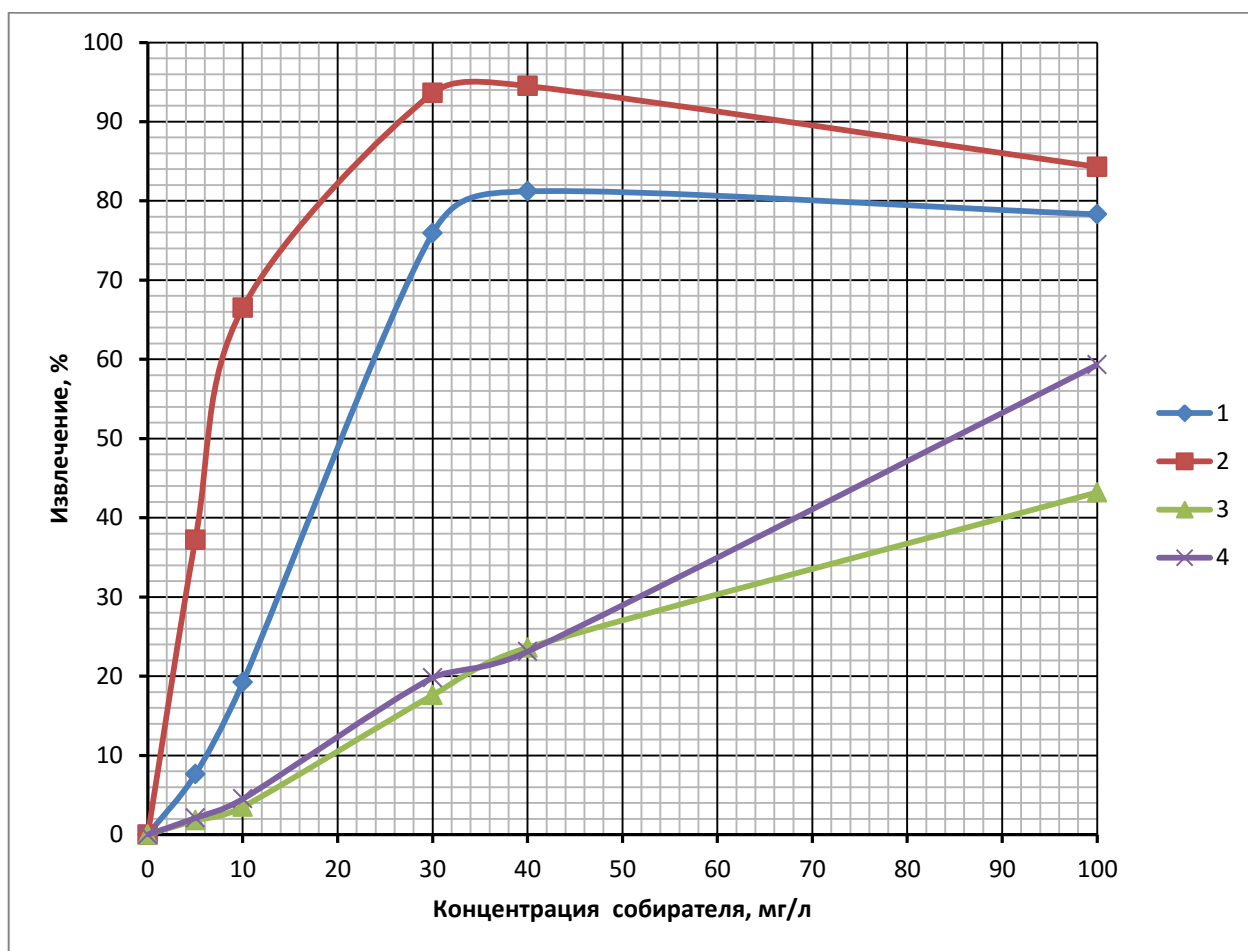
1-Олеат натрия, 2-Неолол АФ-6, 3-75 Неолол+25 Олеат натрия, 4-25 Неолол+75 Олеат натрия, 5-50 Неолол+50 Олеат натрия, 6-ЖКТМ

Рисунок 4 - Результаты флотации апатита Олеата натрия, Неололом АФ-6, ЖКТМ и смесями Неолола АФ-6 и Олеата натрия

Из полученных результатов опытов следует, что наиболее приемлемые результаты флотации получены только при использовании жирнокислотных собирателей и «Фосфол-12Т», а также их смесей. Худшие результаты получены при использовании монореагента неолола и его смесей с олеатом натрия. Лучшие результаты флотации апатита получены при использовании как олеата натрия, так и нового реагента «Фосфол-12Т», а также их смеси. В частности, из рисунка следует, что при концентрации этих реагентов – 100 мг/л извлечение апатита составило при использовании реагента Фосфол-12Т -91,3%, а при использовании олеата натрия-85,4%. При том же расходе собирательной смеси из этих реагентов при их соотношении

3:1, 1:1 и 1:3 извлечение апатита составило 89,8%, 86,8% и 85,9% соответственно. Эти данные указывают на то, что, если для флотации апатита используется только олеат натрия, то извлечение пенного продукта составляет 85,4%, а при использовании его смеси с «Фосфол-12Т» при вышеуказанных соотношений, извлечение апатита возрастает от 85,9 до 89, %.

На рисунке 6 представлены результаты флотации фосфата, кальцита, кварца и глауконита с помощью МСТМ.



1 - глауконит, 2 - кварц, 3 - фосфат, 4 - кальцит

Рисунок 5 - Результаты флотации фосфата, кальцита, кварца и глауконита Мылом сырого талового масла(МСТМ)

Наиболее высокие показатели по флотации фосфата, так же как и при флотации апатита, получены при использовании реагента «Фосфол-12Т».

С целью выявления влияния «Фосфол-12Т» на агрегативную устойчивость тонкодисперсных систем были проведены исследования по определению скорости осаждения твердой фазы желваковых фосфоритов из полидисперсной ее суспензии.

Результаты этих опытов отражены на рисунке 7, из которого следует, что наличие в суспензии «Фосфол-12Т» в количестве от 3 до 20 мг/л снижает скорость осаждения за счет пептизации тонкодисперсных минералов, содержащихся в желваковых фосфоритах. Увеличение же концентрации «Фосфол-12Т» от 20 до 30 мг/л очевидно гидрофобизирует поверхность минеральных зерен фосфата и тем самым создает эффект частичной флокуляции, в связи с чем скорость осаждения частиц и высота осевшей твердой части суспензии ее увеличивается, а содержание тонкодисперсных частиц в осветленной жидкости снижается.

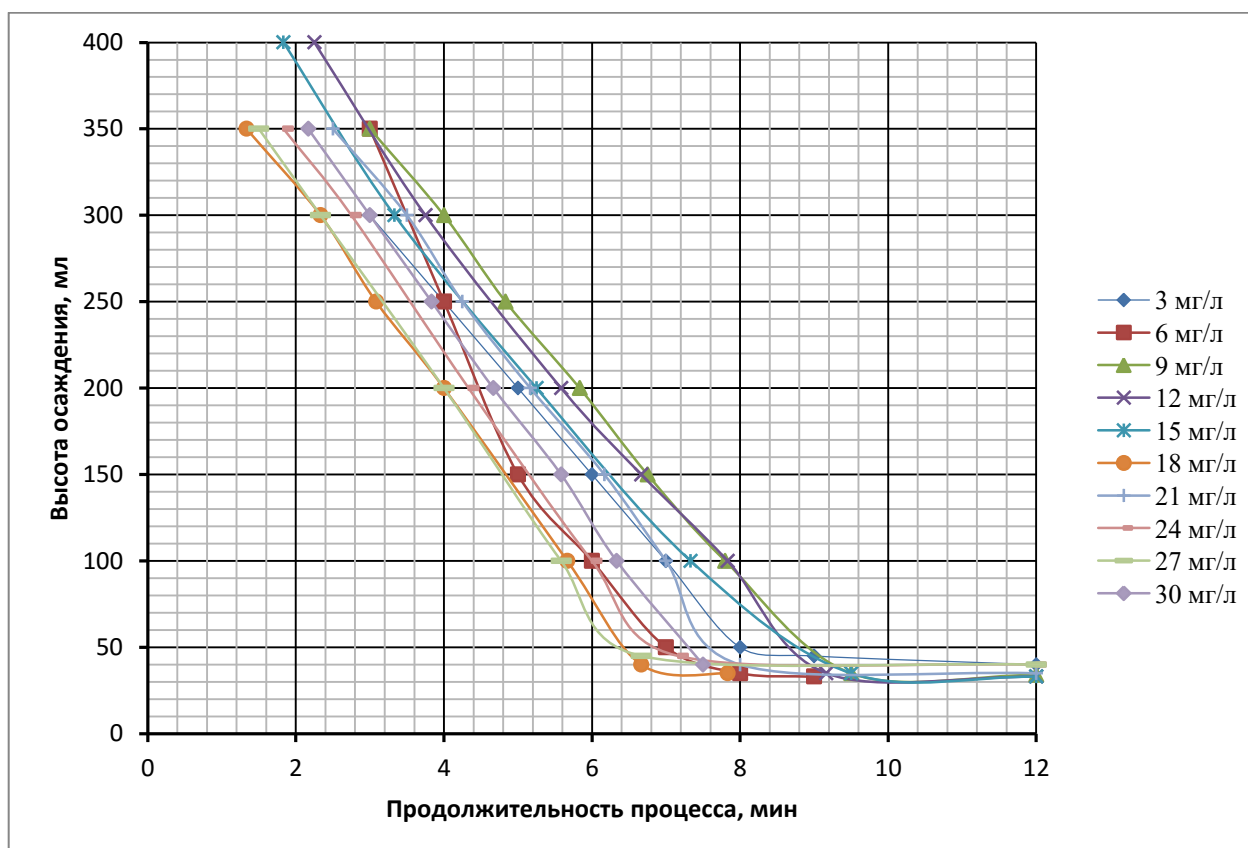


Рисунок 6 – Кинетика седиментации фосфорита

Проведено измерение величины дзета-потенциала (ЭКП) на поверхности частиц фосфата и глауконита под действием соды, жидкого стекла и «Фосфол-12Т». Опыты по определению дзета-потенциала на поверхности изучаемых минералов проведены на приборе Malvern Zetasizer Nano. Для этих опытов были подготовлены тонкодисперстные порошки фосфорита и глауконита крупностью – 4 мкм. Результаты изучения электрокинетического потенциала на поверхности тонкодисперстных минералов, обработанных содой, жидким стеклом и «Фосфол-12Т» приведены на рисунке 8.

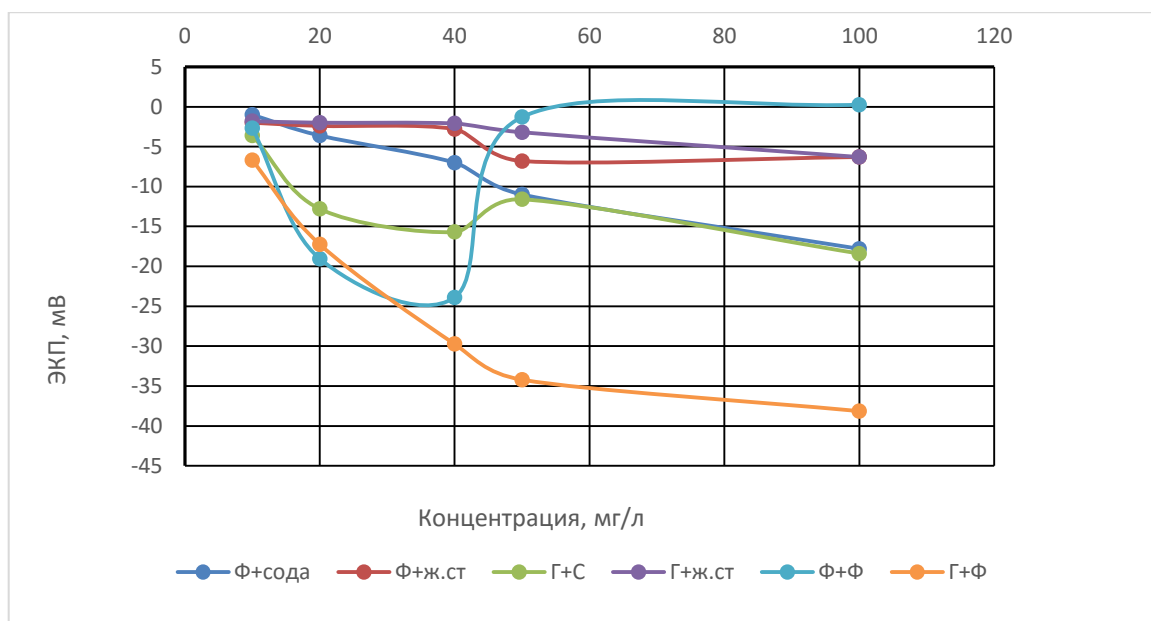
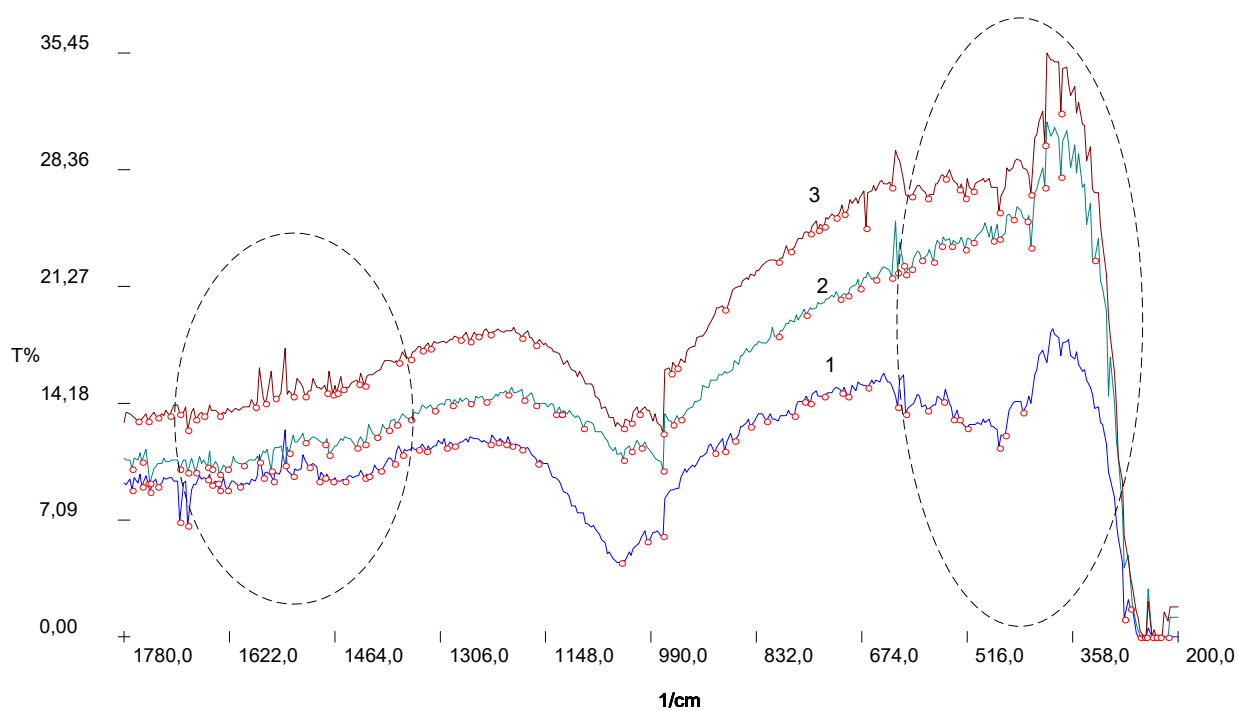


Рисунок 7 - Влияние концентрации (сода, жидкое стекло, «Фосфол-12Т») на величину электрокинетического потенциала на поверхности фосфата (Ф) и глауконита (Г)

Из этого рисунка 8 следует, что концентрация «Фосфола-12Т» влияет на величину дзета-потенциала вышеуказанных минералов, а именно с увеличением концентрации «Фосфол-12Т» от 0 до 30 мг/л величина ЭКП фосфорита сначала возрастает в отрицательную область от -2,0 до -24,0 мВ, а затем величина ЭКП сдвигается до величины -1 мВ при концентрации 50 мг/л. ЭКП на поверхности глауконита с увеличением концентрации фосфола падает до -40 мВ. Это указывает на то, что тонкие частицы глауконита находятся в пептизированном состоянии. Следовательно, использование при флотации желваковых фосфоритов Фосфола увеличивает контрастность поверхностных свойств между фосфатом и глауконитом, что способствует селективной флотации фосфата.

Были проведены исследования по изучению взаимодействия оксиэтилированных соединений (неонол, «Фосфол-12Т») и олеата с поверхностью фосфорита. На рисунке 9 приведены ИК спектры отражения фосфорита, обработанного неонолом и «Фосфол-12Т».

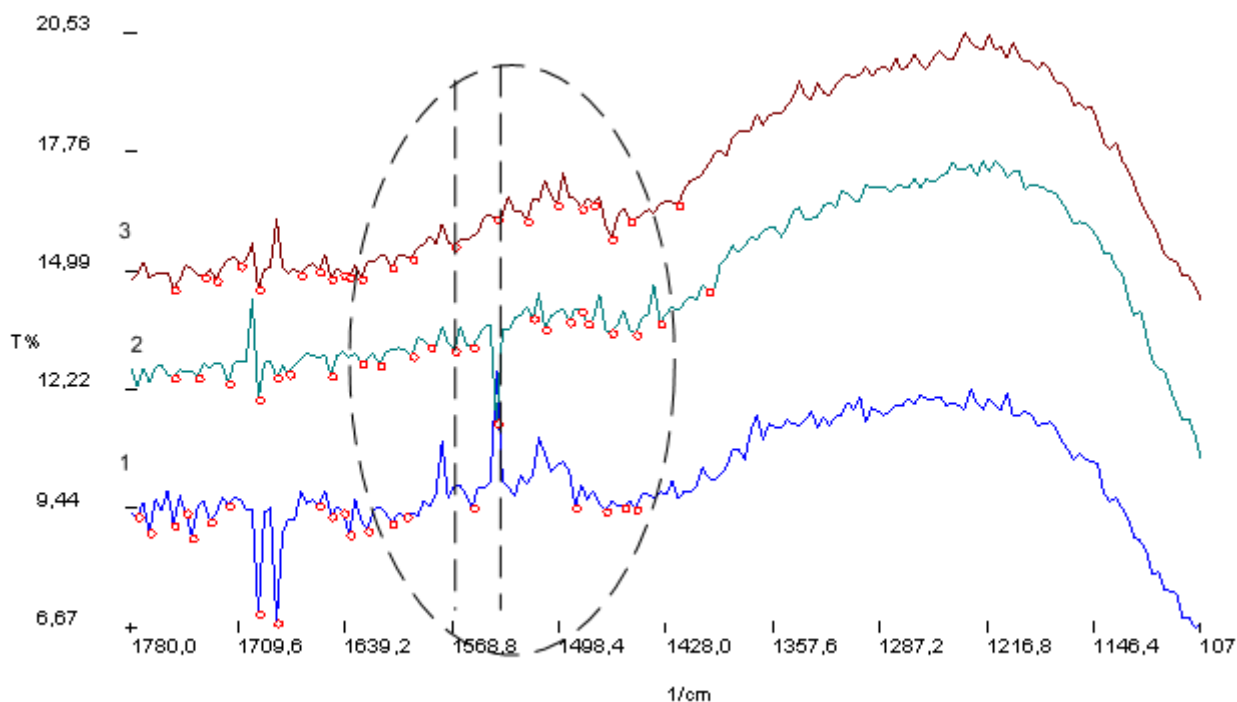


1-исходный фосфорит, 2- фосфорит, обработанный «Фосфол-12Т», 3 – фосфорит, обработанный неонолом

Рисунок 8 – ИК спектры отражения, диапазон 1800 – 200 см⁻¹

Закрепление «Фосфол-12Т» на поверхности фосфата (рисунок 9, спектр 2) снижает собственные колебания фосфорита в области 650-470 см⁻¹, появляются дополнительные полосы фосфатной группы фосфола (600-350 см⁻¹). Причем «Фосфол-12Т» в отличие от неонола закрепляется на поверхности фосфорита фосфатной группой (600-350 см⁻¹) с вытеснением свободной воды, о чем свидетельствует отсутствие деформационные колебания ОН в области 1650-1500 см⁻¹ (рисунок 9, спектр 2).

На рисунке 10 приведены ИК спектры отражения фосфорита, обработанного индивидуально олеатом, а также совместно с «Фосфол-12Т».



1 - исходный фосфорит, 2- фосфорит, обработанный олеатом, 3 - фосфорит, обработанный «Фосфол-12Т» и олеатом

Рисунок 9 - ИК спектры отражения, диапазон 1800-1000 cm^{-1}

В результате было выявлено что в ИК спектре олеата натрия, адсорбировавшегося на поверхности фосфата обнаружены полосы 1540 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} и 1700 cm^{-1} . Это свидетельствует об адсорбции собирателя в ионной и молекулярной формах, и, кроме того указывает на хемсорбцию олеата. При совместном использовании олеата и оксиэтилированных фенолов в области ИК спектра отражения $3000\text{-}2700 \text{ cm}^{-1}$ наблюдаются характеристические полосы валентных колебаний С-Н углеводородного радикала как олеата, так и неанола, и «Фосфол-12Т».

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-12Т» обладает гидрофобизирующим действием по отношению к поверхности фосфорита;
- олеат натрия закрепляется на фосфате в виде физически и хемсорбированного олеата;
- при совместном использовании олеата натрия и «Фосфола-12Т» на фосфате закрепляются оба реагента.

В главе 5 приведены результаты по разработке флотационной технологии получения из различных по качеству проб необесшламленных первичных мытых концентратов, выделенных промывкой и классификацией из желваковых фосфоритов Егорьевского месторождения, высококачественных флотационных фосконцентратов, пригодных для химической переработки. С этой целью в лабораторных условиях испытывались следующие реагенты:

- жирнокислотные собиратели – мыло сырого таллового масла (МСТМ) и мыло жирнокислотной фракции (ЖСТМ) из хвойных пород древесины;
- многофункциональный реагент «Фосфол-12Т»;
- депрессоры - желатизированный крахмал и жидкое стекло;
- регулятор среды - каустическая сода.

Все исследования выполнялись на воде с общей жесткостью – 7,5 мг-экв/л.

На рисунке 11 представлена качественно-количественная технологическая схема разработанной технологии флотационного доизвлечения фосфата из мытой фракции желваковой руды Егорьевского месторождения, а в таблице 3-баланс продуктов обогащения, полученных по такой схеме.

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

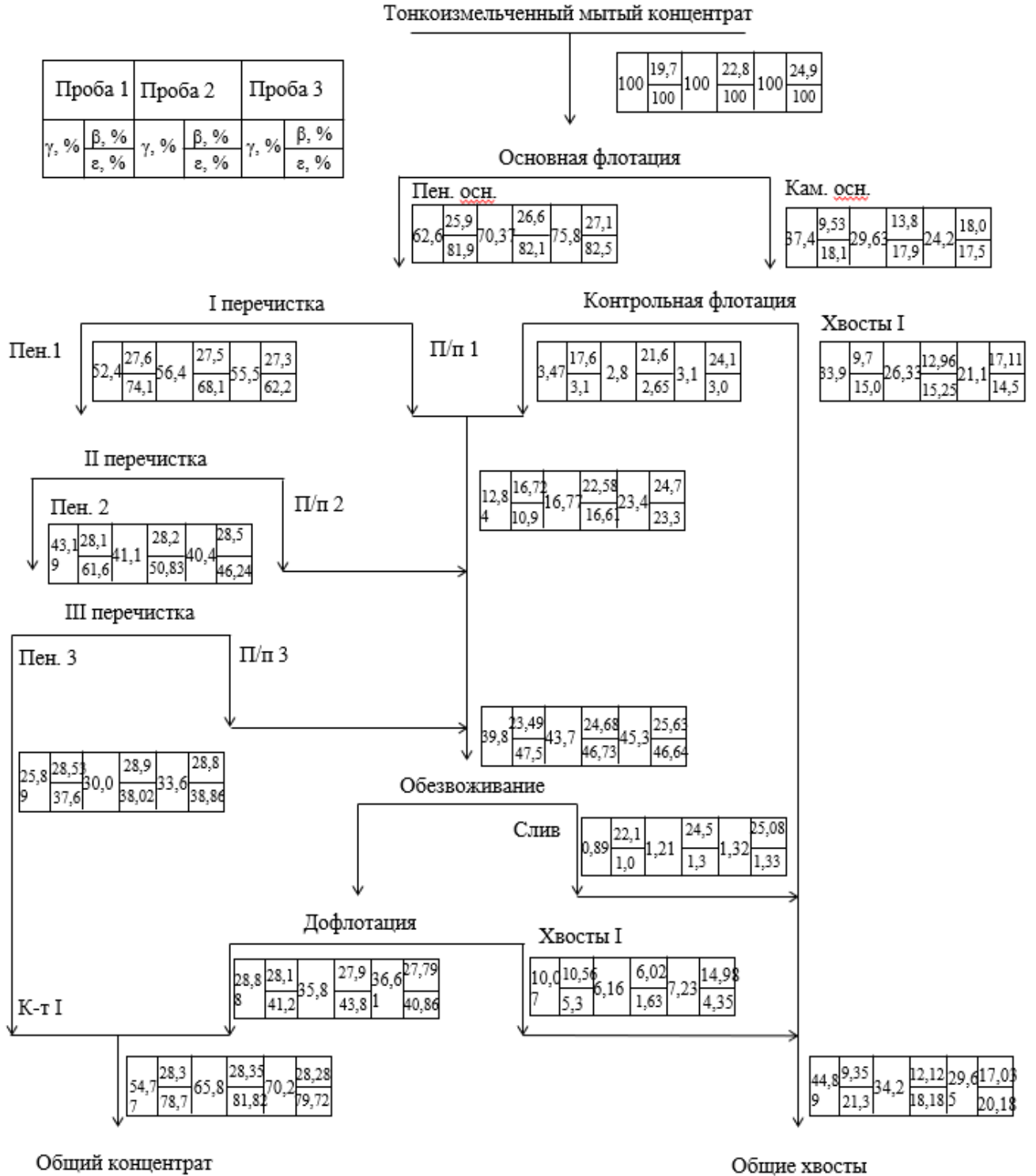


Рисунок 10 – Разработанная технологическая схема флотации фосфоритов

Таблица 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

В результате по такой технологии из проб, содержащих 19,7; 22,8 и 24,9 P₂O₅ получаются:

- суммарный фосконцентрат, содержащий ~ 28,3% P₂O₅ при извлечении из него P₂O₅ ~ 80% и выходе такого концентрата в зависимости от P₂O₅ в мытом концентрате соответственно 54,77; 65,8 и 70,2%;

- флотационные хвосты, содержащие примерно 15% суммы питательных веществ (K₂O + P₂O₅).

Разработанная технология флотации фосфата из мытой фракции желваковых фосфоритов легла в основу создания малоотходной технологии обогащения фосфоритовых руд Егорьевского месторождения. На рисунке 12 показана качественно-количественная технологическая схема комплексного обогащения таких руд с получением кондиционных фосфатного и глауконитового концентратов.

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

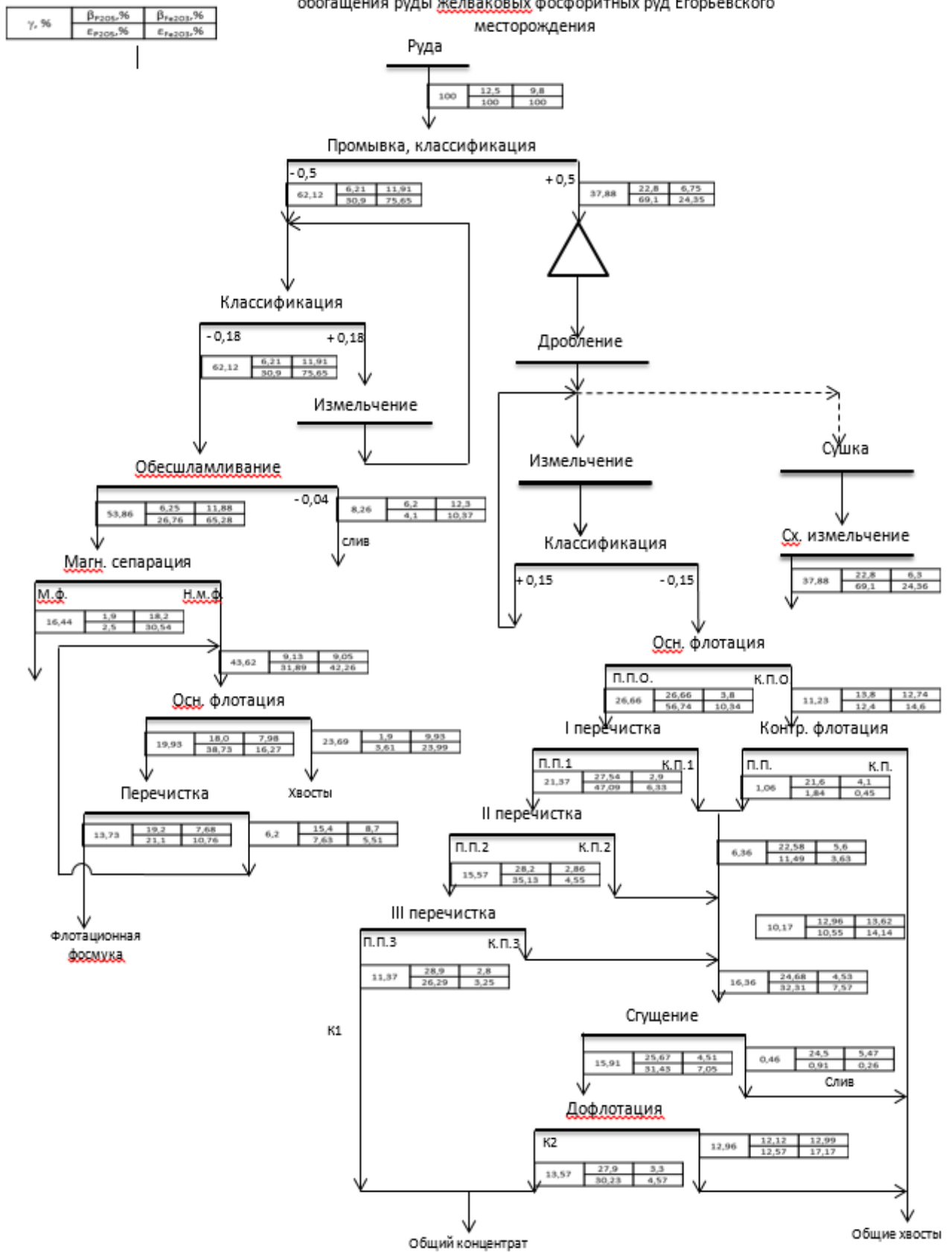


Рисунок 11 – Разработанная комплексная технология переработки желваковых фосфоритов

Балансы продуктов обогащения мытой концентратной фракции и фосфоритной желваковой руды Егорьевского месторождения приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Баланс продуктов обогащения фосфоритной руды Егорьевского месторождения

№ п/п	Продукты	Выход, %	Массовая доля, %		Извлечение, %	
			P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O 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

Разработанная технология комплексного обогащения фосфоритной руды (рисунок 12) позволит из одной тонны фосфоритной руды Егорьевского месторождения, содержащей 12,5% P₂O₅, получить: 250 кг фосфоритового концентрата, содержащего более 28%P₂O₅, 137 кг флотационной фосмуки, содержащей более 19% P₂O₅, 165 кг глауконитового концентрата, содержащего 5-6% K₂O, 130 кг фосфор глауконитового удобрения, содержащего более 15% суммы питательных веществ (12% P₂O₅+ 3% K₂O), 236,9 необогащенного кварцевого песка и 83 кг тонкодисперсных отходов.

Заключение

1 Продовольственная безопасность России требует обеспечение всевозрастающей потребности сельского хозяйства концентрированных минеральных удобрениях. Фосфор из фосфоритовых желваков относится легкоусваиваемой растениями форме. Разработка технологии переработки бедных фосфоритовых желваковых руд является актуальной проблемой.

2 Изучен вещественный состав 3-х проб мытой фракции руды Егорьевского месторождения с использованием современных методов анализа и установлено содержание следующих главных компонентов (%): P₂O₅-19,7-24,9; CaO-32,0-39,6; SiO₂-13,2-17,2; Al₂O₃-2,54-3,1; Fe₂O₃-5,9-6,7; CO₂-4,85-5,45; F-2,5-3,5; SO₃-1,0-1,57. По результатам минералогических исследований пробы представлены (%): курситом (фторкарбонатоапатитом) 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.

3 На основе результатов изучения сросткового состава желваков подтверждено, что сростки фосфата и глауконита представляют собой тесное взаимопроращение минералов. Исследование измельчаемости проб руд показало, что максимальное разрушение минеральных ассоциаций наблюдается при измельчении до -0,15 мм (70-75% класса – 0,074 мм).

4 Установлен механизм действия многофункционального реагента «Фосфол-12Т», который заключается в адсорбции реагента на активных центрах поверхности фосфата совместно с жирнокислотным собирателем, что обеспечивает его селективную гидрофобизацию, флокуляцию и флотацию. С другой стороны установлен эффект снижения величины ЭКП поверхности глауконита до - 40 мВ при использовании реагента «Фосфол-12Т», что приводит к пептизации шламовых частиц глауконита. Установленные эффекты позволяют повысить контрастность флотационных свойств фосфата и породных минералов, содержащихся в тонковкрапленных желваковых фосфоритах.

5 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 многофункционального реагента «Фосфол-12Т» от 300 до 375 г/т в зависимости от содержания в ней P_2O_5 .

6 Разработан новый реагентный режим селективной флотации фосфатов из тонкоизмельченной мытой фракции фосфоритной руды в присутствии тонких шламов и повышенной жесткости жидкой фазы флотационной пульпы, заключающийся в совместном применении жирнокислотного собирателя и «Фосфол-12Т. Разработанный реагентный режим с одной стороны приводит к пептизации шламов глауконита и других породных минералов, а с другой стороны повышает флотоактивность фосфата.

7 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.

Разработаны комплексная технологии 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 продукцией.

Основные положения диссертационной работы опубликованы

Научные статьи в издании, рекомендованном Перечнем ВАК РФ и Scopus

1. Лыгач А.В., Игнаткина В.А., Лыгач В.Н. Новые технологии переработки фосфорсодержащих руд //Горный информационно-аналитический бюллетень. -2016. - № S1. - с. 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. – с. 5-12. DOI: 10.25018/0236-1493-2018-2-0-5-12 Lygach A.V., Ignatkina V.A., Lygach V.N. **Central Russia's phosphorite – Top priority source for production of simple and composite mineral fertilizers** (2018) *Mining Informational and Analytical Bulletin*, 2018 (2), pp. 5-12. (Scopus, ВАК)

3. Лыгач А.В. Фосфориты центральных регионов России – важнейший потенциальный источник для производства простых и сложных минеральных удобрений //Горный информационно-аналитический бюллетень. -2018. - № 6. – с. 29-37. DOI: 10.25018/0236-1493-2018-6-0-29-37 Lygach A.V. **On the state and prospects of using Egorievsk nodular phosphorite in Voskresensky municipal area of Moscow region.** (2018) *Mining Informational and Analytical Bulletin*, 2018 (6), pp. 29-37. (Scopus, ВАК)

4. Лыгач А.В., Игнаткина В.А. Изучение флотационных свойств основных минералов, содержащихся в желваковых фосфоритах Егорьевского месторождения// Горный информационно-аналитический бюллетень. -2018. – №8. – с. 163-175. DOI: 10.25018/0236-1493-2018-8-0-163-175. Lygach A.V., Ignatkina V.A. **Flotation properties of base minerals in Egorievsk nodular phosphorite.** (2018) *Mining Informational and Analytical Bulletin*, 2018 (8), pp. 163-175. (Scopus, ВАК)

Другие научные публикации

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. – с. 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. - с. 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. с. 305-309

Всего по теме диссертации 8 работ

В базах Scopus 3 работы

В Перечне ВАК 3 работы (3 статьи)