

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Хассан Абдалла Мохамед Элбэндари



**Повышение комплексности переработки фосфатных руд флотационным
методом**

Специальность 25.00.13 – Обогащение полезных ископаемых

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Александрова Татьяна Николаевна

Санкт-Петербург - 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ОБЗОР МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ И СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФАТНЫХ РУД.....	12
1.1 ОСНОВНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ФОСФАТНЫХ РУД И ИХ ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	12
1.2 МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ.....	15
1.3 ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФАТНЫХ РУД.....	18
1.3.1 ОБЗОР СПОСОБОВ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФАТНЫХ РУД.....	18
1.3.2 ОСОБЕННОСТИ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФАТНЫХ РУД	22
1.3.3 ПРАКТИКА ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФАТНЫХ РУД.....	28
1.4. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 1	34
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	36
2.1 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	36
2.2 МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ	37
2.2.1 СХЕМА ПОДГОТОВКИ ПРОБ К ИССЛЕДОВАНИЮ	37
2.2.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРОБ	38
2.2.3 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА	38
2.2.4 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ МИНЕРАЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ	39
2.2.5 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ ПО ИЗМЕЛЬЧЕНИЮ.....	39
2.2.6 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ ПО ФЛОТАЦИИ АПАТИТА ИЗ АПАТИТ- НЕФЕЛИНОВЫХ РУД	41
2.2.7 МЕТОДИКА СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ФЛОТАЦИИ	43
2.2.8 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ ПО ФЛОТАЦИИ НЕФЕЛИНА ИЗ АПАТИТ-	

НЕФЕЛИНОВЫХ РУД	45
2.2.9 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ ПО МАГНИТНОМУ ОБОГАЩЕНИЮ	46
2.2.10 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТОВ ПО ФЛОТАЦИИ ФОСФОРИТОВЫХ РУД	47
2.3. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 2	49
ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФАТНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ АБУ-ТАРТУР (АРАБСКАЯ РЕСПУБЛИКА ЕГИПЕТ)	51
3.1 МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОСФОРИТОВОЙ РУДЫ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АБУ-ТАРТУР	51
3.2 ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ.....	53
3.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛОТАЦИОННОГО ОБОГАЩЕНИЯ РУД	57
3.3.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТНОЙ АНИОННОЙ ФЛОТАЦИИ	57
3.3.2 ИССЛЕДОВАНИЕ ОТТИРКИ И ОБЕСШЛАМЛИВАНИЯ РУДЫ.....	58
3.3.3 ИССЛЕДОВАНИЕ АНИОННОЙ ФЛОТАЦИИ ФОСФАТНЫХ РУД ПОСЛЕ ОТТИРКИ И ОБЕСШЛАМЛИВАНИЯ	58
3.3.4 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСХОДА СОБИРАТЕЛЯ И ДЕПРЕССОРА НА ПРОЦЕСС ФЛОТАЦИИ	59
3.3.5 ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАТНОЙ ФЛОТАЦИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАТИОННОГО СОБИРАТЕЛЯ	61
3.4. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3	68
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТ- НЕФЕЛИНОВЫХ РУД ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КОМПЛЕКСНОСТИ	71
4.1. МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД ХИБИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ	71
4.2. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ.....	75
4.3. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗЕРЕН АПАТИТА ПО СРАСТАНИЮ С ДРУГИМИ МИНЕРАЛАМИ	77

4.4 РАЗРАБОТКА СПОСОБА ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗМ.....	81
4.5. ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ФЛОТАЦИИ АПАТИТА.....	82
4.6 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ ПРИМЕСЕЙ В ПУЛЬПЕ НА ФЛОТАЦИЮ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД	92
4.7 ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНОГО ОБОГАЩЕНИЯ ХВОСТОВ АПАТИТОВОЙ ФЛОТАЦИИ.....	97
4.8 ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА НЕФЕЛИНОВОЙ ФЛОТАЦИИ	98
4.9 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД	101
4.10. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4	103
ГЛАВА 5 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЫНОЧНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПРЕДЛОЖЕННЫХ РЕШЕНИЙ.....	107
5.1 ОБЗОР СОСТОЯНИЯ МИРОВОГО РЫНКА ФОСФАТОВ	107
5.1.1 МИРОВЫЕ ЗАПАСЫ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ РУД И МИРОВОЕ ПРОИЗВОДСТВО ФОСФАТОВ	107
5.1.2 ЦЕНЫ НА АПАТИТОВЫЙ КОНЦЕНТРАТ	109
5.2. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРЕДЛОЖЕННЫХ РЕШЕНИЙ.....	110
5.3. КОМПЛЕКСНОСТЬ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД ХИБИНСКОЙ ГРУППЫ.....	111
5.4. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5	114
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	115
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	119
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. На фоне повышающегося спроса на продукцию горной промышленности возрастают требования к комплексности переработки минерального сырья. Повышение степени извлечения ценных компонентов из руд требует внедрения «глубоких» технологий переработки.

Одним из наиболее перспективных видов комплексного сырья являются фосфатные руды. Продукты переработки фосфатных руд широко востребованы в пищевой и химической промышленности, являясь источником фосфорной кислоты и сырьем для производства минеральных удобрений. Важность этого ресурса обуславливается растущим спросом на продукцию пищевой промышленности и невозможностью восполнения его другим путем, кроме как горной добычи. Помимо этого, фосфатные руды могут служить источником ряда редкоземельных элементов, связанных с рудными минералами. Однако сокращение месторождений с высоким содержанием P_2O_5 приводит к повышению требуемых объемов переработки фосфатной руды и понижению рентабельности производства.

Степень разработанности темы исследования. В проблеме повышения эффективности и степени комплексности переработки фосфатного сырья ключевую роль играет обогатительный передел. Вопросам переработки фосфатных руд посвящены работы многих отечественных и зарубежных ученых, таких как: Плаксин И.Н., Эйгельс М.А., Абрамов А.А., Митрофанов С.И., Брыляков Ю.Е., Fuerstenau M.C., Lawendy T.A. и др.

Широкий спектр научных исследований посвящен повышению эффективности основного обогатительного передела фосфатных руд - флотации. Основными проблемами флотационного обогащения для таких руд являются низкое извлечение ценного компонента в концентрат и высокий расход реагентов. Это обусловлено тремя факторами: 1) высокая степень замещения в кристаллической решетке ионов PO_4^{3-} на ионы CO_3^{2-} и F^- ; 2)

неравномерность и пористость поверхности минеральных частиц, что приводит к повышенной сорбционной способности поверхности минералов;
3) склонность сырья к ошламованию в процессе обогащения.

Для оценки эффективности технических решений необходимо проведение лабораторных исследований обогатимости сырья. Лабораторные исследования процессов флотационного обогащения фосфатного сырья производятся с использованием различных методов статистического анализа. В основе этих методов лежит возможность математического планирования эксперимента.

В ходе аналитического обзора современной научной литературы установлена возможность повышения эффективности флотационного обогащения за счет синергетического эффекта при применении смеси нескольких собирателей.

Таким образом, разработка эффективных технологий переработки фосфатных руд как магматического, так и осадочного происхождения с целью повышения комплексности сырья и качества концентратов **является актуальной задачей** и имеет научную и практическую значимость в современных экономических условиях.

Цель работы. Обоснование и разработка технологических решений флотационного обогащения Хибинских апатит-нефелиновых руд и фосфатных руд месторождения Абу-Тартур (Арабская Республика Египет) для повышения качества концентратов и комплексности использования фосфатного минерального сырья

Задачи исследований:

1. Систематизация и анализ минерально-сырьевой базы фосфатного сырья.
2. Изучение вещественного и минералогического состава исследуемых руд;

3. Экспериментальные исследования обогащения фосфатных руд месторождения Абу-Тартур для обоснования эффективной технологической схемы переработки.

4. Экспериментально-теоретические исследования влияния параметров флотации (pH, тонина помола, тип реагентов и их расходы) на содержание и извлечение пятиоксида фосфора с использованием статистического метода для оптимизации процесса и повышения качества концентрата.

5. Разработка технологической схемы обогащения Хибинских апатит-нефелиновых руд для повышения комплексности их переработки.

Объект исследования. В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны Хибинские апатит-нефелиновые руды и фосфоритовые руды месторождения Абу-Тартур (Арабская Республика Египет).

Методология и методы исследований. Экспериментальные исследования проводились на лабораторной базе кафедры обогащения полезных ископаемых Горного университета. Анализ исходных проб и продуктов обогащения проводился с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-7000, фирмы Shimadzu, Япония. В оптических методах исследований использовался поляризационный микроскоп для работы в проходящем и отраженном свете Leica DM2700P, укомплектованный цифровой камерой Leica DFC495. Минеральный анализ в аншлифах-брикетах и автоматизированный минералогический анализ (MLA) проводился на инструментальном автоматическом комплексе MLA 650 (FEI Company), включающем сканирующий электронный микроскоп FEI Quanta 650 SEM, оснащенный системой рентгеноспектрального микроанализа с двумя детекторами. Флотационные исследования проводились на механических флотомашинах НПК «Механобр-техника», Россия. Исследования оттирки проводились на пневмомеханических флотационных машинах Laarmann, Нидерланды. Статистический анализ данных проведен с помощью программы Design expert.

Научная новизна работы:

1. Установлены регрессионные зависимости влияния на содержание и извлечение пятиоксида фосфора и вредных примесей при флотации осадочных фосфоритовых руд расхода реагента депрессора триполифосфата натрия и расхода катионного реагента-собирателя класса амины: $\varepsilon, \beta = f(A; B)$, где A – расход реагента депрессора триполифосфат натрия (г/т), B – расход реагента катионного собирателя класса аминов (г/т) .

2. Обосновано применение в качестве реагента депрессора триполифосфата натрия (ТПФН) при флотации осадочного фосфата. Показано, что ТПФН позволяет селективно депрессировать фосфатные минералы.

3. Разработан новый реагентный режим прямой флотации апатит-нефелиновой руды на основе оксиэтилированного изотридеканолола (ОКИД). Установлено, что замена фосфолана оксиэтилированным изотридеканололом повышает селективность флотации апатита.

4. Установлены корреляционные зависимости влияния на содержание и извлечение пятиоксида фосфора в концентрат при флотации апатит-нефелиновых руд расхода собирательной смеси, расхода депрессора и уровня pH : $\beta_{P_{2O_5}}, \varepsilon_{P_{2O_5}} = f(A, B, C)$, где A – расход собирательной смеси с обоснованным составом (г/т), B – расход реагента депрессора (г/т), C – уровень pH.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработаны технологические схемы переработки фосфатных руд осадочного и магматического происхождения с обоснованными режимными параметрами на основе углубленного изучения минералогических особенностей фосфатных руд. Полученные результаты дают основу для развития теоретических исследований в направлении более глубокого изучения влияния минералогических особенностей исследуемого сырья на повышение комплексности их переработки.

Практическая значимость работы заключается в разработке способа

извлечения фосфорсодержащих руд и сопутствующих редкоземельных металлов (патент РФ № 2737769 от 02.12.2020).

На защиту выносятся следующие положения:

1. Применение обратной флотации с использованием катионного собирателя на основе амина и триполифосфата натрия (НТПФ) в качестве депрессора с обоснованными расходами с предварительной оттиркой и обесшламливанием пульпы позволяет повысить эффективность обогащения фосфатных руд месторождения Абу-Тартур.

2. Сочетание апатитовой флотации с использованием установленного сочетания собирательной смеси на основе оксигидрильных собирателей с добавлением оксиэтиллированного изотридеканола и нефелиновой флотации с использованием катионного собирателя, при обоснованных режимных параметрах (рН, тонина помола, тип реагентов и их расходы) позволяет повысить качество концентрата и комплексность переработки с учетом минералогического состава сырья.

Связь темы диссертации с научно-техническими программами, отраслевыми планами министерств и т.д.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с федеральной целевой программой «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России» на 2014-2020 годы, утвержденной Постановлением Правительства Российской Федерации № 426 от 21 мая 2013 года, № 14.574.21.0168 от 26.09.2017, уникальный идентификатор RFMEFI57417X0168.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, содержащихся в диссертации, подтверждается достаточным объемом проведенных экспериментальных исследований, их представительностью и сходимостью, оценкой полученных данных методами математической статистики; применением современного оборудования и средств измерения, а также апробацией полученных результатов на международных и всероссийских конференциях.

Апробация работы проведена на научно-практических мероприятиях с докладами:

1. международная научно-практическая конференция «50 лет российской научной школе комплексного освоения недр земли» (г. Москва, 2017);
2. международная научно-практическая конференция «Geomechanics and geodynamics of rock masses, EUROCK 2018, Saint -Petersburg, Russia, 2018;
3. международная научно-практическая конференция «14th International congress for applied mineralogy (ICAM 2019)» (г. Белгород, 2019);
4. всероссийская конференция-школа молодых ученых и специалистов «Развитие технологий добычи и обогащения месторождений полезных ископаемых» (ГОИ КНЦ РАН, г. Апатиты, 2019);
5. VIII международная научно-практическая конференция «Problems of complex development of georesources» (ИГД ДВО РАН, г. Хабаровск, 2020);
6. X всероссийская научно-практическая конференция «Инновационные направления в проектировании горнодобывающих предприятий: Эффективное освоение месторождений полезных ископаемых» (г. Санкт-Петербург, 2020).

Публикации по работе. Результаты диссертационной работы в достаточной степени освещены в 9 печатных работах, в том числе в 3 статьях - в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК) и в 4 статьях - в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus. Получен 1 патент.

Личный вклад автора в получении научных результатов.

Автором изучен и проанализирован опубликованный материал по флотации фосфорсодержащих руд, сформулированы и реализованы научно-исследовательские задачи, обоснованы научные положения.

Непосредственное выполнение лабораторных исследований по флотации, определению минерального и химического состава проб, с последующей обработкой и статистической интерпретацией полученных результатов. Разработка и обосновании эффективных технологических решений переработки

фосфорсодержащих руд с использованием новых реагентов для повышения извлечения пятиоксида фосфора.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы, включающего 122 источника. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста и содержит 92 рисунка и 46 таблиц.

Благодарности. Автор глубоко признателен доктору технических наук, профессору Татьяне Николаевне Александровой и коллективу кафедры обогащения полезных ископаемых Горного университета за оказанную поддержку и научное консультирование на протяжении всей работы.

ГЛАВА 1 ОБЗОР МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ И СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФАТНЫХ РУД

1.1 Основные месторождения фосфатных руд и их практическая значимость для промышленности

Основными областями применения минерального фосфатного сырья являются сельскохозяйственная и химическая промышленность. Фосфатные концентраты используются при производстве фосфорной кислоты и минеральных удобрений. С позиции сельскохозяйственной деятельности фосфорсодержащее сырье является уникальным и невозполнимым ресурсом [6, 59].

Месторождения фосфатных руд в зависимости от своего генезиса делятся на несколько типов [94]:

- морские осадочные месторождения;
- магматические месторождения;
- метаморфические месторождения;
- биогенные месторождения;
- элювиальные месторождения.

Около 80% перерабатываемых фосфатных руд относятся к карбонатному осадочному типу. Основными сопутствующими примесями этих руд являются карбонаты, силикатные минералы и мелкодисперсные глины. Фосфатные руды, относящиеся к магматическому типу, составляют 15-20% мировых запасов. Основным рудным минералом является апатит. Магматические фосфатные месторождения располагаются в основном в России, Южно-Африканской Республике, Канаде, Финляндии и Бразилии с варьированием содержания P_2O_5 от 4% до 15% (рисунок 1.1) [94, 8, 5]. В России самые крупные магматические месторождения фосфорсодержащей руды приурочены к Хибинскому массиву Кольского полуострова [34]. Для переработки фосфатных руд могут применяться различные методы, в том числе магнитная сепарация, гравитационные методы и прокаливание. Выбор

технологии переработки зависит от типа руды, состава примесей, степень раскрытия рудных минералов, экономическая рентабельность [45, 20].

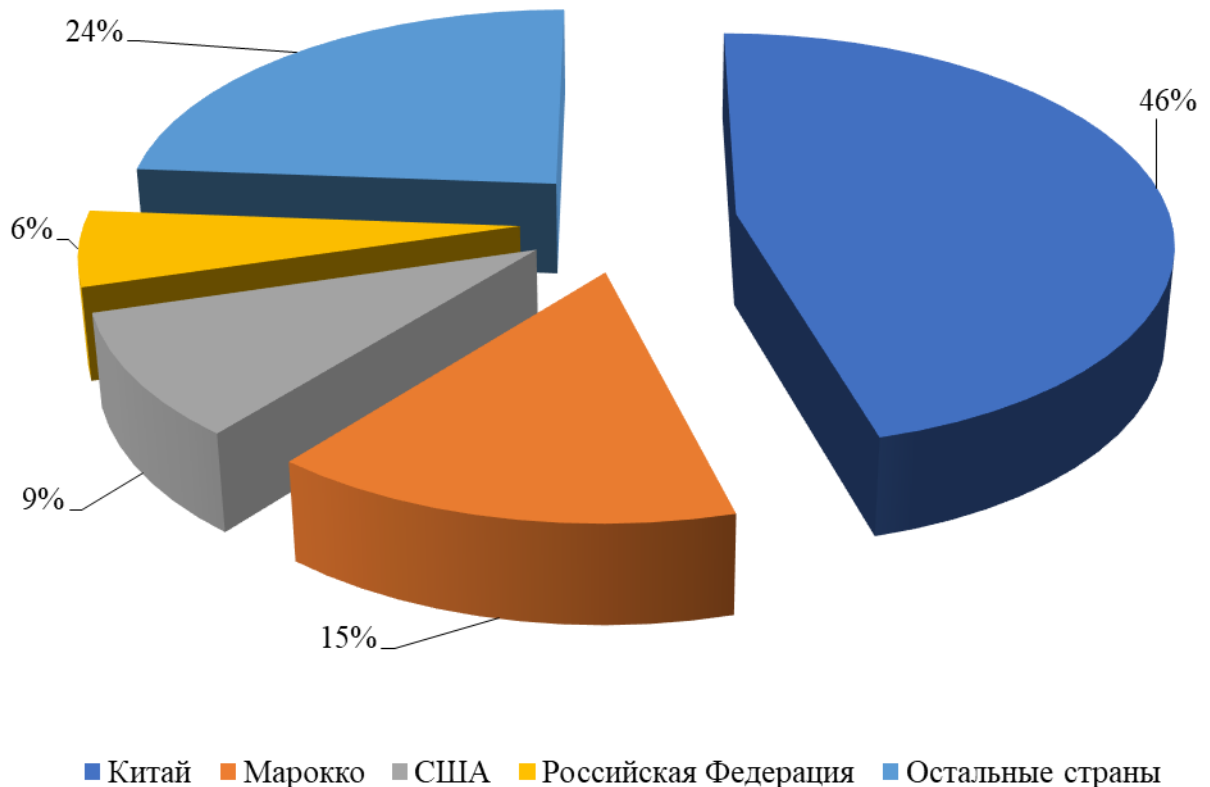


Рисунок 1.1 – Распределение общемирового производства фосфорсодержащего сырья по странам [80]

В 2019 году общее мировое производство фосфатов составило около 240 миллионов тонн. Лидерами по производству фосфорсодержащей продукции являются Китай, Марокко, Соединенные Штаты и Россия с соответствующими долями от мирового рынка: 45,8% (110 млн т), 15% (36 млн т) и 9,58% (23 млн т), 5,83% (14 млн т) соответственно. Оставшаяся часть приходится на Бразилию, Иорданию, Египет и Саудовскую Аравию [80].

Оценки мировых запасов и доступности фосфатной руды значительно варьируются, как и предполагаемое время их исчерпания. Учитывая сильную взаимосвязь между спросом на сельскохозяйственную продукцию и производством удобрений, исследователи предполагают значительное увеличение потребности в продукции фосфорсодержащего минерального сырья. Общий объем запасов фосфатного сырья оценивается в 69 миллиардов тонн с временем полного истощения от 60 до 130 лет. Запасы в Марокко и

Западной Сахаре в общем рассматриваются как наиболее качественные и составляют 72% от мировых запасов. Другие важные источники фосфатного сырья располагаются в Китае, Алжире, Сирии, Южной Африке, Саудовской Аравии, Египте, Иордании, США и Австралии [35].

Фосфатная руда является одним из важнейших минеральных ресурсов Египта. Основные месторождения фосфатных руд Египта приурочены к ближневосточной североафриканской фосфогенной геологической провинции позднемелово-палеогенового периода и расположены в трех регионах страны: Западная пустыня, долина Нила и побережье Красного моря. Основные мировые фосфоритовые бассейны образуют гигантский пояс, занимающий территорию, ориентированную вдоль южного и восточного побережий Средиземного моря. Примесями в отложениях фосфатного сырья являются мергели, известняки, силикаты, углеродистый материал, пирит, глауконит, фосфатизированные костные останки и другие органогенные отложения. Мощность индивидуальных пластов фосфоритов составляет 0,1-6,0 м. Минералогически и химически фосфориты в месторождениях пояса схожи. Они состоят из мелких (0,1-0,5 мм) фосфатных зерен (пеллетов, заключенных в фосфатном или известковом цементе. Состав фосфатной части соответствует карбонатфторапатиту. Содержание P_2O_5 в фосфоритах высокое, 28-35%. По внешнему виду фосфориты напоминают мелко- и среднезернистые рыхлые или плотные песчаники. Месторождения меньшего объема расположены в Куркуре и Дунголе, оазисе Бахария, Вади-Кене, Вадиарабе и Синае (рисунок 1.2) [13, 76].

Начало добычи фосфатной руды в Египте датируется 1908 годом, где началась разработка месторождений в долине Нила. В 1911 началась разработка месторождения рядом с гордом Эль-Харга.

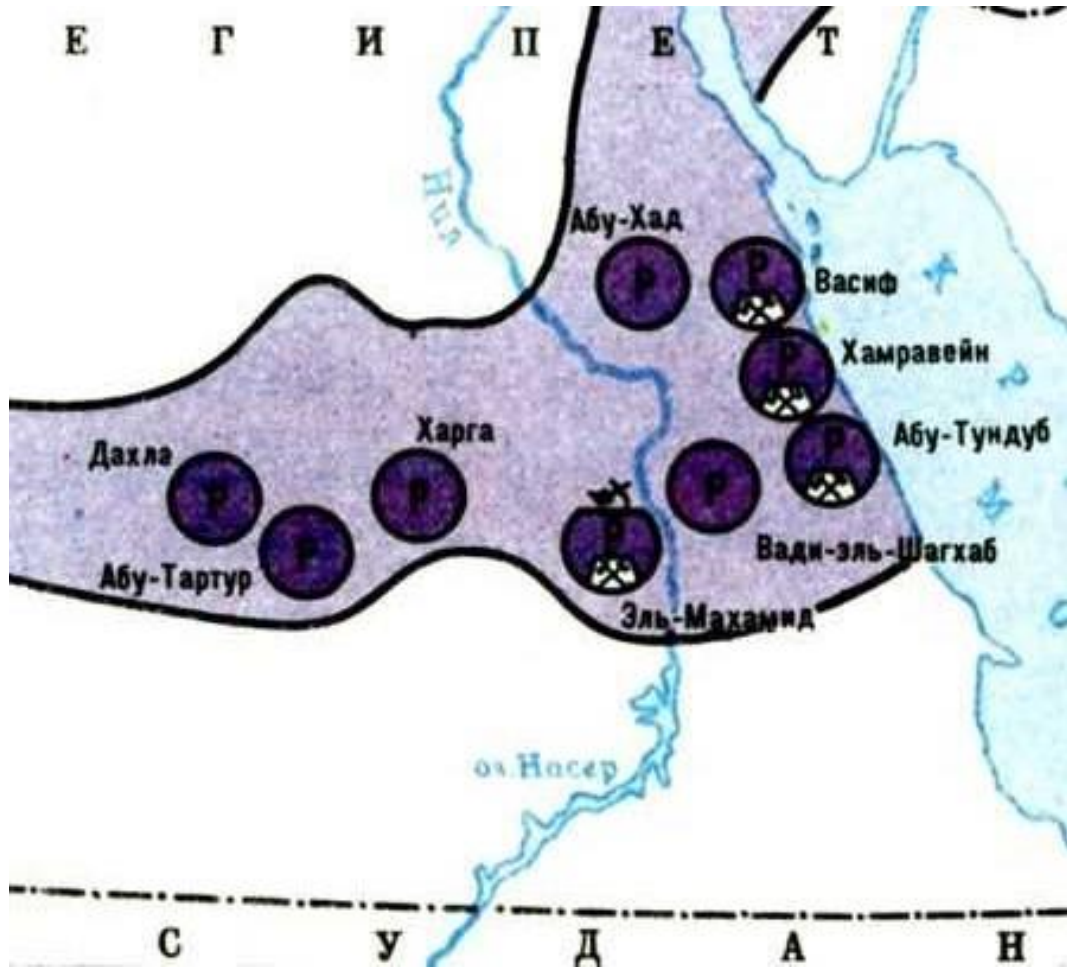


Рисунок 1.2 – Расположение основных месторождений фосфатной руды Египта [76]

Египетские месторождения можно отнести к морским осадочным отложениям переходного типа. В месторождениях преобладают терригенно-карбонатными породы. Суммарная мощность пластов колеблется в пределах 20 м. Залегание рудных массивов почти горизонтальное [76].

1.2 Минералого-технологические особенности фосфатного сырья

Для руды каждого месторождения фосфатной руды в зависимости от его типа и генезиса характерен индивидуальный минералого-химический состав. Основные промышленные минералы фосфатных руд в зависимости от генезиса месторождения приведены в таблице 1.1 [27].

Выбор технологического решения по обогащению и переработке, а также требования к готовой продукции обуславливаются качественным и количественным составом примесей в руде. Качественный фактор наличия примесей был взят за основу классификации руд с позиции обогатительного

передела. В зависимости от преобладающего в руде минерала фосфатные руды можно разделить на несколько категорий [4]:

- руды с высоким содержанием силикатов;
- руды с высоким содержанием глинистых минералов;
- карбонатные осадочные руды;
- руды с органическими включениями – «черные фосфаты»;
- руды магматического происхождения.

Таблица 1.1 – Основные промышленные фосфорсодержащие минералы [34]

Минерал	Химическая формула	Тип генезиса месторождения руды
Апатит	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$	Магматическо-метаморфический
Коллофанит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$	Осадочный
Даллит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$	Морские осадочные отложения
Франколит	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Na})_{10}(\text{PO}_4, \text{SO}_4, \text{CO}_3)_6\text{F}_{2-3}$	Морские осадочные отложения

Основным процессом конечной переработки фосфорсодержащего сырья остается кислотное выщелачивание. На базе технологии этого процесса производится оценка влияния примесей на эффективность и рентабельность производства (таблица 1.2).

Руды с высоким содержанием силикатов характеризуются преобладанием минералов пустой породы, такие как кварц, халцедон и другие. Наибольшую сложность при переработке таких руд представляет близость физико-механических свойств рудных и слагающих минералов. Глинистые руды характеризуются наличием алюмосиликатов, преимущественно представленных каолинитом и пироксеном. В руде алюмосиликаты представлены в виде тонкодисперсных включений, что приводит к повышенному шламообразованию на этапе рудоподготовки и обогащения [17].

Основными минералами пустой породы карбонатных осадочных руд являются кальцит и доломит. Присутствие этих минералов при кислотном выщелачивании создает два основных негативных фактора [50, 68]:

- повышенное потребление агента выщелачивания, что приводит к понижению рентабельности производства;

- **повышение вязкости жидкости, что снижает возможность фильтрационного отделения гипса**

Таблица 1.2 – Влияние основных примесей фосфатных руд на эффективность переработки [58]

Примесь	Источник примеси в сырье	Приемлемое содержание	Положительное влияние на процесс дальнейшей переработки	Негативное влияние на процесс дальнейшей переработки
Al ₂ O ₃	алюмосиликаты, метаварисцит, ваввелит, крандаллит, варисцит	До 3%	Низкое содержание примеси увеличивает скорость роста кристаллизации гипса, что повышает скорость фильтрации. Снижение коррозионной способности фтора-иона.	Высокие содержания примеси снижают извлечение P ₂ O ₅ . Способствует повышению вязкость агента выщелачивания, что приводит к снижению производительности процесса
Fe ₂ O ₃	гетит, магнетит, гематит, стренгит	До 2%	Возможность получения железосодержащего концентрата	Снижение скорости фильтрации, повышение шламообразования
MgO	доломит, анкерит	Менее 1%	Повышает пищевую ценность возвращаемых сельскохозяйственных культур	Повышенное содержание примеси приводит к увеличению потребления кислоты
F ₂	флюорит, фторапатит, франколит	До 4%	Возможность получения сырья для производства фтора	Повышенное содержание примеси приводит к снижению эффективности гипсовой фильтрации, повышению шламообразования и коррозионного износа
SiO ₂	кварц, алюмосиликаты	Около 2%	Обезвреживание активного фтора	Повышение абразивного износа оборудования
Cl ₂	хлорапатит	Менее 0,03%	-	Повышение коррозионного износа оборудования
CaO	кальцит, доломит, анкерит, флюорит, гипс, крандаллит, апатит	Соотношение CaO:P ₂ O ₅ менее чем 1,6	Повышает реакционную способность фосфатной руды	Повышенное содержание примеси приводит к увеличению потребления кислоты и снижения эффективности выщелачивания за счет формирования нерастворимых соединений

Большинство магматических месторождений по всему миру находятся в Южной Бразилии, Юго-Восточной Африке, Финляндии, Швеции и России. Магматические запасы фосфатов обычно бывают трех типов: карбонатитовые, нефелиново-сиенитные и пироксенитные каждый из этих типов месторождений богат фторапатитом (Ca₅(PO₄)₃F), но может значительно отличаться по примесям минералов. Для магматических фосфатных руд также

характерно высокое содержание сульфидов, железосодержащих минералов [67, 68].

1.3 Теория и практика обогащения фосфатных руд

1.3.1 Обзор способов переработки фосфатных руд

Основными методами обогащения фосфатных руд являются методы первичного отделения шламов (промывка, оттирка), флотационное обогащение, магнитное обогащение, декарбонизирующий обжиг и гравитационные методы обогащения (таблица 1.3). Выбор технологической схемы переработки зависит от текстурно-структурных особенностей руды, взаимоотношения и степени раскрытия минеральных сростков, свойств примесей и генезиса руды [30, 3, 99, 66].

Таблица 1.3 – Методы переработки фосфатных руд и их область применения [99]

Метод переработки	Тип фосфатной руды	Область применения
Флотация	руды с высоким содержанием силикатов; карбонатные осадочные руды	Является основным методом обогащения фосфатных руд
Оттирка и дешламация	руды кор выветривания	Применяется для нивелирования негативного эффекта шламообразования на процесс флотации
Гравитация	руды осадочного происхождения	Применимо для предконцентрации сырья перед дальнейшей переработкой
Магнитные методы обогащения	руды богатые магнитными минералами (магнетит)	
Прокаливание	карбонатные осадочные руды	Применимо для регионов с дешевой энергией и ограниченными водными ресурсами
Электростатическая сепарация	руды с высоким содержанием силикатов	На стадии лабораторных испытаний
Кислотное выщелачивание	карбонатные осадочные руды	

Метод первичного отделения шламов наиболее широко применяется для богатых осадочных фосфатных руд с высоким содержанием глинистых минералов. Данный подход реализован при переработке руд месторождений в провинции Юньнань, Китай. На операции дешламации и оттирки поступает руда классом крупности -25 мм. В результате получают предварительный

концентрат с содержанием P_2O_5 свыше 32%. Однако при этом наблюдается ввысоке извлечение ценных компонентов в хвосты [99].

Другим примером реализации технологии является отделение доломита перед флотационным обогащением руд фосфатных месторождений во Флориде. Сущность процесса состоит в последовательности операций оттирки, классификации и дешламации (рисунок 1.3). Мелкодробленая руда подвергается оттирке, после чего поступает на операцию классификации. Крупный класс сразу поступает на дешламацию, а мелкий дополнительно доизмельчается. Полученные продукты объединяются, и снова поступают на оттирку и затем на дешламацию.

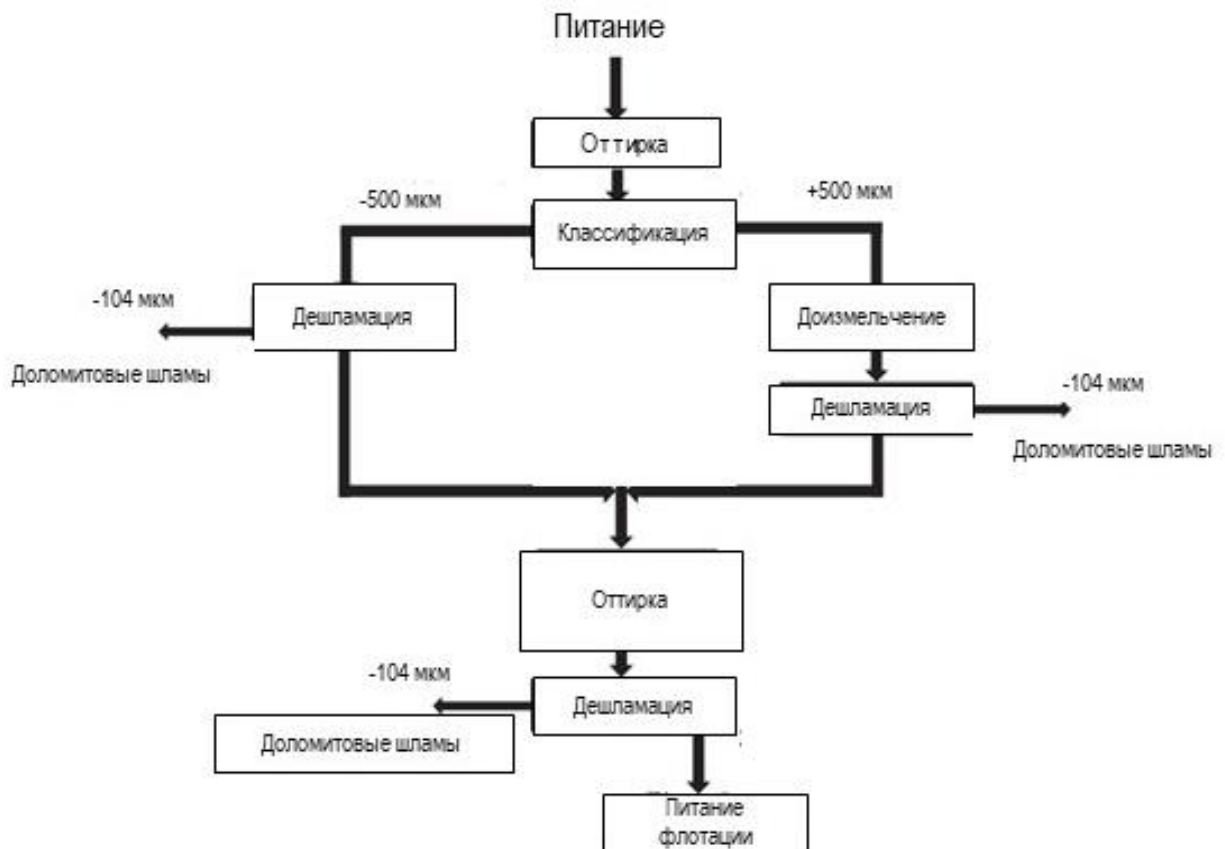


Рисунок 1.3 – Технологическая схема отделения доломита оттиркой и дешламацией [88]

В результате получается три продукта: первичные и вторичные доломитовые шламы. Конечный продукт технологической схемы отправляется на флотационное обогащение [88, 25].

Таким образом, данный подход может рассматриваться только как метод предварительной концентрации ценных компонентов, из-за высоких потерь фосфорсодержащих минералов с хвостами [75].

Также в качестве способа предварительной концентрации фосфорсодержащей руды может использоваться электростатическая сепарация. Преимуществами такого подхода являются снижение энергозатрат на измельчение, затрат на химические реагенты и потребления воды. К недостаткам можно отнести низкую производительность электростатических аппаратов, что делает его не применимым для промышленного производства [10].

Магнитные методы обогащения получили распространение в практике обогащения магматических фосфатных руд. Основная цель данного подхода состоит в выделении железосодержащих минералов: магнетит и титаномагнетит. Примером применения технологии является обогащение комплексной карбонат-фосфатной руды месторождения «Баррейро» в Бразилии. Процесс состоит из нескольких последовательных этапов: низкоинтенсивная магнитная сепарация, обесшламливание, флотация и высокоинтенсивная магнитная сепарация [71]. Между тем подтверждено, что магнитная сепарация имеет перспективное применение при обработке крупнозернистых осадочных фосфатных руд для удаления магнитных примесей. Также экспериментально протестирована высокоградиентная магнитная сепарация (HGMS) для обогащения египетской высокосортной фосфатной руды месторождения «Абу-Тартур». Класс крупности питания операции составил $-210+38$ мм. Удаление доломитов позволило получить концентрат с содержанием 31,2% P_2O_5 и извлечением в 70% [55].

Основная проблема при гравитационном обогащении фосфатной руды состоит в близких значениях плотности слагающих минералов, что затрудняет извлечение тонкодисперсных минеральных зерен рудных минералов. Однако для крупных минеральных зерен гравитационный способ обогащения не теряет своей эффективности. Данный подход реализован для обогащения

фосфатных руд месторождений провинции Ийчанг, Китай. После грохочения мелкодробленной руды подрешетный продукт направляется в операцию тяжелосредней сепарации. В качестве утяжелителя в процессе используется магнетит для создания плотности пульпы в пределах от 2,85-2,91 г/см³ [11]. Минералы пустой породы направляются в лёгкую фракцию, а рудные минералы в тяжелую фракцию. Отделение магнетита от продуктов обогащения производится магнитной сепарацией [116].

Отдельную нишу в вопросах переработки фосфатной руды занимают химические методы. К таким способам относят кальцинацию и кислотное выщелачивание. Около 10% производства фосфатов приходится на процессы кальцинирования [4]. В процессе прокаливания карбонатные минералы разлагаются с образованием оксида кальция и оксида магния при температуре около 950°C и углекислого газа. Полученный продукт обрабатывают раствором NH₄Cl или NH₄NO₃ с концентрацией около 5%. В ходе химической реакции образуются Ca(OH)₂ и Mg(OH)₂, в последствие отделяемые со шламами в процессе классификации [121].

Сущность кислотного выщелачивания состоит в избирательном растворении карбонатных минералов в кислоте. Как результат карбонаты растворяются с образованием солей кислоты, используемой для выщелачивания, а фосфаты остаются в кеке. Применение минеральных кислот часто приводит к растворению P₂O₅, что снижает его извлечение в концентрат. Органические кислоты более селективно растворяют карбонаты. Наиболее широкое применение в процессе выщелачивания получили молочная кислота, муравьиная кислота и янтарная кислота [119, 120, 52]. К недостаткам такого метода относят высокую стоимость агентов выщелачивания и время самого процесса, что понижает его рентабельность [69].

Наиболее универсальным методом обогащения и переработки фосфатных руд является флотация, на которую приходится около 60% всего мирового производства фосфатных концентратов для выщелачивания [78, 44, 15]. Таким образом, для получения высококачественных концентратов

и одновременного достижения максимальной комплексности использования фосфатных руд необходимо комбинировать эти процессы с флотацией, образуя совместный процесс обогащения [32].

1.3.2 Особенности флотационного обогащения фосфатных руд

С позиции флотационного обогащения выделяют два основных вида фосфатного сырья: апатитовые руды, относящиеся к магматическому типу и фосфоритные руды, относящиеся к осадочному типу. Основным рудным минералом руд первого типа является апатит, с высокой степенью раскристаллизации и низкой пористостью поверхности [22]. Фосфатные руды магматического происхождения считаются более легко обогащаемыми с помощью пенной флотации, чем осадочные фосфаты, ввиду низкой пористости апатита, а также низкого содержания карбонатов. В фосфоритовых рудах основные рудные минералы представлены франколитом (штаффелитом), доллитом и коллофанитом. Генезис такого типа руд связан с жизнедеятельностью доисторических морских организмов, что обуславливает высокое содержание карбонатов. Для каждого типа фосфатных руд характерны свои особенности применяемых решений по флотационному обогащению [21, 38].

Широкий спектр научных исследований посвящен изучению влияния минералого-технологических и поверхностных свойств руды на эффективность процесса флотации [1, 2]. Основная проблема при переработке карбонатных фосфатных руд состоит в близости поверхностных свойств рудных минералов и карбонатных минералов пустой породы [12]. В большей степени это обусловлено присутствием в адсорбционном слое ионов $(\text{CO}_3)^{-2}$ и F^- , которые наряду с катионами Mg^{2+} на Ca^{2+} , связывают оксигидрильные собиратели, что понижает их селективность [41, 114, 26].

В работе [41] установлено, что поверхность фосфорсодержащих минералов подвержена воздействию растворенных ионов солеобразных минералов и карбонатов. В ходе происходящих поверхностных реакций на

рудных минералах появляется пленка из нерастворимых карбонатов щелочноземельных металлов. Это связано с повышением скорости растворения карбонатных минералов обусловленное присутствием в пульпе ионов Mg^{2+} [14, 101]. Влияние ионов щелочноземельных металлов исследовалось оценивалось в рамках исследования взаимосвязи жесткости воды и эффективности флотационного обогащения. В работе [62] исследована возможность снижения негативного влияния активации минералов пустой породы при флотации в оборотной воде. Предлагается подача карбоната натрия (сода) в процесс измельчения для десорбции катионов кальция, что повышает селективность флотационного обогащения апатитовых руд. В работе [62] оценивалось влияние ионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , F^- , PO_4^{3-} на структуру и стабильность флотационной пены. Установлено, что при флотации апатита в присутствии соевого масла повышение жесткости воды приводит к низкой стабильности пены. Присутствие ионов магния в пене приводит к укрупнению размеров пузырька, что снижает несущую способность пены. Присутствие ионов фтора благоприятно влияют на флотацию апатита, что, вероятно, обусловлено связыванием ионов, обуславливающих жесткость воды (рисунок 1.4).

Другим аспектом исследований флотационного обогащения фосфатных руд является анализ влияния распределения флотационного питания по крупности. Практический опыт показывает, что эффективность флотационного обогащения выше при грубом помоле. Одним из объяснений является повышенная неселективная адсорбция реагентов из-за высоких значений свободной поверхностной энергии. Однако, проведенные исследования показывают, что для руд различных месторождений нет единой крупности питания, при которой достигается наибольшая эффективность флотации [72, 104, 105].

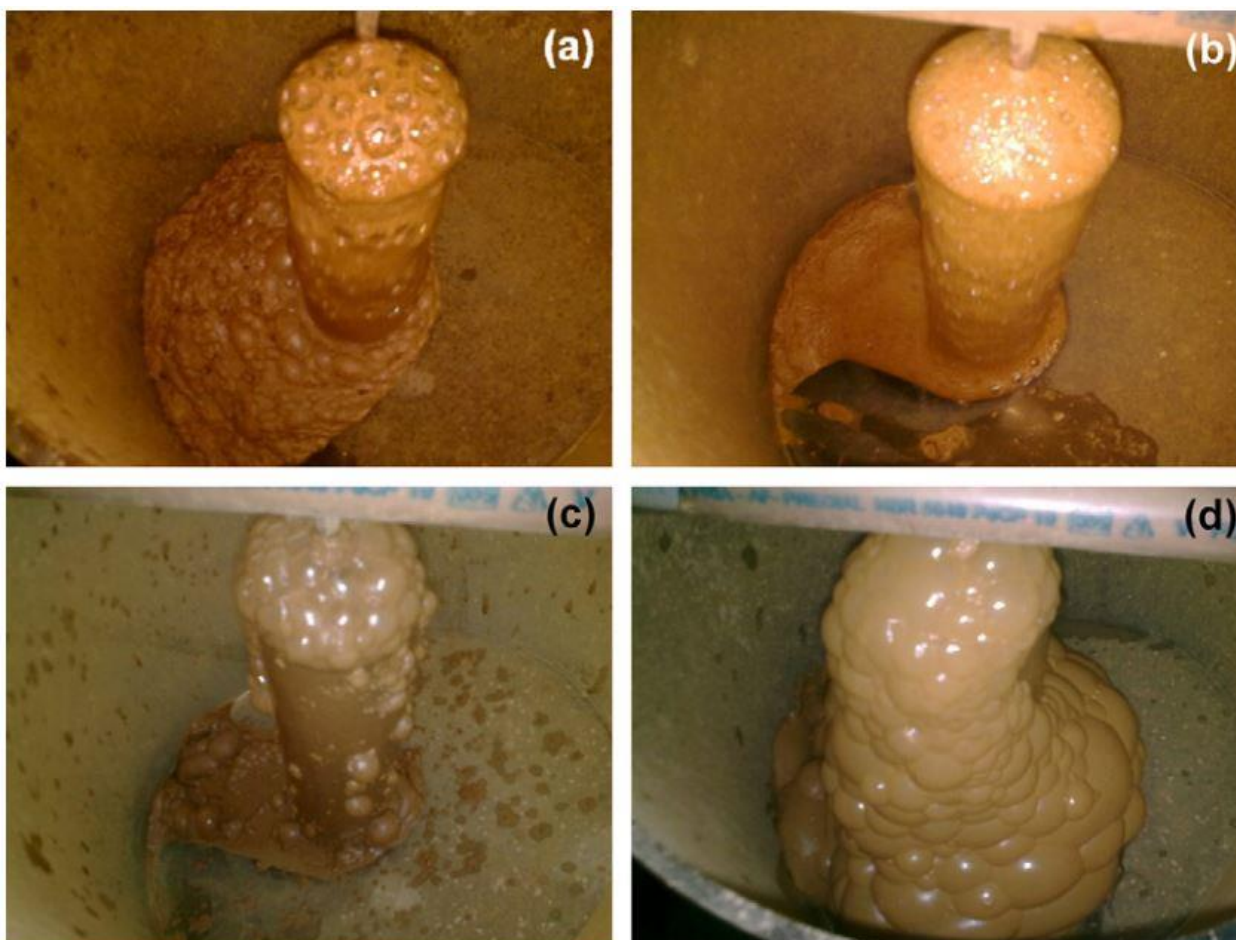


Рисунок 1.4 – Результаты исследования структуры пены при различном ионном составе пульпы (а – стандартные условия, б – $C[F^-] = 500$ мг/л, в – $C[Ca^{2+}] = 500$ мг/л, г – $C[Mg^{2+}] = 500$ мг/л [14])

Это обуславливается различной степенью раскрытия минеральных сростков в процессе рудоподготовительных операций. Таким образом, при разработке технологических решений флотационного обогащения необходимо не допускать переизмельчения материала и добиваться эффективного раскрытия сростков рудных минералов.

В практике обогащения фосфатных руд реализуют два вида флотации: прямую и обратную. Целью как прямой флотации, так и обратной состоит в селективном извлечении ценных компонентов. При прямой флотации создают условия для гидрофобизации апатита, его прилипания к пузырькам и выноса в пену. Для каждого режима флотации одним из важнейших факторов, влияющих на селективность извлечения рудных минералов является реагентный режим. Эффективность флотационного обогащения зависит от

правильной комбинации собирателя и депрессора для выбранной схемы [39, 81, 87].

При флотации фосфатных руд наиболее распространенным депрессором силикатных минералов является силикат натрия (жидкое стекло) [16]. Механизм подавления флотации кварца в присутствии жидкого стекла был исследован при $pH=7$. Гидрофильность кварца объяснялась закреплением на поверхности комплекса $Si(OH)_4$ [109]. Также была исследована возможность депрессии силикатов при применении гидрокарбоната натрия. Влияние данного депрессора может быть обусловлено снижением активирующего действия ионов кальция на флотацию силикатных минералов [106]. Также исследована возможность применения крахмала как депрессора породообразующих силикатных минералов. Однако, главным его недостатком является низкая селективность, что понижает качество получаемого концентрата [97]. Для обратной флотации фосфатной руды используют депрессоры фосфорсодержащих минералов: неорганические кислоты и их различные соли. Принцип их действия основан на образовании нерастворимых соединений, связывающий ионы Ca^{2+} на поверхности рудных минералов [113].

При прямой и обратной анионной флотации фосфатных руд в качестве собирателей применяют жирнокислотные собиратели или же их соли [57, 61]. Длина углеводородного радикала варьируется в пределах от 12 до 18 атомов углерода [61]. Для повышения рентабельности переработки используют отходы производств различных масел, где жирные кислоты являются побочным продуктом. Широко распространенная практика использования для флотации отходов производств талловых масел и переработки нефтей. Альтернативными источниками жирных кислот могут служить производства растительных масел: гидрогенизированное соевое масло, хлопковое масло [73]. Действие этих реагентов основано на образовании нерастворимых соединений ионов кальция с анионами жирных кислот [96].

В работе [74] изучено действия олеата натрия как селективного собирателя апатита. Исследования были проведены для диапазона значений рН от 6,0 до 11,0. К. Получены зависимости извлечения и содержания кальцита и апатита в зависимости от рН среды (рисунок 1.5). Наибольшее значение извлечения апатита было достигнуто в районе значения 8,6.

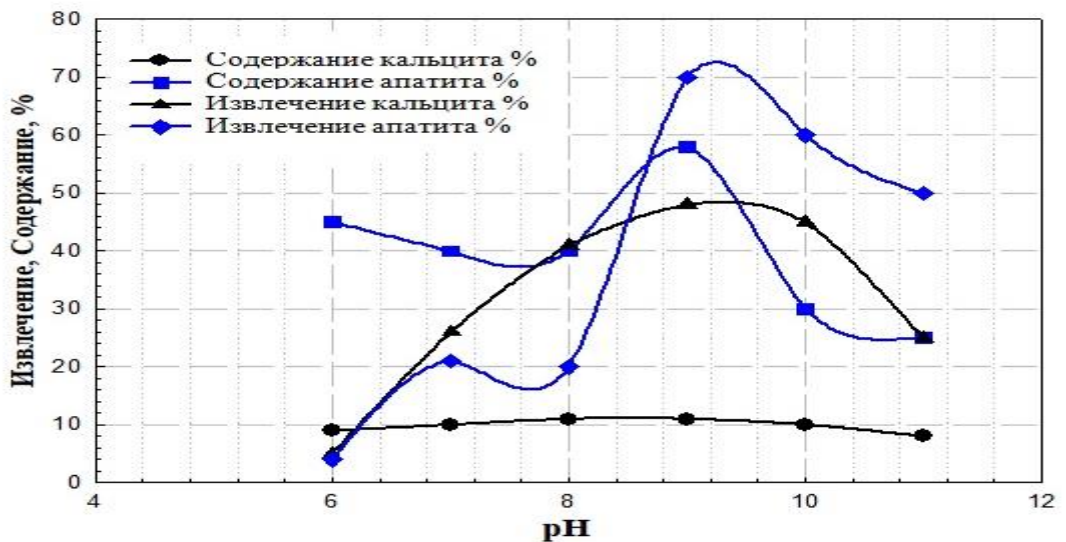


Рисунок 1.5 – Зависимости содержания и извлечения апатита и доломита во флотационном концентрате при применении олеата натрия [74]

Для обратной флотации фосфатных руд и извлечения силикатных минералов в пенный продукт применяют катионные собиратели. Основным примером могут служить амины различного строения и их эфиры. Преимущества применения таких собирателей состоит в сниженном расходе по сравнению с оксигидрильными собирателями. К недостаткам можно отнести высокую чувствительность к присутствию шламов [19].

Для оценки селективности действия реагентов-собирателей применяются методики, основанные на современных методах анализа структуры и свойств соединений. Для исследования сорбции оксигидрильных собирателей на минералах фосфатных руд реализовано применение методов микроскопии высокого разрешения и ИК-спектроскопии. Данные методы позволяют визуализировать и проводить определение продукты поверхностных реакций и сорбции соединений и количественно устанавливать их распределение по поверхности минерала. В результате

исследования для апатит-штаффелитовых руд установлено преобладание химической формы закрепления жирнокислотных собирателей на поверхности кальцита, и смешанной формы сорбции для апатита и штаффелита [36, 111].

Широкий спектр научных работ посвящен проблеме применения современного флотационного оборудования для обогащения фосфатных руд. Проведенные исследования подтверждают возможность обогащения тонких классов апатита при применении колонной флотации (рисунок 1.6). С одной стороны это достижимо за счет увеличения вероятности столкновения минеральных частиц с пузырьками и снижения вероятности открепления частицы от пузырька с другой [33, 89, 102].



Рисунок 1.6 – Лабораторная установка колонной флотации апатитовых руд [89]

Другим подходом является анализ кинетики флотационного обогащения фосфорсодержащих руд. Базовый принцип такого подхода состоит в оценке времени необходимого для извлечения ценного компонента в концентрат. На эффективное время флотации влияет множество факторов, начиная с минералого-технологических свойств сырья, заканчивая топологией схемы обогащения и параметрами работы оборудования. Для этого создают математические модели, представляющие собой зависимость извлечение

компонента от времени флотации. Для повышения точности описания процесса весь флотируемый материал разделяют на несколько классов схожих по скорости флотации. Такой подход позволяет выделять определенные параметры сырья и оценивать их влияние на эффективность процесса. [53, 49, 29].

1.3.3 Практика флотационного обогащения фосфатных руд

Наиболее легкообогатимыми с позиции флотации фосфатными рудами являются безкарбонатные и малокарбонатные руды. Наиболее труднообогатимыми являются фосфатно-карбонатные руды, ввиду близости поверхностных свойств слагающих минералов.

В случае переработки легкообогатимых руд процесс отделения ценных минералов от пустой породы происходит при рН 9-9,5 и с загрузкой оксигидрильных собирателей [98, 107]. При реализации прямой флотации фосфатные руды предварительно подвергаются операциям обесшламливания и классификации для удаления фракции тонкозернистых силикатов и глин [46, 79, 83].

Примером легкообогатимого фосфатного сырья являются руды Хибинских месторождений. Среднее содержание в руде составляет P_2O_5 колеблется в пределах от 15% до 18%. Основной рудный минерал-апатит тонковкраплен в массив пустой породы, состоящей в основном из нефелиновых сиенитов и полевых шпатов. Принципиально технологическая схема обогащения состоит из цикла рудоподготовки и цикла флотации (рисунок 1.7). В ходе операции рудоподготовки добытая руда дробится и измельчается до 50-55% класса крупности -0,074 мм. При флотации используют смесь таллового масла и технических жирных кислот, в некоторых случаях добавляют окисленный петролатум и вторичный масляный гудрон. Для омыления смеси и контроля рН во флотацию загружают едкий натр. Флотация происходит при щелочном рН в диапазоне от 9,5 до 10. Изменяя соотношение компонентов собирательной смеси возможно достичь

требуемого извлечения апатита в концентрат и необходимой устойчивости пены.

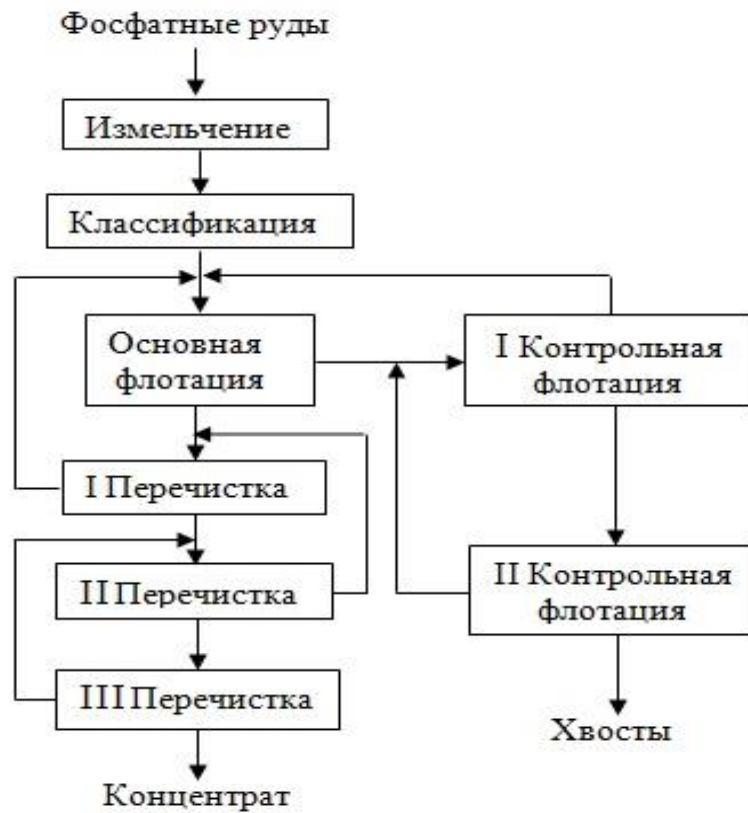


Рисунок 1.7 – Принципиальная технологическая схема обогащения апатитовых руд группы Хибинских месторождений [82]

Процесс флотационного обогащения реализован в одном цикле с одной основной флотацией, тремя перекидками и двумя контрольными флотациями. В результате получают концентрат с содержанием P_2O_5 - 39% [82]. Особую трудность при флотации представляет ошламование частиц, что приводит к повышенному расходу реагентов и покрытию частиц рудных минералов пустой породой. Данная проблема была решена применением ионогенных реагентов на основе оксипропиленовых соединений.

С целью повышения комплексности обогащения возможно дополнительное извлечение нефелина для дальнейшей его переработки и получения алюминия. Хвосты флотации обесшламывают и при $pH=10,5-11,0$ с высоким расходом собирательной смеси извлекают темноцветные минералы

(эгирин, сфен, титаномагнетит). Камерный продукт флотации представляет собой нефелиновый концентрат с содержанием Al_2O_3 равным 28%.

Другим примером фосфатных руд магматического происхождения могут служить руды месторождения «Пхалаборве» в Южной Африке (рисунок 1.8). Содержание P_2O_5 в исходной руде составляет 7%. Особенность данной руды состоит в присутствии сульфидных медных минералов и окислов железа [90]. После рудоподготовительных операций основной обогатительный передел руды состоит из трех этапов: сульфидная флотация, магнитная сепарация и апатитовая флотация. В операцию сульфидной флотации загружают бутиловый ксантогенат калия и при $pH=8,0-8,5$ получают медный концентрат. Камерный продукт флотации отправляют на мокрое магнитное обогащение для извлечения гематита. После чего проводят апатитовую флотацию с загрузкой жирнокислотного собирателя. Цикл апатитовой флотации состоит из одной основной флотации, двух перечисток и контрольной флотации. Извлечение апатита при такой схеме в концентрат составляет около 75%–80%.

В работе [43] был рассмотрен другой подход флотационного отделения силикатов от апатита. Объектом исследования являлись руды фосфатного месторождения в долине Нила, Египет. В качестве собирателя была использована олеиновая кислота, а для депрессии силикатных минералов был использован силикат натрия. Олеиновая кислота использовалась в качестве собирателя, а силикат натрия в качестве депрессора силикатов. Расходы собирателя и депрессора составили соответственно 1,5 кг/т и 0,5 кг/т. Для регулирования pH использовали HCl , $NaOH$ и Na_2CO_3 . В результате прямой анионной флотации был получен фосфатный концентрат 29,5% P_2O_5 с извлечением около 68,06%.

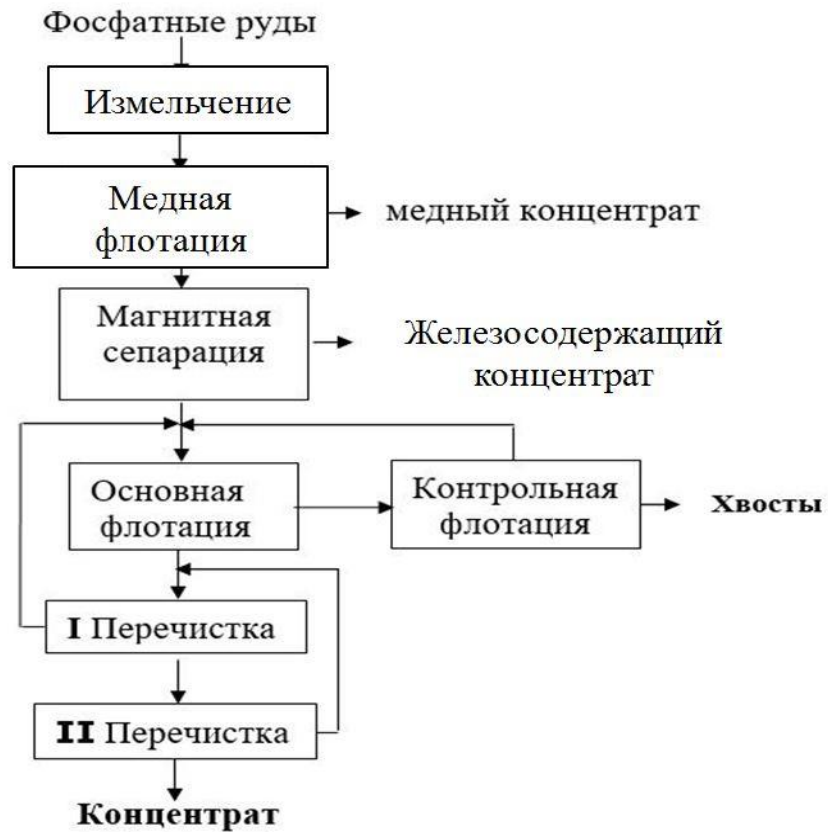


Рисунок 1.8 – Принципиальная технологическая схема обогащения фосфатных руд месторождения «Пхалаборве» [90]

Прямая анионная флотация также применима для обогащения карбонатных фосфатных руд [77]. Флотационное обогащение реализовано в два этапа: цикл фосфатной флотации и цикл доломитовой флотации (рисунок 1.9) Для флотации фосфорсодержащих минералов подают мыла жирных кислот и жидкое стекло для депрессии силикатов. В итоге в черновой фосфатный концентрат вместе с фосфорсодержащими минералами уходят и карбонаты. Отделение карбонатов производят, предварительно понижая рН лимонной и серной кислотой, после чего с применением жирнокислотных собирателей флотируют доломит. В результате получают фосфатный концентрат, доломитовый продукт и отвальные хвосты [100].

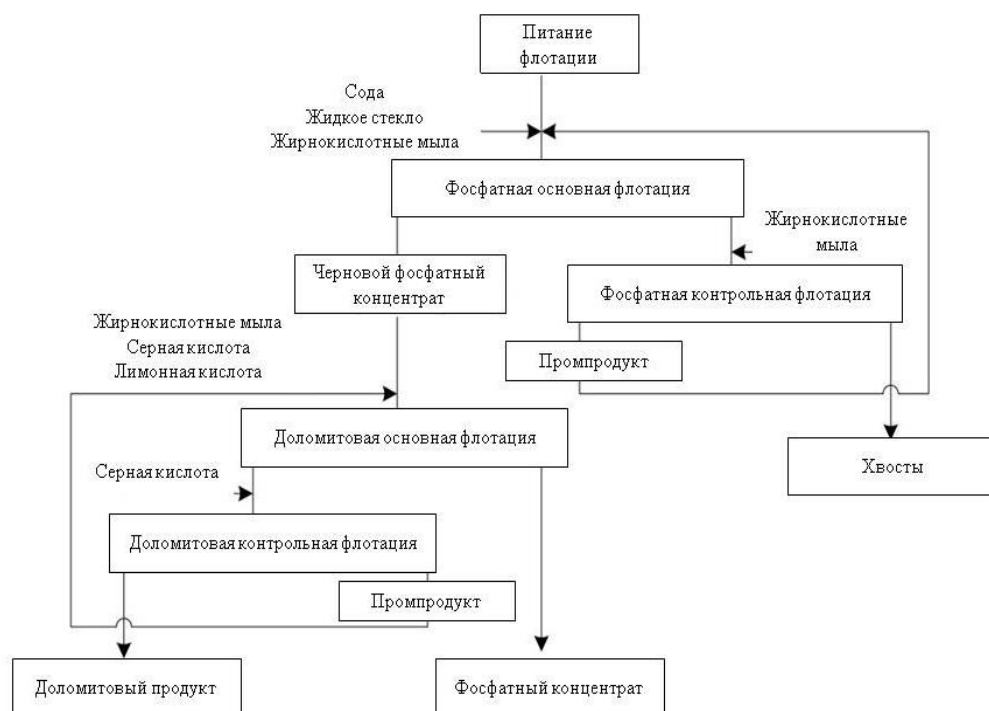


Рисунок 1.9 – Схема флотационного обогащения карбонатных фосфатных руд с применением анионной флотации [100]

В работе [47] показана эффективность применения колонной флотации при обогащении магматических фосфатных руд. В результате исследований установлена возможность получения концентрата с содержанием P_2O_5 равным 30,5% и извлечением 80,8%. В качестве собирателя был использован продукт дистилляции коксового масла. Для депрессии силикатных минералов был использован кукурузный крахмал.

Обратная флотация фосфатных руд применяется для переработки труднообогатимых руд осадочных фосфатных месторождений с высоким содержанием карбонатных минералов [51, 60]. При обратной флотации апатитовых руд в пенный продукт переходят минералы пустой породы. Различают катионную и анионную обратные флотации в зависимости от типа применяемого собирателя [91, 107, 115]. При гидрофобизации минералов пустой породы катионными собирателями избирательность адсорбции реагентов обусловлена большей величиной отрицательного заряда поверхности силикатных минералов по сравнению с апатитом [110]. Обратная анионная флотация применяется при обогащении фосфатной руды с высоким

содержанием карбонатов. При обратной анионной флотации разделение карбонатов и фосфорсодержащих минералов происходит в кислой среде. Понижение pH и депрессия фосфорсодержащих минералов достигается добавлением фосфорной кислоты [70]. Рудными минералами в них являются апатит и фторапатит, минералы пустой породы представлены силикатами и окислами металлов [109]. Примером такого подхода является процесс «Краго» для обогащения фосфатных руд Флориды. Процесс состоит из двух этапов: катионной флотации силикатов и флотации фосфатных минералов (рисунок 1.10). На катионную флотацию поступает материал крупностью -500 микрон. В качестве собирателей используются амины. Полученный пенный продукт направляется в отвал, а камерный продукт сгущают и направляют на кондиционирование. Кондиционирование производят при pH больше 9, содержанием твердого равным 70%-72% и загрузкой смеси жирных кислот с аполярными собирателями и содой. После чего пульпа поступает на фосфатную флотацию. Пенный продукт направляется в конечный концентрат, а камерный продукт направляется на классификацию по крупности 420 микрон. Слив направляется в отвал, а пески классификации направляются на контрольную флотацию [122].

Другой подход к обратной флотации состоит в селективной флотации флотации карбонатов. Сущность процесса состоит во флотации жирнокислотными собирателями в диапазоне pH 4-6 без предварительного кондиционирования пульпы. Этот процесс был основан на том, что жирные кислоты быстрее поглощаются карбонатами, чем фосфатами. После карбонатной флотации пульпу кратковременно кондиционировали, а затем фосфаты всплывали без дальнейшего добавления коллектора. На стадии фосфатной флотации получены концентраты, содержащие около 31% P_2O_5 , 0,7% MgO и 4% нерастворимых кислот из сырья 12,1 % P_2O_5 , 8,9% MgO и 29,0% нерастворимых кислот. Суммарное извлечение P_2O_5 достигло около 85% [91, 56].

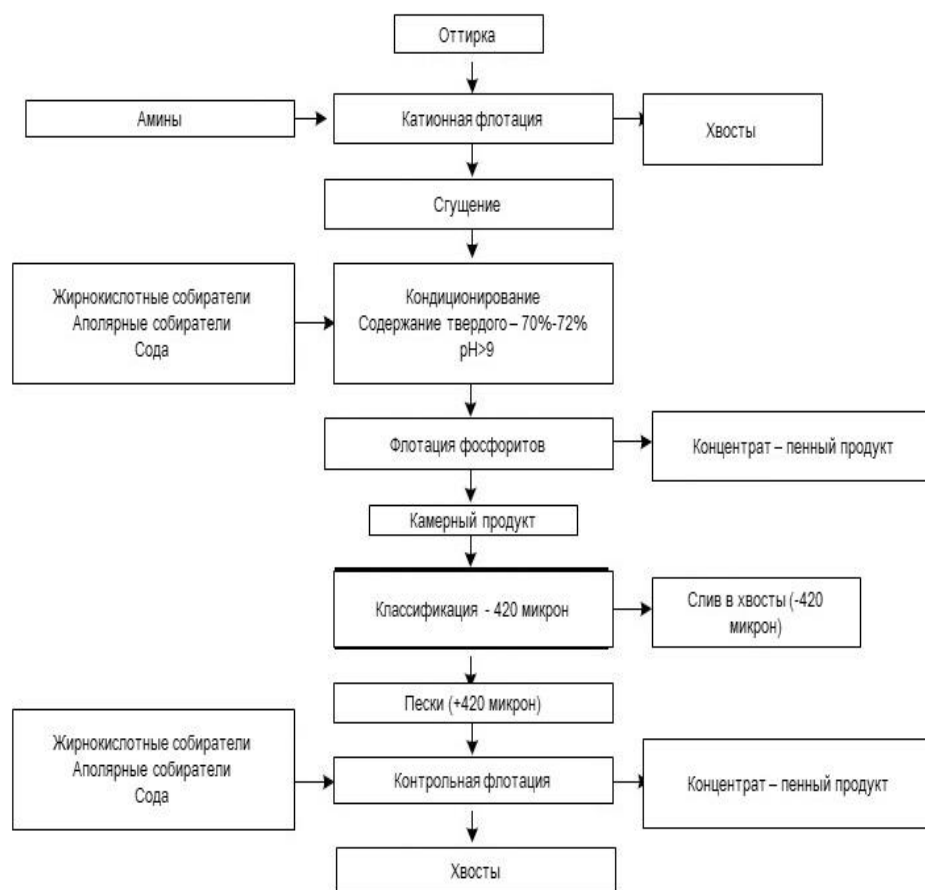


Рисунок 1.10 – Принципиальная технологическая схема процесса «Краго» [122]

Вопросу исследования обратной флотации фосфатных руд также посвящена работа [84, 99]. В работе анализировалось влияние pH, расходов собирателей, крупности питания флотации и различных депрессоров на извлечение фосфатов. В качестве собирателя были использованы олеат калия, а в качестве модификаторов pH использовали KH_2PO_4 , H_3PO_4 , H_2SO_4 и/или $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. В результате исследований установлено, содержание P_2O_5 увеличивается в зависимости от применяемого депрессора в ряду: H_2SO_4 - $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - KH_2PO_4 . Также было исследовано влияние смесей депрессоров на извлечение P_2O_5 . В результате было установлено, что использование растворов H_3PO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ позволяет получить концентраты с содержанием P_2O_5 32,2% и извлечением 78 %.

1.4. Выводы по главе 1

1. На фоне сокращения месторождений с высоким содержанием ценных компонентов появляется необходимость вовлечения в переработку

бедных руд, а также повышаются требования к комплексности их использования. Перспективным объектом в этой области являются фосфатные руды. Промышленная ценность данных руд обуславливается их использованием в качестве сырья для производств химических реагентов и удобрений. Также фосфатные руды являются источником редкоземельных элементов, промышленного алюминийсодержащего минерала – нефелина.

2. Одним из наиболее эффективных и универсальных методов обогащения фосфатных руд является флотация. С этой позиции выделяют легкообогатимые и труднообогатимые фосфатные руды. К легкообогатимому сырью относят руды магматического типа. К труднообогатимому сырью относят руды с высоким содержанием карбонатов. Трудность во флотационном обогащении таких руд состоит в близости флотационных свойств фосфорсодержащих минералов и карбонатов, а также внесение карбонатами ионов щелочноземельных металлов, активирующих флотацию минералов породы.

3. На эффективность флотационного обогащения фосфатных руд влияет широкий спектр факторов. Особую роль играет ионный состав пульпы, а именно присутствие ионов, обуславливающих жесткость воды. Их влияние обусловлено как активацией флотации минералов вмещающей породы, так и изменением стабильности и структуры флотационной пены. Эти особенности необходимо учитывать при разработке применяемых реагентных режимов и схемы водооборота процесса.

4. Существует несколько направлений повышения комплексности переработки фосфорсодержащего сырья. На стадии обогащения, помимо фосфатного концентрата, возможно получение нефелинового и доломитового концентратов. Отделение доломитовых продуктов при переработке карбонатных фосфатных руд возможно на стадии предконцентрации при оттирке и дешламации или при обратной анионной флотации. Отделение нефелина возможно флотационным методом или применением методов магнитной сепарации.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Характеристика объектов исследования

Существует два основных типа фосфатных месторождений: осадочные (фосфоритовые) и магматические фосфатные руды (рисунок 2.1). Более 80% фосфорсодержащих руд в мире являются осадочными. Месторождения магматических фосфатных руд находятся в основном в России, Южно-Африканской Республике, Финляндии и Бразилии (рисунок 2.2).

В качестве объектов исследования в работе были использованы руды из двух разных типов месторождений:

1. магматическая апатит-нефелиновая руда Хивинского месторождения, Россия;
2. осадочная фосфоритовая руда Абу-Тартур, Арабская Республика Египет.

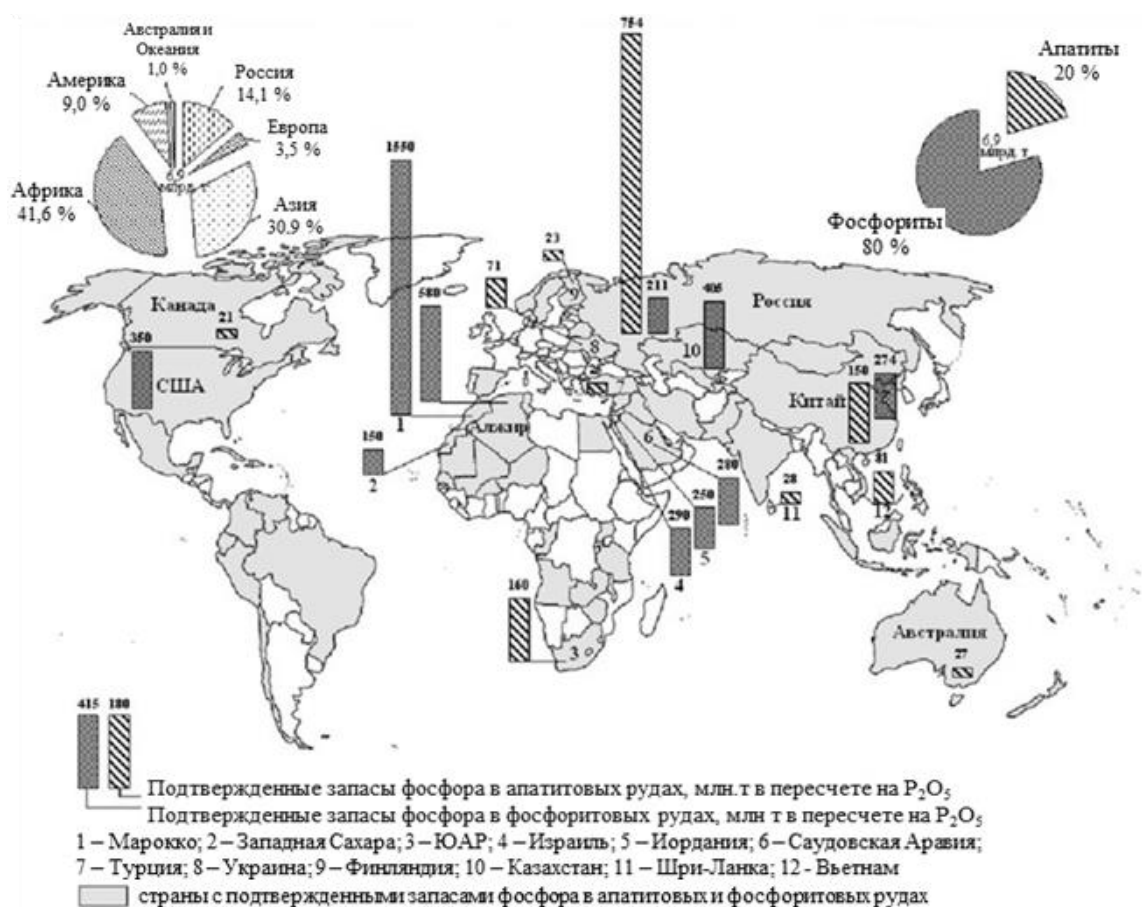


Рисунок 2.1 – Запасы фосфора в апатитовых и фосфоритовых рудах [83]

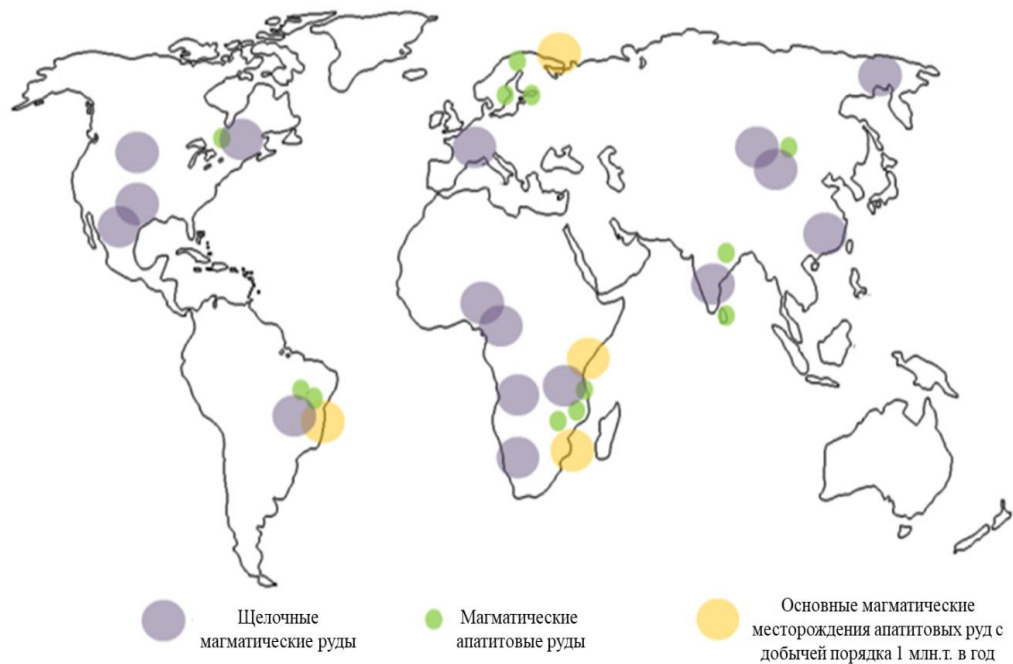


Рисунок 2.2 – Месторождения магматических руд [95]

2.2 Методология исследований

С целью разработки матричной технологии для повышения комплексности переработки фосфатных руд был использован комплекс методов, включающий в себя: схему подготовки проб к исследованию; исследование элементного состава проб; методику определения гранулометрического состава; методику проведения минералогических исследований; методику проведения опытов по измельчению; методику проведения опытов по флотации апатита из апатит-нефелиновых руд; методику статистической обработки данных флотационного обогащения; методику проведения опытов по флотации нефелина из апатит-нефелиновых руд; методику проведения опытов по магнитному обогащению; методику проведения опытов по флотации фосфатных руд осадочного происхождения.

2.2.1 Схема подготовки проб к исследованию

Для подготовки исходного сырья к исследованиям были проведены операции усреднения и квартования материала крупностью -2 мм для проведения комплексного исследования сырья:

- углубленного изучения минералогических особенностей сырья;
- исследования гранулометрического состава, определение кинетики измельчения и раскрываемости сростков;
- разработки матричной технологии повышения комплексности переработки руд с применением различных методов обогащения (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Схема подготовки исходных проб к исследованию

2.2.2 Исследование элементного состава проб

Исследование элементного состава проб проводилось с применением рентгенофлуоресцентного анализатор EDX 8000, компании Shimadzu (рисунок 2.4). Для проведения исследования проводился отбор представительной пробы и ее истирание. Анализ проб в анализаторе проводился в пластиковых кюветах с пленкой из майлара.

2.2.3 Методика определения гранулометрического состава

Для определения гранулометрического состава сырья был использован ситовой (мокрый и сухой) анализ.

При расसेве, не требующем высокой точности, а также расसेве неслипающегося материала применяют сухой способ. Сита устанавливаются сверху вниз от большего размера ячейки сита к меньшему. Для рассева применяются механические вибровстряхиватели. Встряхивают в течение 10-30 минут. Далее на технических весах взвешиваю остатки каждого сита с точностью до 0,01 г. Сумма масс всех классов не должна отклоняться более 1% от массы исходного образца. Если это условие выполняется, то сумма масс

всех классов принимается равной 100 %. Выход классов получается путем деления массы каждого класса на их общую массу.



Рисунок 2.4 – Рентгенофлуоресцентный анализатор EDX 8000 компании Shimadzu

2.2.4 Методика проведения минералогических исследований

Для проведения исследования минералогии образцов был использован поляризационный микроскоп для работы в проходящем и отраженном свете Leica DM2700P, укомплектованный цифровой камерой Leica DFC495. Для исследования минералогических особенностей руды были подготовлены шлифы и аншлифы для исследуемых объектов.

2.2.5 Методика проведения опытов по измельчению

Подготовка проб руды к лабораторным испытаниям включает операции измельчения, классификации, перемешивания и усреднения. Измельчение руды проводилось с использованием шаровой мельницы 125x170 мм, со скоростью 160 об/мин для подготовки руды к флотации. При исследованиях скорости вращения валков были выбраны значения 96, 160, и 240 об/мин. Для измельчения использовалось соотношение Т : Ж : Ш (твердое : жидкое : шары) 1 : 0,5 : 6 = 0,55 кг : 0,45 л : 3300 г; 0,55 кг : 0,275 л : 3300 г и 0,55 кг : 0,2 мл : 3300 г соответственно (таблица 2.1). Режимные параметры процесса измельчения в таблице 2.2.

Таблица 2.1 – Данные для серии экспериментальных исследований по влиянию времени измельчения и содержанию твердого на выход готового класса

Т:Ж	40			50			60		
Время измельчения, мин	5	10	15	5	10	15	5	10	15

Таблица 2.2 – Режимные параметры измельчения

Мельница	Внутренний диаметр (D), мм								125
	Длина, мм								170
	Объем, см ³								2085
Заполнение (шары)	Материал								Легированная сталь
	d, мм	20	21	24	26	27	30	31	
	Количество, шт	1	2	2	4	4	3	1	
	d, мм	33	35	37	38	40	42	43	
	Количество, шт	2	1	2	1	1	2	1	
	Удельный вес г/см ³								7,8
Масса шаров, г								3388,5	
Материал	Магматическая и осадочная фосфатная руда								
	Удельный вес руды соответственно, г/см ³								3,1 и 2,7
	Вес навески, г								550

На флотационное обогащение материал подавался непосредственно после мокрого измельчения. Для проведения минералогических исследований пробы после измельчения высушивались и из них проводилось выделение представительной пробы. Для выделения использовалось перемешивание пробы методом кольца и конуса и дальнейшее выделение навески путем квартования (рисунки 2.5 и 2.6)



Рисунок 2.5 – Выделение представительной пробы



Рисунок 2.6 – Представительная проба массой 100 г.

Для описания процесса кинетики измельчения за основу выбрано экспоненциально-степенное уравнение В.В. Товарова (2.1) [7]:

$$R_i = R_0 e^{-kt^m}, \quad (2.1)$$

где R_i – выход i -го класса (по плюсу) в момент времени t , %;

R_0 – выход i -го класса (по плюсу) до начала измельчения, %;

t – время измельчения, мин;

k – постоянный коэффициент, зависящий от условий измельчения – относительная скорость измельчения;

m – параметр, характеризующий изменение в процессе относительной скорости измельчения.

Для определения прироста в питании флотации класса –160 мкм, уравнение приведено к виду (2.2):

$$R_i = 100 - R_0 e^{-kt^m} \quad (2.2)$$

2.2.6 Методика проведения опытов по флотации апатита из апатит-нефелиновых руд

Флотационное обогащение проводилось на лабораторной пневмомеханической флотационной машине 237ФЛ с объемом камеры 0,350; 0,250; 0,125 л с регулируемой скоростью перемешивающего устройства и расхода воздуха в соответствии с размером камеры. Масса навески для камеры 0,350 л составляла 100 г. Флотация апатита проводилась в открытом цикле, схема приведена на рисунке 2.7.

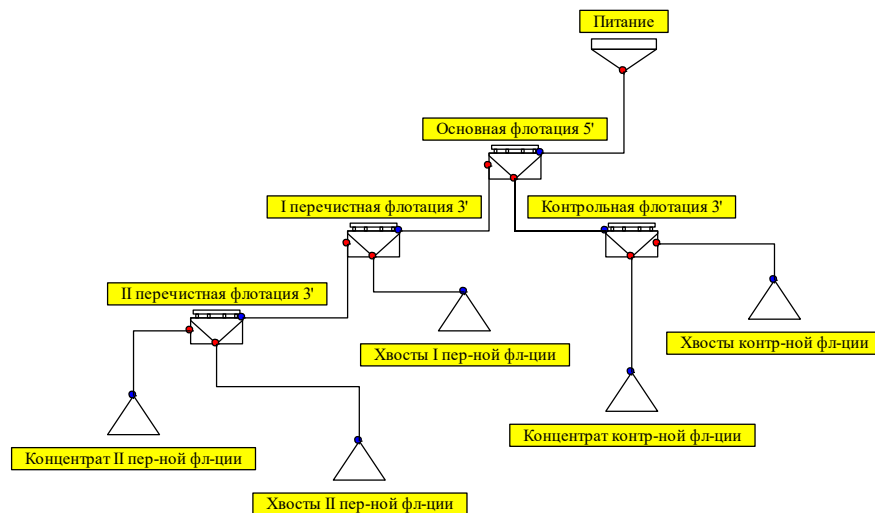


Рисунок 2.7 – Схема флотации апатита из апатит-нефелиновых руд

Основная флотация: измельченная навеска подается в камеру объемом 0,350 л для основной флотации. Включается импеллер без подачи воздуха. Объем пульпы в камере доводится водой до уровня несколько ниже пеносъемного порога. Замеряется рН исходной пульпы. При необходимости подается сода для создания требуемого уровня рН для флотации апатита 10-10,5. Подается жидкое стекло (депрессор), проводится контактирование (2 мин). Замеряется рН пульпы после агитации с Na_2SiO_3 . После подается собиратель, проводится контактирование (3 мин), замеряется рН флотационной пульпы. Открывается воздух, включается пеногон. Время основной флотации 3 мин. Периодически в камеру добавляется вода для поддержания уровня пульпы. По истечению времени основной флотации воздух закрывается, останавливается пеногон и проводится измерение рН камерного продукта. Пенный продукт (концентрат) собирается в чашу.

Контрольная флотация: после основной флотации в камере объемом 0,350 л с оставшимся камерным продуктом замеряется рН флотационной пульпы и подается собиратель, проводится контактирование (1 мин). Открывается воздух, включается пеногон, проводится контрольная флотация. Время флотации – 2 мин. Пенный продукт (концентрат контрольной флотации) и камерный продукт (хвосты) собираются в чашу.

Первая перечистка концентрата: концентрат основной флотации загружается во флотомашину с объемом камеры 0,250 л. Включается импеллер. Уровень пульпы доводится водой до порога. Открывается воздух и включается пеногон. Время флотации – 2 мин. Пенный продукт (концентрат) собирается в чашу.

Вторая перечистка концентрата: концентрат первой перечистки загружается во флотомашину с объемом камеры 0,125 л. Включается импеллер. Уровень пульпы доводится водой до порога. Открывается воздух и включается пеногон. Время флотации – 3 мин. Пенный продукт – концентрат второй перечистки – является окончательным флотационным концентратом.

В качестве собирателя была использована собирательная смесь. Состав и процентное соотношение компонентов в смеси представлен на рисунке 2.8

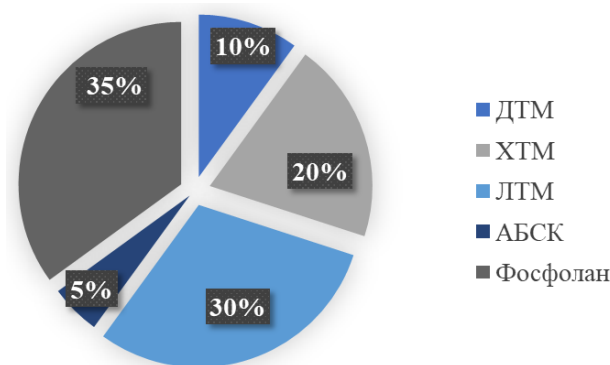


Рисунок 2.8 – Состав собирательной смеси для флотации апатита

2.2.7 Методика статистической обработки данных флотации

Статистическая обработка данных проводилась с использованием программного пакета Design-Expert 6.0.5, Stat-Ease, Inc. (США), для регрессионного анализа экспериментальных данных и построения поверхности отклика.

Флотация апатит-нефелиновых руд

План эксперимента представлен в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – План Бокса-Бенкена для исследования флотации апатита

Номер	Фактор А	Фактор В	Фактор С
1	0	0	0
2	-1	0	1
3	0	1	1
4	1	0	1
5	-1	1	0
6	1	1	0
7	1	0	-1
8	0	1	-1
9	-1	-1	0
10	-1	0	-1
11	1	-1	0
12	0	-1	1
13	0	-1	-1
14	0	0	0
15	0	0	0

План Бокса-Бенкена была выбран для установления зависимости между функцией отклика (выход, содержание и извлечение P_2O_5) и тремя

переменными (расход собирательной смеси (60-140) г/т, расход депрессора (100-500) г/т, уровень рН пульпы от 9,5 до 11) и их влиянием на флотацию апатита.

Выбранные переменные варьировались в ходе экспериментальных исследований, в то время как другие рабочие параметры оставались постоянными. Уровни переменных факторов представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Уровни факторов варьирования для плана Бокса-Бенкена

Фактор	Параметр	Размерность	-1	0	+1
Фактор А	Расход собирательной смеси	г/т	60	100	140
Фактор В	Расход депрессора	г/т	100	300	500
Фактор С	рН	-	9,5	10,25	11

Для данного плана эксперимента математическая зависимость имеет вид полиномиальной функции второго порядка. Математическая форма записи имеет вид (2.3):

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{14} X_1 X_4 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{24} X_2 X_4 + \beta_{34} X_3 X_4 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{44} X_4^2, \quad (2.3)$$

где Y – прогнозируемый отклик,

X_1, X_2 и X_3 варьируемые переменные;

β_i – рассчитываемые экспериментальные коэффициенты.

Флотация фосфоритовых руд

Для интенсификации процесса флотационного обогащения фосфатных руд был использован дисперсионный анализ (ANOVA) с применением центрального композиционного планирования.

В таблице 2.5 представлены выбранные факторы варьирования и их уровни. В качестве реагента депрессора был использован триполифосфат натрия, ввиду его способности депрессировать минералы фосфора и собиратель для порообразующих минералов класса амин – Flotigam EDA.

Таблица 2.5 – Факторы варьирования и их уровни

Выбранный фактор	Обозначение	Уровни факторов		
		-1	0	+1
Расход собирателя (Flotigam EDA), г/т	А	300	900	1500
Расход депрессора (НТПФ), г/т	В	500	1000	1500

План эксперимента представлен в таблице 2.6. Центральный композиционный план включал в себя 11 экспериментов с трехкратным их повторением с целью минимизации погрешности.

Таблица 2.6 – Центральный композиционный план эксперимента

Номер опыта	Фактор А	Фактор В
1	1500	1500
2	300	1500
3	900	1000
4	1500	1000
5	900	1000
6	300	1000
7	900	1000
8	1500	500
9	900	500
10	900	1500
11	300	500

2.2.8 Методика проведения опытов по флотации нефелина из апатит-нефелиновых руд

На основании проведенного литературного обзора, для флотации нефелина была выбрана прямая катионная флотация, так как для анионной флотации характерно повышенное содержание полевых шпатов (примерно 15%) в концентрате флотации, а также содержание и извлечение Al_2O_3 имеет более низкие значения. На рисунке 2.9 представлена схема проведения экспериментальных исследований по флотации нефелина.

Флотационное обогащение проводилось на лабораторной механической флотационной машине 237ФЛ объемом камеры 0,5 л. Масса навески составляла 150 г. Флотационные испытания проводились при $pH \sim 4,8 \pm 0.2$. В качестве регулятора уровня pH использовали серную кислоту. В качестве депрессора использовался хлорид калия. В качестве коллектора применялся

катионный собиратель (условное обозначение ИП-1). В качестве активатора нефелина использовался кремнефтористый натрий.

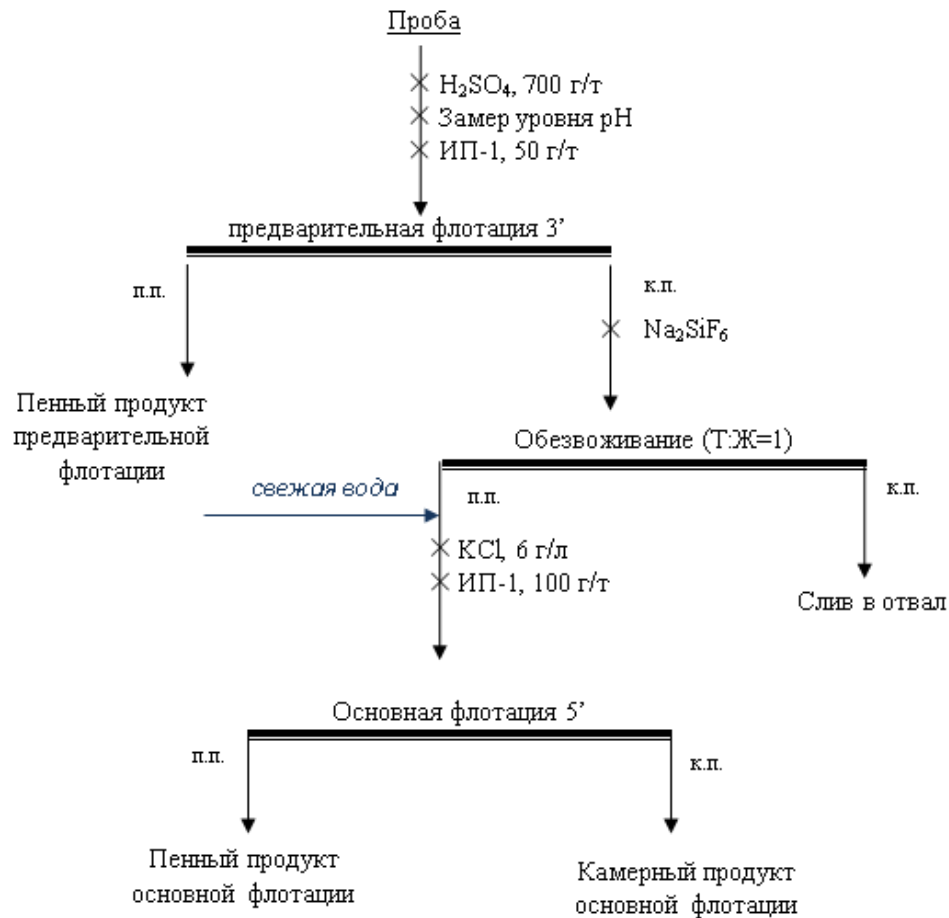


Рисунок 2.9 – Технологическая схема флотационного обогащения

2.2.9 Методика проведения опытов по магнитному обогащению

Методика проведения экспериментальных исследований по магнитному обогащению состояла в получении апатитового концентрата и последующей высокоградиентной магнитной сепарации. Ее назначение состоит в выделении железосодержащих слюдов, обладающих низкой магнитной восприимчивостью. Результатом операции являлись два продукта: магнитная фракция – железосодержащий концентрат и немагнитная фракция – питание нефелиновой флотации. Исследования проводились на лабораторном пульсирующем высокоградиентном магнитном сепараторе «Slon100» (рисунок 2.10). Варьируемыми параметрами при исследовании были частота пульсаций среды и индукция магнитного поля. Частота пульсаций среды варьировалась в диапазоне от 200 до 350 об/мин, с шагом в 25 об/мин.

Индукция магнитного поля составила 1,2 Тл, данное значение является максимально возможным. Выбор максимального возможного значения индукции для аппарата обусловлен низкой магнитной восприимчивостью слюд. Диаметр стержня матрицы составлял 4 мм и не изменялся на протяжении исследования.



Рисунок 2.10 – Высокорадиентный магнитный сепаратор «Slon100»

2.2.10 Методика проведения опытов по флотации фосфоритовых руд

Флотационные эксперименты проводились на исходной руде без обесшламливания и оттирки и с обесшламливанием и оттиркой. Для оттирки руды после измельчения с целью удаления ионов железа с поверхности минералов использовалась флотационная машина Laarmann Flotation Bench Test Machine, (Германия) (рисунок 2.11). Для оттирки были использованы следующие параметры: содержание твердого в пульпе 60 %; частота вращения импеллера 1500 об/мин и время перемешивания 15 минут. После оттирки производилось обесшламливание пульпы путем промывки через сито с размером ячейки 53 мкм не менее 3 раз.



Рисунок 2.11 – Лабораторная флотационная машина фирмы Laarmann

Флотационное обогащение проводилось на лабораторной пневмомеханической флотационной машине 237ФЛ объемом камеры 0,350 л. Масса навески 50 г. Для извлечения апатита из фосфатных руд была выбрана обратная флотация. Проведено исследования обратной катионной и анионной флотационных схем. В качестве реагента депрессора был выбран триполифосфат натрия (НТПФ), в качестве реагентов регуляторов среды использовались NaOH и H₂SO₄. Схемы обратной анионной и катионной флотаций представлены на рисунках 2.13 и 2.14 соответственно. Для контроля уровня pH использовался pH-метр фирмы Hanna HI 2221-02 (рисунок 2.12).



Рисунок 2.12 – pH-метр HI 2221-02



Рисунок 2.13 – Схема обратной анионной флотации

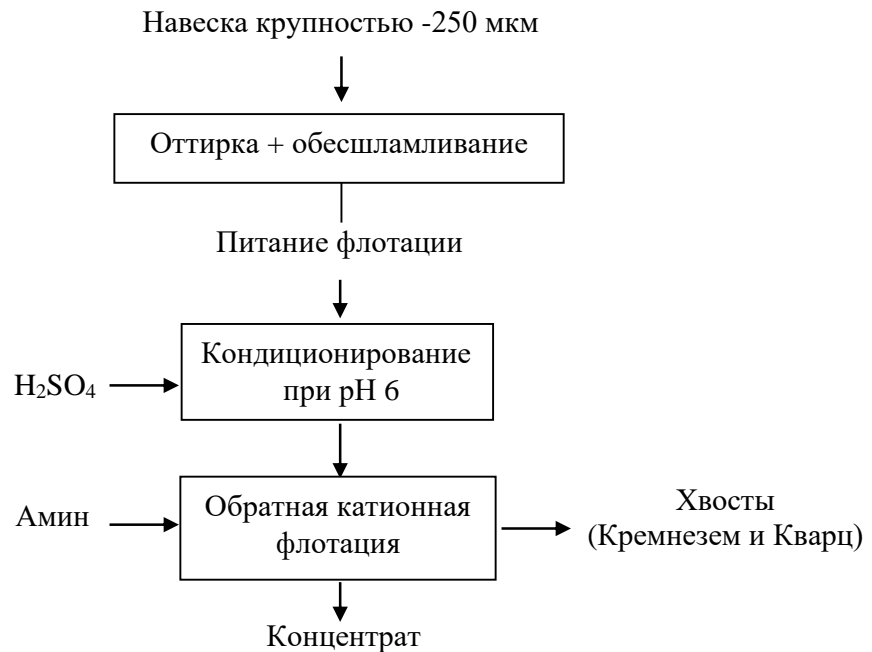


Рисунок 2.14 – Схема обратной катионной флотации

2.3. Выводы по главе 2

1. Определены объекты исследования в работе: апатит-нефелиновые руды Хибинского месторождения (Россия) и фосфоритовые руды месторождения Абу-Тартур (Арабская Республика Египет). Исследуемые апатит-нефелиновые руды относятся к рудам магматического происхождения, в то время как руды месторождения Абу-Тартур относятся к осадочным, что предопределяет особенности переработки данного сырья.

2. Обоснован комплекс методов исследования выбранных фосфатных руд, включающий в себя: схему подготовки проб к исследованию; исследование элементного состава проб; методику определения гранулометрического состава; методику проведения минералогических исследований; методику проведения опытов по измельчению; методику проведения опытов по флотации апатита из апатит-нефелиновых руд; методику статистической обработки данных флотационного обогащения; методику проведения опытов по флотации нефелина из апатит-нефелиновых руд; методику проведения опытов по магнитному обогащению; методику проведения опытов по флотации фосфоритовых руд осадочного происхождения.

ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФАТНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ АБУ-ТАРТУР (АРАБСКАЯ РЕСПУБЛИКА ЕГИПЕТ)

3.1 Минералогические исследования фосфоритовой руды месторождения Абу-Тартур

В таблице 3.1 представлен химический состав пробы руда Абу-Тартур (Арабская Республика Египет).

Таблица 3.1 – Химический состав руды Абу-Тартур

Компонент	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Содержание, %	10,4	0,072	1,05	4,2	46,4	0,62
Компонент	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	ппп
Содержание, %	0,21	0,40	0,57	22,5	9,5	4,1

По данным химического анализа (таблица 3.1) содержание пятиоксида фосфора в исследуемых рудах составляет 22,5 %, содержание глинозема 1,05 %. Потери при прокаливании составляют 4,1 %.

Результаты рентгеноструктурного анализа представлены на рисунке 3.1.

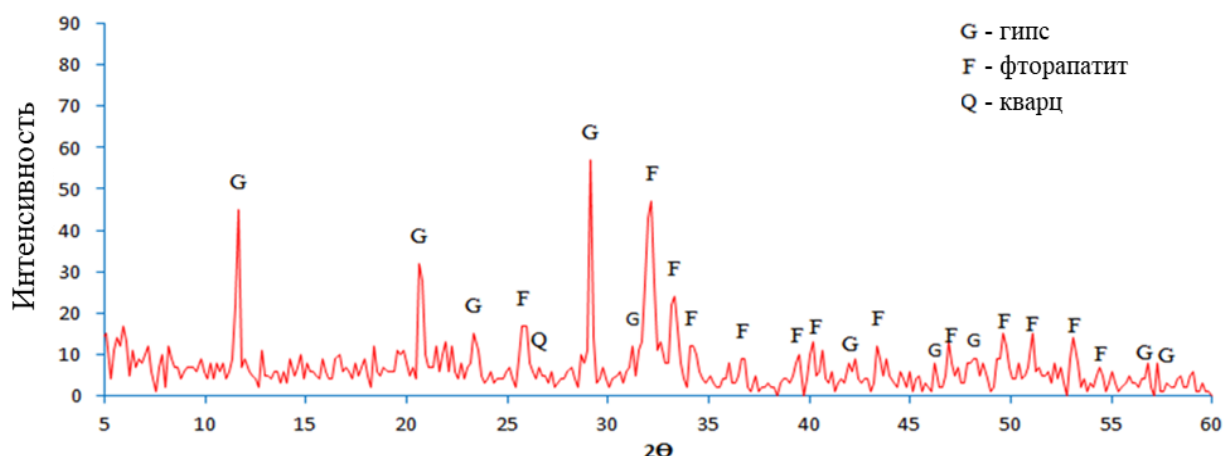


Рисунок 3.1 – Результаты рентгеноструктурного анализа пробы фосфоритовых руд

Рентгеноструктурный анализ в исходной пробе преобладает фторапатит, в значительных количествах присутствует гипс, также отмечены следы кварца.

На рисунках 3.2–3.7 приведены результаты исследования минералогических особенностей образцов фосфоритовой руды.

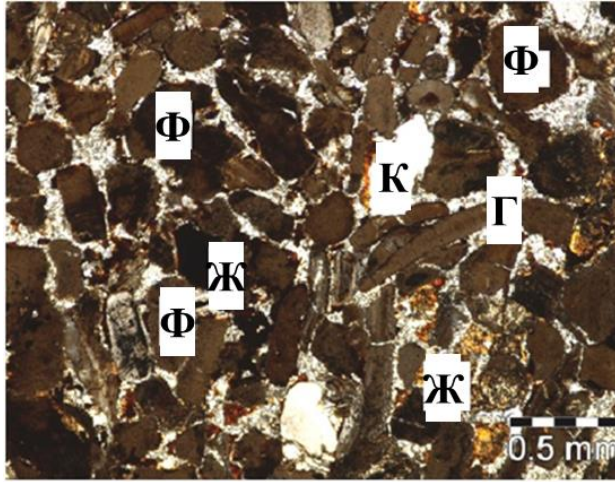


Рисунок 3.2 – Основные составляющие фосфоритовой руды: зерна фторапатита (Ф), гипс (Г), оксиды железа (Ж) и детритовый кварц (К)

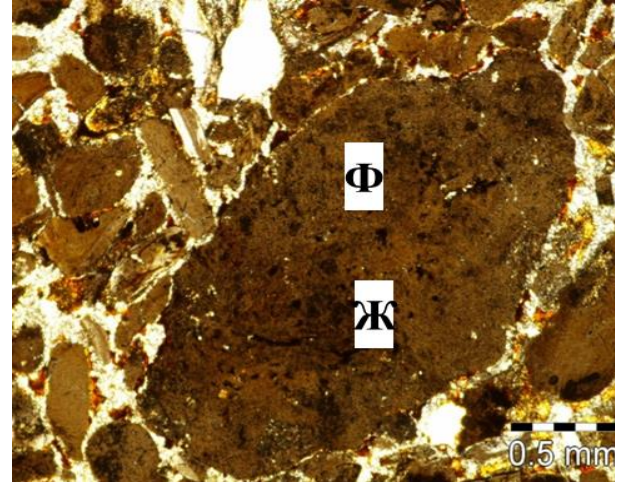


Рисунок 3.3 – Крупное зерно фторапатита (Ф), цементированное гипсом и частично замещенное коричневым оксидом железа (Ж)

Зерна фторапатита представлены преимущественно двумя разновидностями – в виде илестых и единичных обломков (биокластов). Илестые шламы фторапатита форму от округлой до округло-сферической и лишены различной внутренней структуры. Их размеры варьируются от 40 до 90 мкм в диаметре, цвет варьируется от бесцветных прозрачных, желтых до коричневых полупрозрачных.

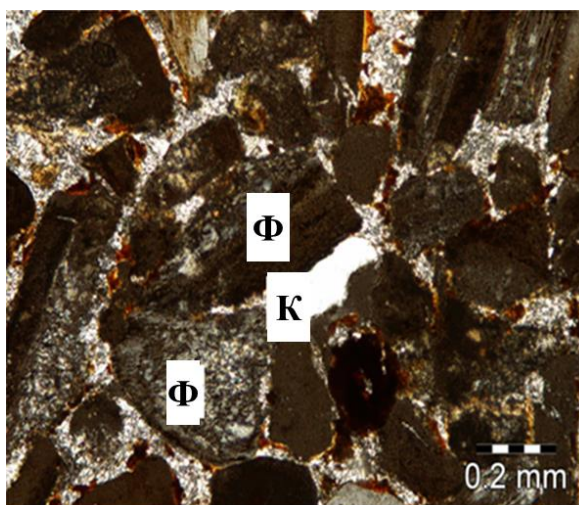


Рисунок 3.4 – Зерна детритового кварца (К) внутри зерен фторапатита (Ф)

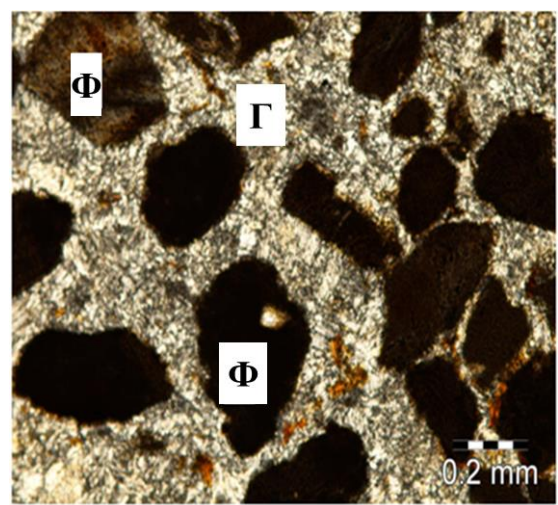


Рисунок 3.5 – Зерна фторапатита (Ф) цементированные преимущественно гипсом (Г) и частично желтовато-коричневыми скоплениями оксида железа (Ж)

Зерна кварца имеют размеры от 60 до 80 мкм, имеют цвет от бледно-серого до бледно-коричневого. Гипс встречается в виде кристаллических и микрокристаллических агрегатов, цвет варьируется от бесцветного до полупрозрачного бледно-желтого и составляет порядка 20-30 %.

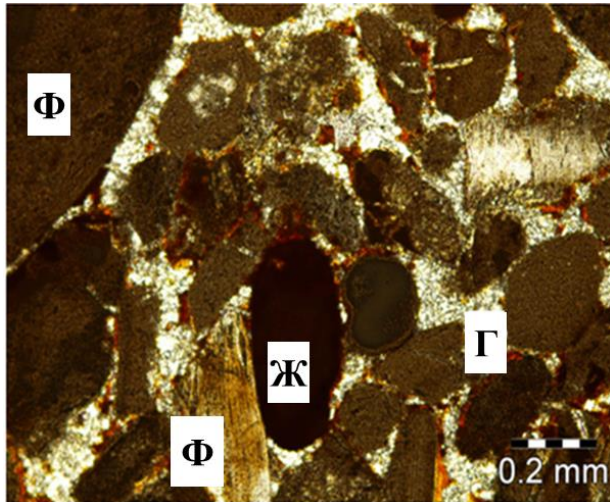


Рисунок 3.6 – Присутствие оксидов железа (Ж) либо в виде крупных коричневых скоплений зерен, либо в виде тонкой пленки вокруг зерен фторапатита (Ф). Как частицы оксида железа, так и зерна фторапатита цементируются в основном гипсом (Г)

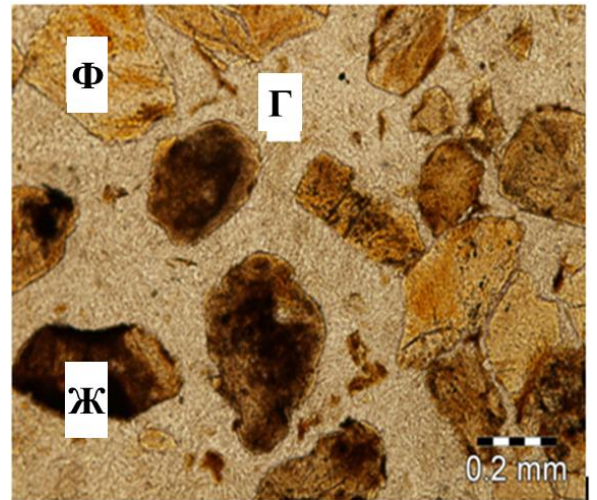


Рисунок 3.7 – Покрытие зерен фторапатита (Ф) коричневатым оксидом железа (Ж). Фосфатические зерна цементируются в основном гипсом (Г)

Анализ данных, представленных на рисунках 3.2–3.7 показывает, что объем зерен фторапатита составляет 70–80 % от объема. Оксиды железа представлены преимущественно в виде частиц красного или коричневого цвета размеров 20-100 мкм, заполняющих поры или частично перекрывающие зерна фторапатита. В некоторых разновидностях образцов гипс представляет собой жилы с вкраплениями зерен фторапатита (рисунок 3.7).

3.2 Исследование кинетики измельчения

Гранулометрическая характеристика исходной руды представлена на рисунке 3.8. Получено, что выход класса -160 мкм в исходной пробе составляет 23,4 %. Чтобы определить время измельчения и избежать переизмельчения материала до необходимого размера, проведено исследование кинетики измельчения руды. В качестве готового класса крупности для флотации апатита выбран класс -160 мкм.

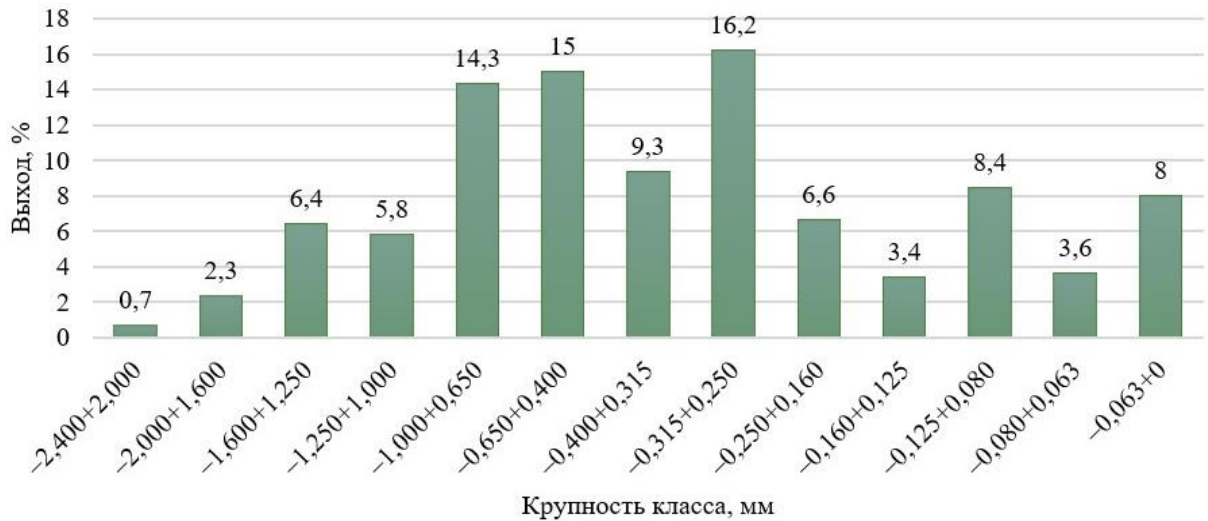


Рисунок 3.8 – Гранулометрический состав исходной пробы

Результаты мокрого ситового анализа продуктов после измельчения представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты мокрого ситового анализа продуктов после измельчения

Время измельчения, мин	Выход класса -160 мкм, %	
	Выход класса +160 мкм, %	Выход класса -160 мкм, %
0	76,7	23,4
5	40,5	59,5
8	34,59	65,41
10	29,9	70,1
12	25,22	74,78
15	22,14	77,86

Данные для построения зависимости графической зависимости $\ln \ln(R_0/R_i)$ от $\ln t$ представлены в таблице 3.3, графическая интерпретация представлена на рисунке 3.9.

Таблица 3.3 – Данные для построения графической зависимости $\ln \ln(R_0/R_i)$ от $\ln t$ измельчения руды месторождения Абу-Тартур

t, мин	$\ln t$	R_i	R_0/R_i	$\ln(R_0/R_i)$	$\ln \ln(R_0/R_i)$
5	1,609	40,5	1,893	0,6381	-0,4491
8	2,079	34,59	2,217	0,7961	-0,2279
10	2,302	29,9	2,565	0,9419	-0,0598
12	2,484	25,22	3,041	1,1122	0,1063
15	2,708	22,14	3,464	1,2424	0,2171
20	2,995	16,1	4,764	1,5611	0,4454

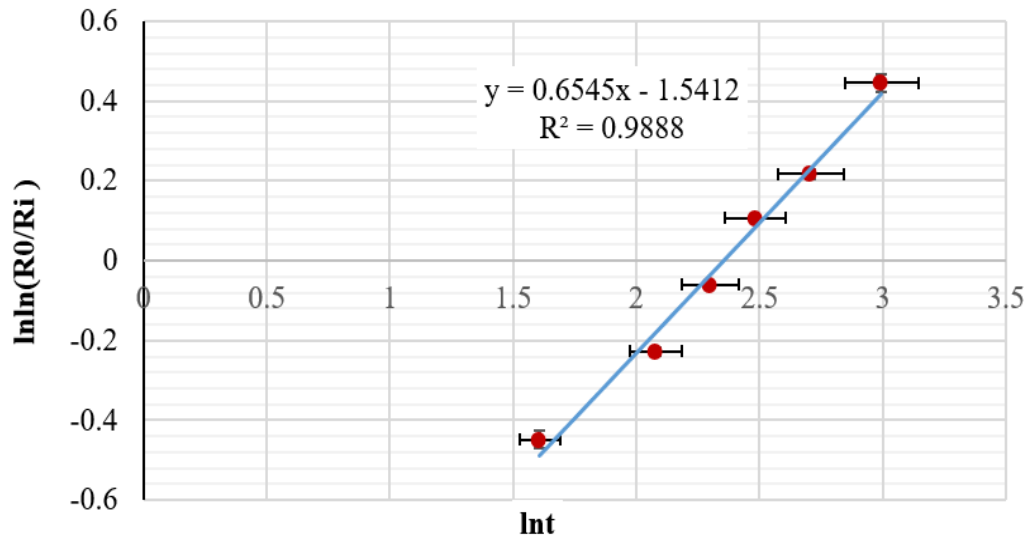


Рисунок 3.9 – Графическая интерпретация зависимости $\ln\ln(R_0/R_i)$ от $\ln t$ для определения коэффициентов m и k

По результатам исследования кинетики измельчения получено уравнение (3.1), описывающее зависимость прироста требуемого класса крупности –160 мкм от времени измельчения:

$$\gamma_{-160\text{мкм}} = 100 - 76.7e^{-0.21412t^{0.6545}}, \quad (3.1)$$

где $\gamma_{-160\text{мкм}}$ – выход класса –160 мкм, %;

t – время измельчения, мин.

На рисунке 3.10 визуализирована зависимость выхода класса –160 мкм от времени измельчения (экспериментальные и расчетные данные).

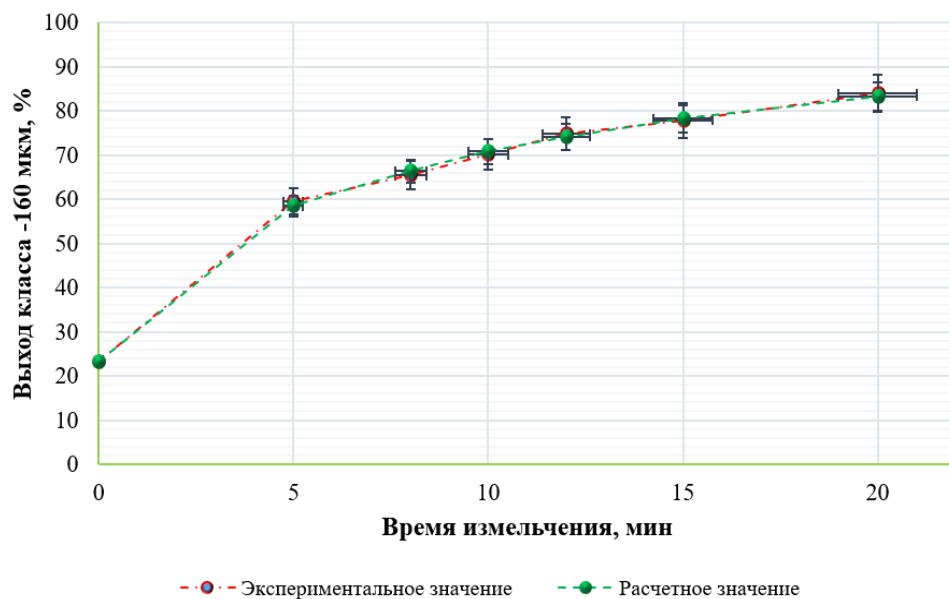


Рисунок 3.10 – Графическая визуализация зависимости класса –160 мкм от времени

В таблице 3.4 приведены результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных.

Таблица 3.4 – Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных

Время измельчения, мин	Экспериментальное значение ($\gamma_{-160\text{мкм}}$, %)	Расчетное значение ($\gamma_{-160\text{мкм}}$, %)	Абсолютное отклонение Δ	Погрешность, %
5	59.5	58.49	1.01	1.726
8	65.41	66.37	0.96	1.446
10	70.1	70.82	0.72	1.016
12	74.78	74.19	0.59	0.795
15	77.86	78.25	0.39	0.498
20	83.9	83.25	0.65	0.780

Анализ данных, приведенных в таблице 3.4 показывает, что расхождение не превышает 5%, что позволяет использовать данную модель для прогноза прироста требуемого класса крупности –160 мкм от времени измельчения.

Проведено исследование влияния содержания твердого в пульпе на процесс измельчения. Измельчение было проведено при 40, 50 и 60 % твердого в пульпе при времени измельчения 5, 10 и 15 минут. Результаты представлены на рисунке 3.11.

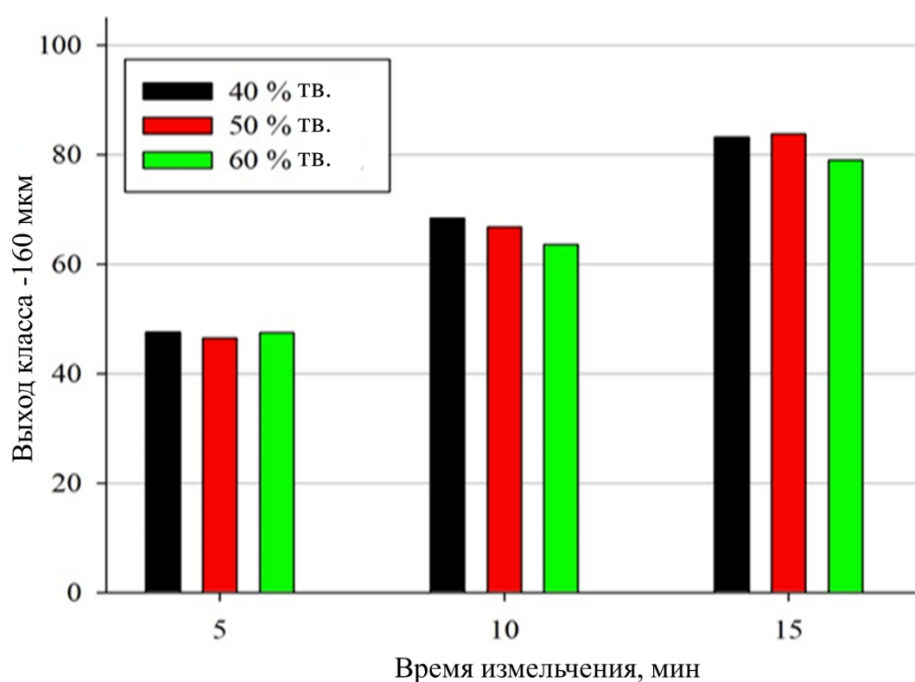


Рисунок 3.11 – Результаты исследования влияния содержания твердого и времени измельчения на выход расчетного класса

На основании анализа данных, приведенных на рисунке 3.11 получено, при различном содержании твердого при времени измельчения пять минут не наблюдается значительных различий в выходе готового класса. Однако, при увеличении времени измельчения наблюдается снижение выхода класса -160 мкм для содержаний твердого 40 % и 60 % относительно содержания, равного 50 %. Было определено, что наибольший выход расчетного класса -160 мкм получен при содержании твердого в мельнице 50 %.

3.3 Исследование флотационного обогащения руд

3.3.1 Исследование обратной анионной флотации

Для проведения флотационного обогащения фосфоритовой руды было проведено исследование анионной флотации без оттирки и обесшламливания. Методика проведения эксперимента представлена во второй главе в соответствующем разделе. Результаты флотации при варьировании расходов депрессора и собирателя представлены в таблице 3.5. Данные представлены для концентратов.

Таблица 3.5 – Результаты флотации фосфоритовой руды без оттирки и обесшламливания

Номер опыта	Расход реагента, г/т		Содержание P ₂ O ₅ , %	Извлечение P ₂ O ₅ , %
	ЖТМ _ф , г/т	Жидкое стекло, г/т		
1	500	500	22,7	63
2	1000	500	23,4	58
3	1500	500	25,7	61,7
4	2000	500	24,7	55,5
5	1500	1000	23,1	59
6	1500	1500	24,6	62
7	1500	2000	22,9	60,1

Анализ данных, представленных в таблице 3.5 показывает, что с увеличением расхода собирателя до 1500 г/т происходит увеличение содержания пятиоксида фосфора в концентрате, однако при повышении расхода собирателя до 2000 г/т извлечение и содержание ценного компонента в концентрат падает, что наиболее вероятно связано с увеличением извлечения в концентрат пустой породы. Увеличение расхода депрессора при этом не приводит к повышению содержания пятиоксида фосфора в концентрате. На

основании проведенных данных получено, что анионная флотация без оттирки и обесшламливания при расходе депрессора 500 г/т и собирателя 1500 г/т позволяет извлечь в концентрат 61,7 % пятиоксида фосфора при содержании в концентрате 25,7 %.

3.3.2 Исследование оттирки и обесшламливания руды

С применением методики оттирки и обесшламливания руды, описанной во второй главе проведено исследование разделения фосфоритовой руды на песковую и шламовую фракции на сите 53 мкм. Результаты представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Результаты экспериментальных исследований по оттирке и обесшламливанию фосфоритовой руды

Крупность класса, мкм	Выход, %	P ₂ O ₅		SiO ₂		SO ₃		CaO		Fe ₂ O ₃	
		β, %	ε, %	β, %	ε, %	β, %	ε, %	β, %	ε, %	β, %	ε, %
-250+53	58	27,97	72,1	3,28	18,29	6,86	41,88	54,1	67,62	3,6	49,71
-53+0	42	14,94	27,9	20,23	81,71	13,14	58,12	35,76	32,37	5,02	50,29
Исх. руда	100	22,5	100	10,4	100	9,5	100	46,4	100	4,2	100

Анализ данных, представленных в таблице 3.6 показывает, что в класс крупности -53+0 мкм переходит значительное количество породообразующих минералов, например извлечение оксида кремния составляет 81,71 % при содержании 20,23 %. В классе крупности -250+53 мкм содержание пятиоксида фосфора после оттирки и обесшламливания составляет 27,97 % при извлечении 72,1 %. Таким образом, для фосфатных руд месторождения Абу-Тартур обоснована необходимость оттирки и обесшламливания перед флотационным обогащением.

3.3.3 Исследование анионной флотации фосфатных руд после оттирки и обесшламливания

В соответствии с методикой, представленной в главе 2, проведено исследование анионной флотации фосфатных руд после оттирки и обесшламливания. Результаты представлены в таблице 3.7 и на рисунках 3.12 и 3.13.

Таблица 3.7 – Результаты анионной флотации фосфатных руд после оттирки и обесшламливания

Номер опыта	Расход собирателя, г/т	Расход депрессора, г/т	γ_k , %	Концентрат %					Хвосты, %			
				$\beta_{P_2O_5}$	$\epsilon_{P_2O_5}$	β_{CaO}	β_{SO_3}	β_{SiO_2}	$\beta_{P_2O_5}$	β_{CaO}	β_{SO_3}	β_{SiO_2}
1	1000	1500	83	30,02	89,61	53,42	5,22	3,95	17,95	57,4	14,85	-
2	1500	1500	82	30,57	89,62	53,12	5,14	3,98	16,12	58,55	14,7	-
3	2000	1500	41,2	28,14	41,45	52,53	3,73	4,5	27,85	55,2	9,05	2,42
4	2500	1500	42	28,48	42,76	52,72	3,56	6,4	27,6	55,1	9,25	1,02
5	1500	500	85,4	29,74	90,8	53,4	5,64	3,83	17,58	58,16	13,99	-
6	1500	1000	84,3	28,83	86,89	53,23	5,82	3,88	23,33	58,76	12,44	-

На основании анализа полученных данных установлено, что максимальное содержание пятиоксида фосфора 30,57 % при извлечении 89,62 % получено при расходе депрессора и собирателя по 1500 г/т.

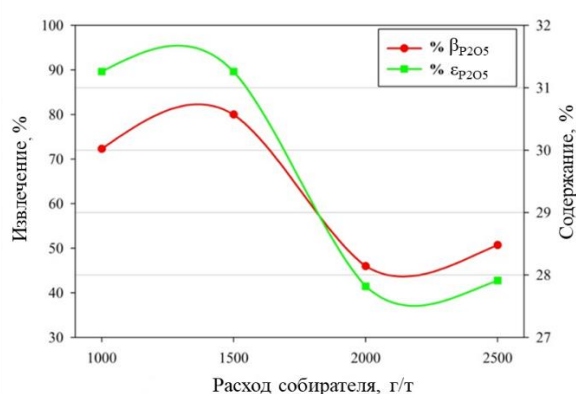


Рисунок 3.12 – Результаты исследования влияния расхода собирателя на процесс анионной флотации фосфоритовой руды

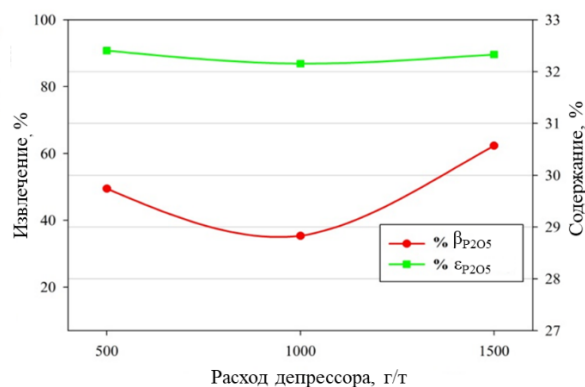


Рисунок 3.13 – Результаты исследования влияния расхода депрессора на процесс анионной флотации фосфоритовой руды

Показано, что при увеличении расхода собирателя более 1500 г/т, как содержание, так и извлечение P_2O_5 резко уменьшаются. Содержание и извлечение P_2O_5 в концентрат снизилось с 89,62 % и 30,57 % до 41,45 % и 28,14 % при 1500 и 2000 г/т соответственно.

3.3.4 Исследование влияния расхода собирателя и депрессора на процесс флотации

С целью улучшения флотации карбоната была предложена анионная обратная флотация в кислой среде. Депрессия фосфатных минералов в кислой среде, вероятно, связана с или образованием водного $CaHPO_4$ на его

поверхности, что препятствует адсорбции ионов ПАВ на поверхности частиц фосфата [112, 41]. ТПФН использовался в качестве депрессанта фосфата при постоянном $pH = 6$. Результаты исследования представлены в таблице 3.8 и на рисунках 3.14 и 3.15.

Таблица 3.8 – Результаты исследования обратной анионной флотации фосфоритовой руды с ТПФН в качестве фосфатного депрессора при $pH=6$

Номер опыта	Расход собирателя, г/т	Расход депрессора, г/т	Концентрат								
			$\gamma, \%$	P_2O_5		SO_3		SiO_2		CaO	
				$\beta, \%$	$\epsilon, \%$	$\beta, \%$	$\epsilon, \%$	$\beta, \%$	$\epsilon, \%$	$\beta, \%$	$\epsilon, \%$
1	1000	1500	88	29,2	91,86	6,24	80,04	3,05	81,82	53,81	87,5
2	1500	1000	90,6	28,79	93,25	6,27	82,8	3,10	85,62	53,99	90,4
3	1500	500	88	28,45	89,51	5,95	76,3	3,25	87,19	53,88	87,6
4	1500	1500	85,4	29,73	90,77	5,64	70,21	3,21	83,57	53,16	83,9
5	2000	1500	84,2	30,1	90,6	6,07	74,5	3,24	83,17	52,39	81,53

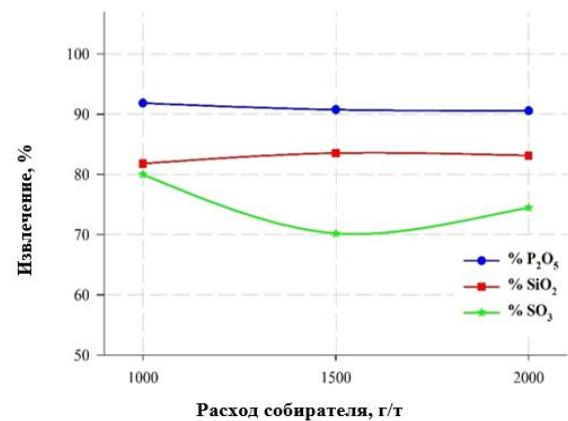
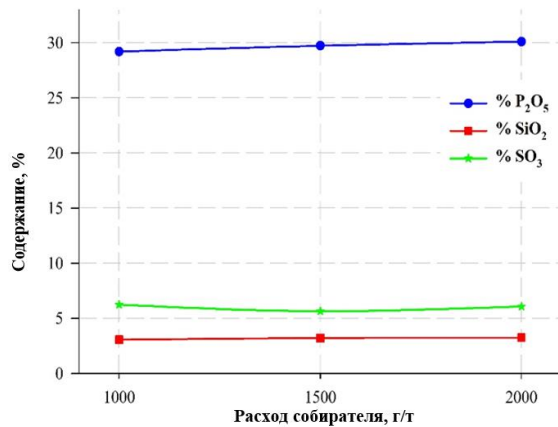


Рисунок 3.14 – Результаты исследования влияния расхода собирателя на процесс анионной флотации фосфоритовой руды в кислой среде

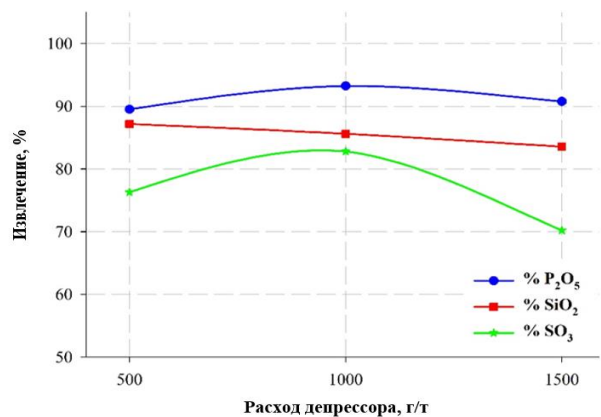
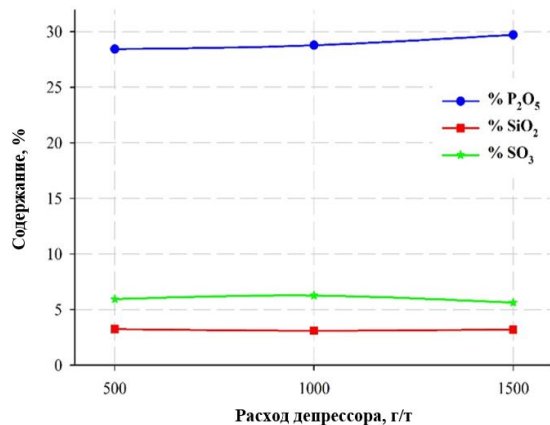


Рисунок 3.15 – Результаты исследования влияния расхода депрессора на процесс анионной флотации фосфоритовой руды в кислой среде

Результаты показали, что содержание P_2O_5 постепенно увеличивается с увеличением расхода депрессора (ТПФН), однако при увеличении расхода собирателя выше 1500 г/т начинают снижаться показатели извлечения. Наилучшие технологические показатели при флотации фосфоритовой руды (содержание P_2O_5 - 30,1 %, извлечение P_2O_5 - 90,6 %) с применением депрессора ТПФН и уровне pH =6 получены при расходе собирателя 2000 г/т и депрессора с расходом 1500 г/т.

3.3.5 Исследование обратной флотации с применением катионного собирателя

Результаты исследования использования в качестве собирателя реагента Flotigam EDA (амин) представлены на рисунке 3.16.

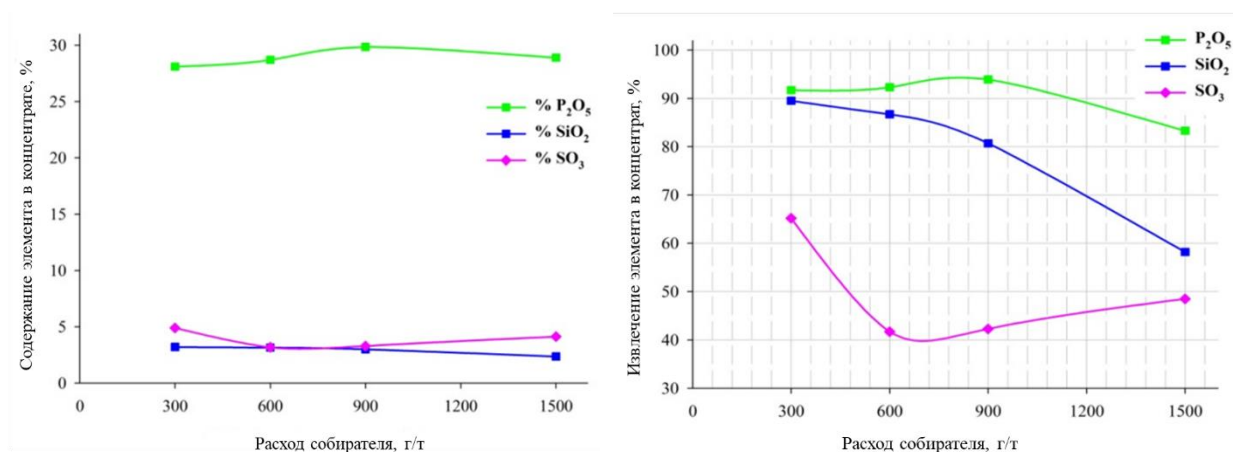


Рисунок 3.16 – Содержание и извлечение пятиоксида фосфора в концентрат от расхода катионного собирателя

Анализ данных, представленных на рисунке 3.16 показывает, что с использованием катионного собирателя при флотации фосфоритовой руды получен флотационный концентрат с высоким извлечением пятиоксида фосфора более 90 % при содержании выше 30 %.

С целью оптимизации процесса флотации фосфоритовой руды было проведено планирование эксперимента в соответствии с методикой, описанной в главе 2. В качестве факторов варьирования были выбраны расход депрессора ТПФН и собирателя класса аминов (Flotigam EDA). Результаты исследования с применением центрального композиционного планирования представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Результаты исследования влияния расхода депрессора и собирателя с применением центрального композиционного плана

Номер опыта	Фактор А	Фактор В	γ , %	$\beta_{P_2O_5}$, %	$\varepsilon_{P_2O_5}$, %	β_{SiO_2} , %	ε_{SiO_2} , %	β_{SO_3} , %	ε_{SO_3} , %
1	1500	1500	79,6	30,05	85,5	1,86	45,14	4,63	53,7
2	300	1500	90,32	29,10	93,96	3,15	86,74	4,70	61,88
3	900	1000	86,8	30,90	95,90	2,05	54,25	3,47	43,90
4	1500	1000	80,7	29,9	86,26	1,87	46	4,65	54,5
5	900	1000	86,3	30,95	95,49	2,04	53,67	3,49	43,9
6	300	1000	90,8	28,90	93,82	3,15	87,2	4,83	63,93
7	900	1000	87,2	30,87	96,24	2,04	54,23	3,47	44,10
8	1500	500	78,8	30,2	85,08	2,01	48,2	4,65	53,40
9	900	500	85,8	31,31	96	2,22	58,07	3,37	46,60
10	900	1500	85,76	30,87	94,65	1,99	52,03	3,35	41,80
11	300	500	90,4	29,20	94,37	3,20	88,19	4,90	64,57

Результаты обработки полученных (таблица 3.9) экспериментальных данных с применением дисперсионного анализа ANOVA представлены в таблицах 3.10 и 3.11. Поверхности отклика представлены на рисунках 3.17–3.19.

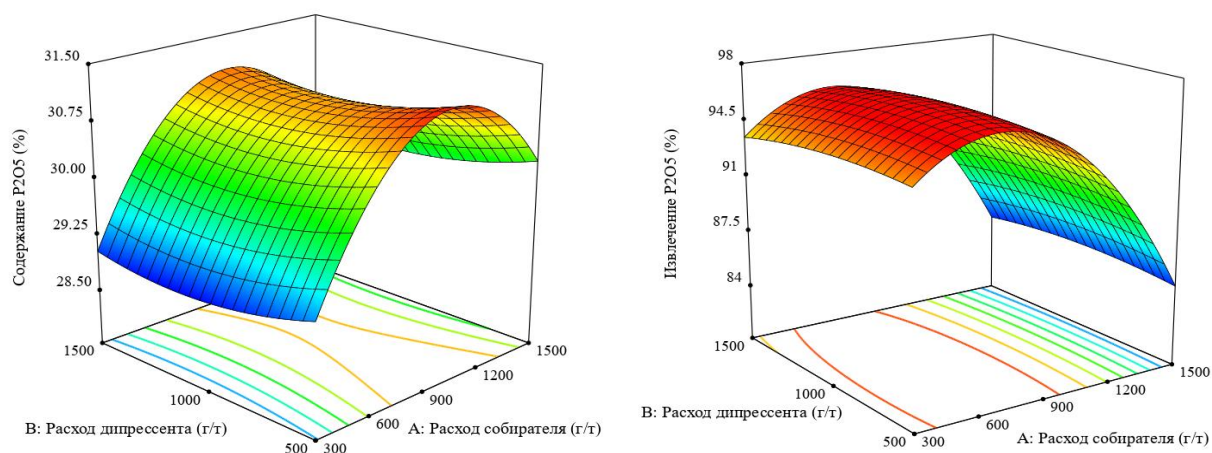


Рисунок 3.17 – Поверхности отклика для исследования влияния расхода амина, расхода депрессора на содержание и извлечение P_2O_5 в концентрат

Анализ данных, приведенных на рисунке 3.17 показывает, что при различных изученных уровнях расхода собирателя низкий расхода депрессора ТПФН (500 г/т) обеспечивает более качественный концентрат. Максимальное

содержание P_2O_5 31,31% с извлечением 96% было получено при 900 г/т амина и 500 г/т ТПФН.

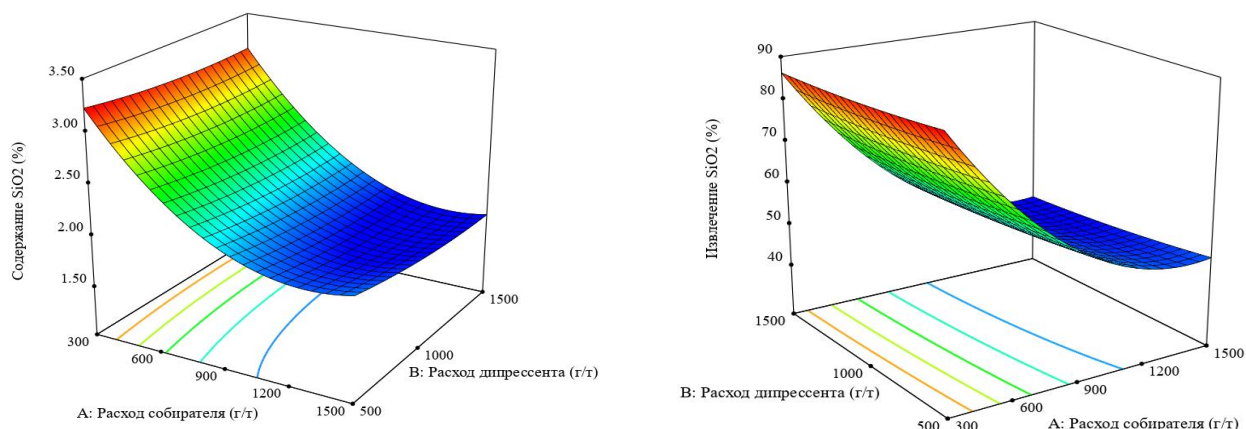


Рисунок 3.18 – Поверхности отклика для исследования влияния расхода амина, расхода депрессора на содержание и извлечение SiO_2 в концентрат

Интерпретация данных, представленных на рисунке 3.18 показывает, что при использовании в качестве собирателя реагента Flotigam EDA с расходом 900 г/т и реагента депрессора ТПФН с расходом 1500 г/т получено содержание оксида кремния в концентрате 1,99 % и извлечении 53,03 %.

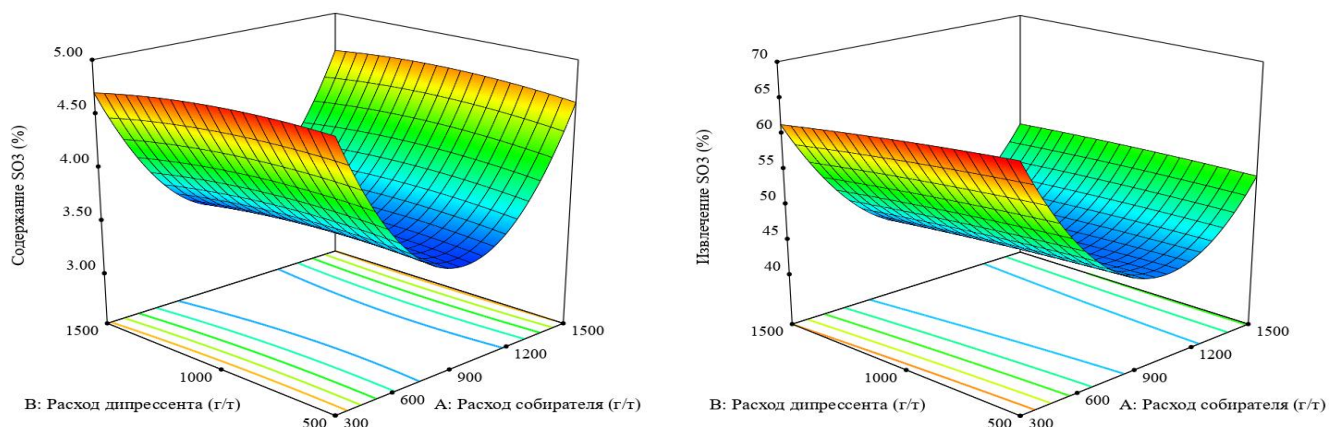


Рисунок 3.19 – Поверхности отклика для исследования влияния расхода амина, расхода депрессора на содержание и извлечение SO_3 в концентрат

На основании анализа данных, полученных в ходе исследования определены оптимальные расходы реагентов с целью максимизации извлечения пятиоксида фосфора в концентрат и минимизации извлечения

пустой породы. На рисунке 3.20 и в таблицах 3.10–3.11 приведены результаты оптимизации процесса для обратной катионной флотации фосфоритовых руд.

На основании проведенных исследований установлены регрессионные зависимости (уравнения 3.2–3.7) влияния на содержание и извлечение пятиоксида фосфора и вредных примесей при флотации осадочных фосфоритовых руд расхода реагента депрессора триполифосфата натрия и расхода катионного реагента-собирателя класса амины:

$$\beta P_2O_5 = 27.87 + 8.246 \cdot 10^{-3} A - 1.8959 \cdot 10^{-3} B - 4.1029 \cdot 10^{-6} A^2 + 8.517 \cdot 10^{-7} B^2; \quad (3.2)$$

$$\varepsilon P_2O_5 = 88.567 + 2.094 \cdot 10^{-2} A - 1.5925 \cdot 10^{-5} A^2; \quad (3.3)$$

$$\beta SiO_2 = 4.284 - 3.2369 \cdot 10^{-3} A - 4.697 \cdot 10^{-4} B + 1.264 \cdot 10^{-6} A^2 + 2.0069 \cdot 10^{-7} B^2; \quad (3.4)$$

$$\varepsilon SiO_2 = 117.29 - 9.367 \cdot 10^{-2} A - 7.4689 \cdot 10^{-3} B + 3.386 \cdot 10^{-5} A^2; \quad (3.5)$$

$$\beta SO_3 = 6.486 - 6.856 \cdot 10^{-3} A + 3.174 \cdot 10^{-4} B + 3.648 \cdot 10^{-6} A^2 - 2.662 \cdot 10^{-7} B^2 + 1.5000 \cdot 10^{-7} AB; \quad (3.6)$$

$$\varepsilon SO_3 = 88.14 - 8.434 \cdot 10^{-2} A - 2.6846 \cdot 10^{-3} B + 4.1029 \cdot 10^{-5} A^2, \quad (3.7)$$

где А - расход собирателя (амины, г/т), а В - расхода депрессора (ТПФН, г/т).

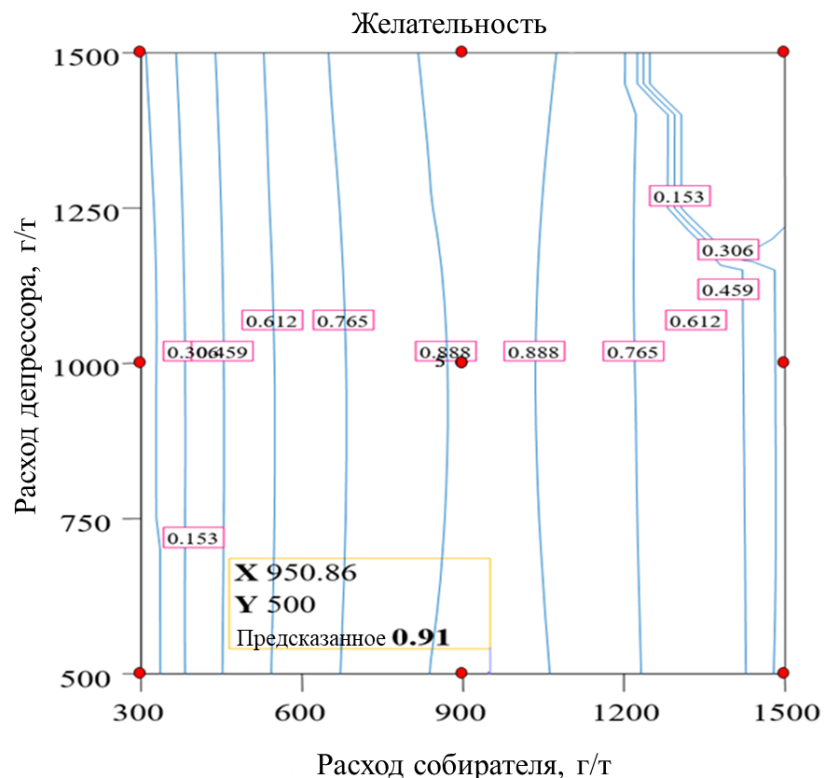


Рисунок 3.20 – Контурный график для оптимизации процесса обратной катионной флотации фосфоритовой руды

Таблица 3.10 – Дисперсионный анализ (ANOVA) для квадратичной модели поверхности отклика обратной катионной флотации фосфатных руд (содержание компонентов в концентрате)

Наименование	Σ (сумма квадратов)			Φ (DF)			Ψ (Средняя квадратическая)			χ (F значение)			τ (Вероятность > F)		
	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃
модель	7.95	3.12	5.43	5	5	5	1.59	0.62	1.09	319.52	701.3	903.24	<0.0001	<0.0001	<0.0001
А	1.45	2.36	0.042	1	1	1	1.45	2.36	0.042	291.42	2645.1	34.64	<0.0001	<0.0001	0.0006
В	0.079	0.031	9.60·10 ⁻³	1	1	1	0.079	0.031	9.60·10 ⁻³	15.94	34.59	7.98	0.0052	0.0006	0.0256
А ²	6.03	0.57	4.76	1	1	1	6.03	0.57	4.76	1210.7	642.36	3961.3	<0.0001	<0.0001	<0.0001
В ²	0.13	6.95·10 ⁻³	0.012	1	1	1	0.13	6.95·10 ⁻³	0.012	25.16	7.80	10.17	0.0015	0.0268	0.0153
АВ	6.25·10 ⁻⁴	2.50·10 ⁻³	8.10·10 ⁻³	1	1	1	6.25·10 ⁻⁴	2.50·10 ⁻³	8.10·10 ⁻³	0.13	2.81	6.73	0.7335	0.1378	0.0357
Остаток	0.035	6.23·10 ⁻³	8.42·10 ⁻³	7	7	7	4.97·10 ⁻³	8.90·10 ⁻⁴	1.20·10 ⁻³	-	-	-	-	-	-
Потери	0.035	6.23·10 ⁻³	8.42·10 ⁻³	3	3	3	0.012	2.07·10 ⁻³	2.80·10 ⁻³	-	-	-	-	-	-
Чистая ошибка	0.000	0.000	0.000	4	4	4	0.000	0.000	0.000	-	-	-	-	-	-
Всего	7.99	3.13	5.44	12	12	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 3.11 – Дисперсионный анализ (ANOVA) для квадратичной модели поверхности отклика обратной катионной флотации фосфатных руд (извлечение компонентов в концентрат)

Наименование	Σ (Сумма квадратов)			Φ (DF)			Ψ (Средняя квадратическая)			χ (F значение)			τ (Вероятность > F)		
	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃
Модель	220.4	3030.8	845.08	5	5	5	44.08	606.16	169.02	249.6	882.45	226.27	<0.0001	<0.0001	<0.0001
А	106.7	2509.6	138.05	1	1	1	106.77	2509.6	138.05	604.7	3653.5	184.81	<0.0001	<0.0001	<0.0001
В	0.30	18.83	8.62	1	1	1	0.30	18.83	8.62	1.69	27.42	11.53	0.2342	0.0012	0.0115
А ²	90.79	411.02	602.57	1	1	1	90.79	411.02	602.57	514.1	598.37	806.7	<0.0001	<0.0001	<0.0001
В ²	0.56	1.16	0.16	1	1	1	0.56	1.16	0.16	3.14	1.69	0.22	0.1195	0.2342	0.6528
АВ	0.17	0.71	2.24	1	1	1	0.17	0.71	2.24	0.98	1.04	2.99	0.3562	0.3419	0.1273
Остаток	1.24	4.81	5.23	7	7	7	0.18	0.69	0.75	-	-	-	-	-	-
Потери	1.24	4.81	5.23	3	3	3	0.41	1.60	1.74	-	-	-	-	-	-
Чистая ошибка	0.000	0.000	0.000	4	4	4	0.000	0.000	0.000	-	-	-	-	-	-
Всего	221.6	3035.6	850.31	12	12	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-

классу 53 мкм. Слив гидроциклона поступает на флотационное обогащение в колонную флотомашину. Пески поступают на обратную катионную флотацию с получением кондиционного продукта.

Результаты приведенных исследований представлены в работах [28, 48, 93, 63]. С применением разработанной технологической схемы получен апатитовый концентрат с содержанием P_2O_5 39,06 % при извлечении 96,03 %.

3.4. Выводы по главе 3

1. По результатам исследования химического состава фосфоритовой руды месторождения Абу-Гартур (Арабская Республика Египет) установлено, что содержание пятиоксида фосфора в исследуемых рудах составляет 22,5 %, содержание оксида алюминия составляет 1,05 %. Методом рентгеноструктурного анализа определено, что в исходной пробе преобладает фторапатит, в значительных количествах присутствует гипс, также отмечены следы кварца.

2. Методами оптической микроскопии показано, что зерна фторапатита представлены преимущественно двумя разновидностями – в виде илистых и единичных обломков (биокластов). Илистые шламы фторапатита форму от округлой до округло-сферической и лишены различимой внутренней структуры. Их размеры варьируются от 40 до 90 мкм в диаметре, цвет варьируется от бесцветных прозрачных, желтых до коричневых полупрозрачных.

3. По результатам исследования кинетики измельчения получено уравнение (1), описывающее зависимость прироста требуемого класса крупности –160 мкм от времени измельчения:

$$\gamma_{-160\text{мкм}} = 100 - 76.7e^{-0.21412t^{0.6545}}, \quad (1)$$

где $\gamma_{-160\text{мкм}}$ – выход класса -160 мкм, %;

t – время измельчения, мин.

4. Обоснована эффективность применения оттирки и обесшламливания фосфоритовой руды перед флотационным обогащением. В классе крупности -250+53 мкм содержание пятиоксида фосфора после оттирки и обесшламливания составляет 27,97 % при извлечении 72,1 %. В класс крупности -53+0 мкм переходит значительное количество породобразующих минералов, например извлечение оксида кремния составляет 81,71 % при содержании 20,23 %.

5. Установлено, что применение обратной катионной флотации для переработки фосфоритовых руд более эффективно, чем обратная анионная флотация. Обосновано применение в качестве реагента депрессора триполифосфата натрия (ТПФН) при флотации осадочного фосфата. Показано, что ТПФН позволяет селективно депрессировать фосфатные минералы.

6. На основании проведенных исследований установлены регрессионные зависимости (уравнения 2-7) влияния на содержание и извлечение пятиоксида фосфора и вредных примесей при флотации осадочных фосфоритовых руд расхода реагента депрессора триполифосфата натрия и расхода катионного реагента-собирателя класса амины:

$$\beta P_2O_5 = 27.87 + 8.246 \cdot 10^{-3} A - 1.8959 \cdot 10^{-3} B - 4.1029 \cdot 10^{-6} A^2 + 8.517 \cdot 10^{-7} B^2, \quad (2)$$

$$\varepsilon P_2O_5 = 88.567 + 2.094 \cdot 10^{-2} A - 1.5925 \cdot 10^{-5} A^2, \quad (3)$$

$$\beta SiO_2 = 4.284 - 3.2369 \cdot 10^{-3} A - 4.697 \cdot 10^{-4} B + 1.264 \cdot 10^{-6} A^2 + 2.0069 \cdot 10^{-7} B^2, \quad (4)$$

$$\varepsilon SiO_2 = 117.29 - 9.367 \cdot 10^{-2} A - 7.4689 \cdot 10^{-3} B + 3.386 \cdot 10^{-5} A^2, \quad (5)$$

$$\beta SO_3 = 6.486 - 6.856 \cdot 10^{-3} A + 3.174 \cdot 10^{-4} B + 3.648 \cdot 10^{-6} A^2 - 2.662 \cdot 10^{-7} B^2 + 1.5000 \cdot 10^{-7} AB, \quad (6)$$

$$\varepsilon SO_3 = 88.14 - 8.434 \cdot 10^{-2} A - 2.6846 \cdot 10^{-3} B + 4.1029 \cdot 10^{-5} A^2, \quad (7)$$

где А - расход собирателя (амин, г/т), а В - расхода депрессора (ТПФН, г/т).

5. В результате проведенных исследований обоснованы оптимальные параметры процесса флотационного обогащения фосфоритовых руд на основе применения дисперсионного анализа. Оптимальных расходом реагента собирателя и депрессора является 950,86 г/т и 500 г/т соответственно.

Разработана эффективная технологическая схема переработки фосфоритовых руд месторождения Абу-Тартур (Арабская Республика Египет).

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ КОМПЛЕКСНОСТИ

4.1. Минералогические исследования апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения

Минеральный и элементный состав апатит-нефелиновых руд был получен методами оптической микроскопии и рентгенофазовым электронным микроскопом с использованием автоматизированного минералогического анализа (MLA). На рисунке 4.1 представлен минеральный состав Хибинских руд.

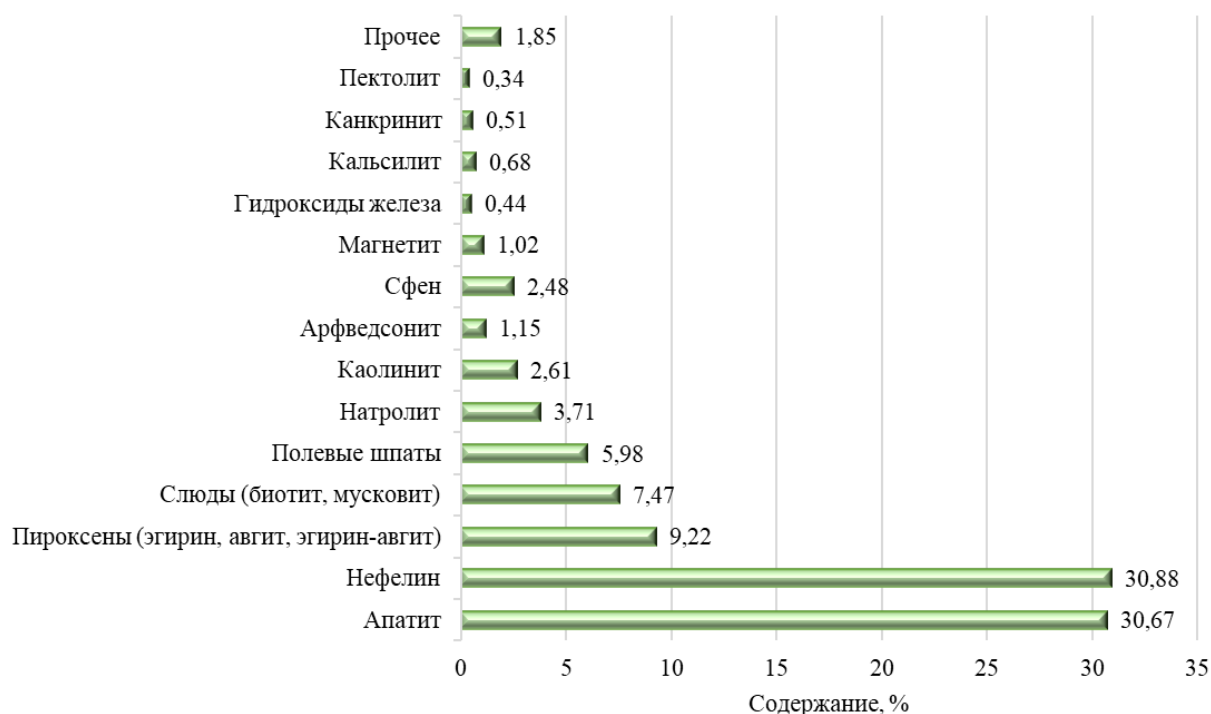


Рисунок 4.1 – Минералогический состав исследуемых апатит-нефелиновых руд

В исследуемых образцах руд преобладающими минералами являются нефелин, апатит, пироксены, полевые шпаты и такие слюды как биотит и мусковит. На рисунках 4.2–4.7 представлены результаты исследования образцов с применением микроскопа в отраженном свете и обратно рассеянных электронах.

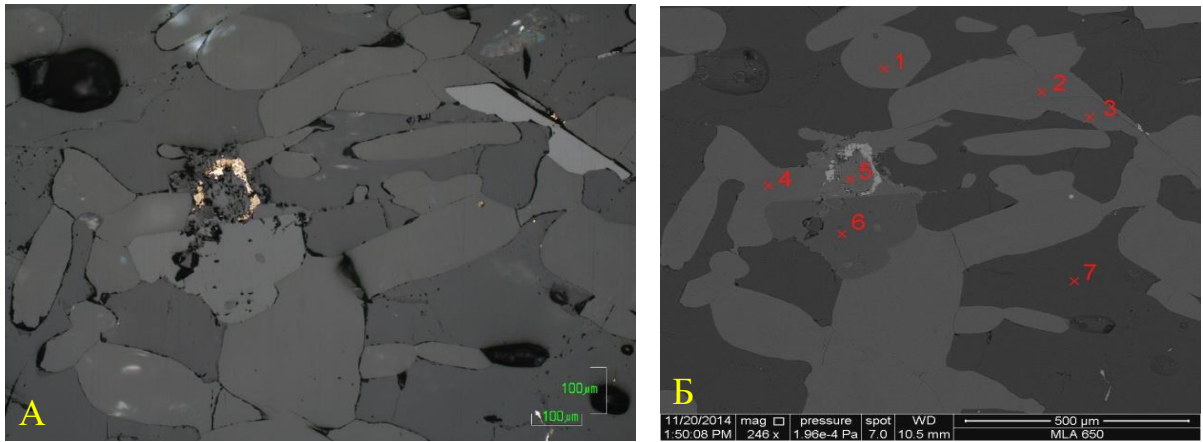


Рисунок 4.2 – Срастание кристаллической формы апатита с нефелином, пироксенами и сфеном. 1, 2, 4 – апатит; 3 – сфен; 5 – биотит; 6 – авгит; 7 – нефелин. А – отраженный свет, Б – в обратно рассеянных электронах

Апатит в исследуемых рудах является основным минералом-концентраторов фосфора. Представляет собой преимущественно вкрапленность призматических кристаллов, прожилковидные скопления кристаллов, реже массивные скопления трещиноватых ксеноморфных зерен, часто включен в зерна других минералов – пироксенов, слюд, сфена, нефелина.

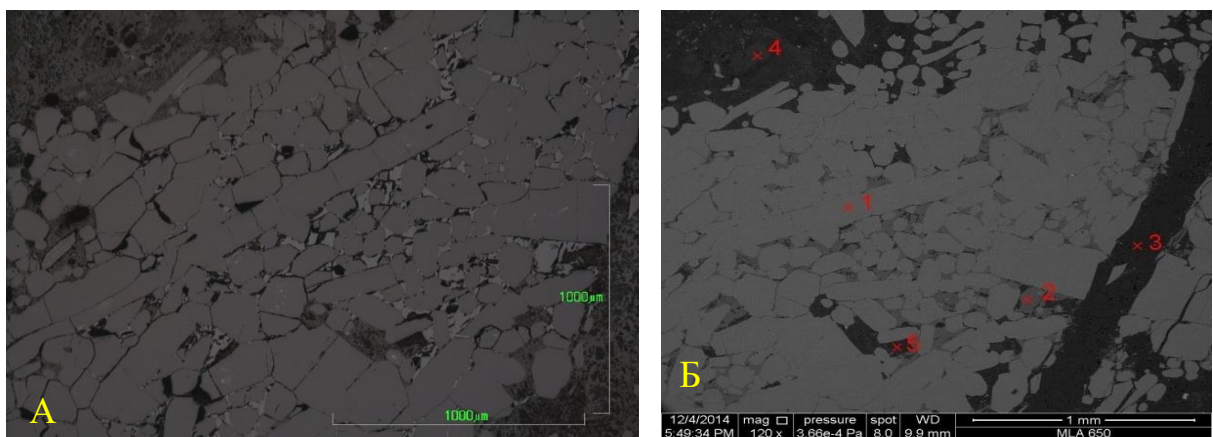


Рисунок 4.3 – Агрегат кристаллов апатита, в котором в межзерновом пространстве развиваются авгит и цеолиты. 1 – апатит; 2 – авгит; 3, 5 – цеолиты; 4 – мусковит. А – отраженный свет, Б – в обратно рассеянных электронах

На рисунке 4.3 показано, что в межзерновом пространстве кристаллического апатита возможно развитие авгита и цеолитов. На рисунке 4.3 Б показано, что апатит имеет срастание с мусковитом.

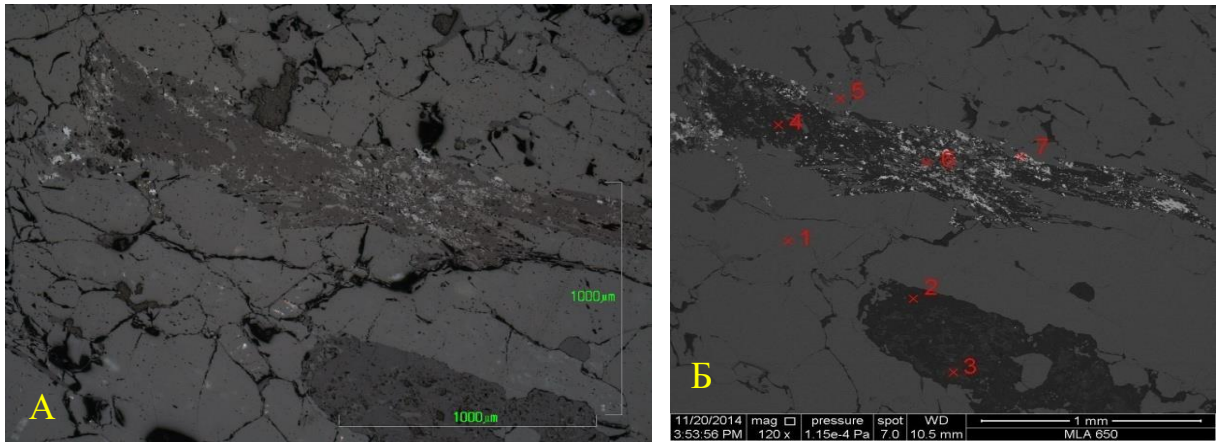


Рисунок 4.4 – Прожилок катаклазированного апатита, в массе которого заключены агрегаты слюд и цеолитов в ассоциации с эшинитом. 1 – апатит; 2, 4 – натролит; 3 – мусковит; 5 – биотит; 6 – апатит; 7 – эшинит. А – отраженный свет, Б – в обратно рассеянных электронах

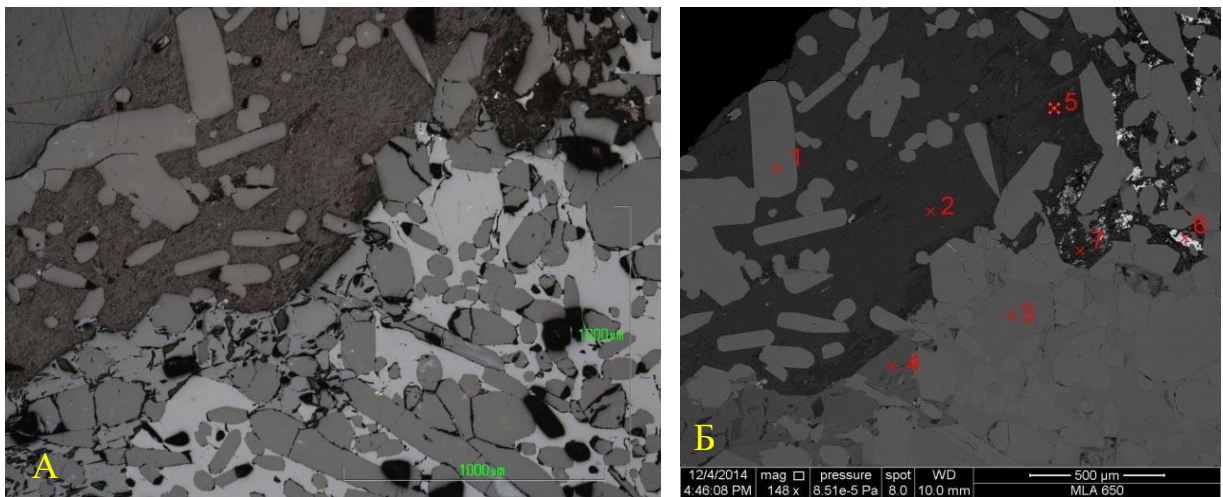


Рисунок 4.5 – Кристаллы апатита, сцементированные мусковитом, сфеном и эгирин-авгитом. 1 – апатит; 2 – мусковит; 3 – сфен; 4 – эгирин-авгит; 5 – каолинит; 6 – карбонат РЗЭ; 7 – цеолиты. А – отраженный свет, Б – в обратно рассеянных электронах

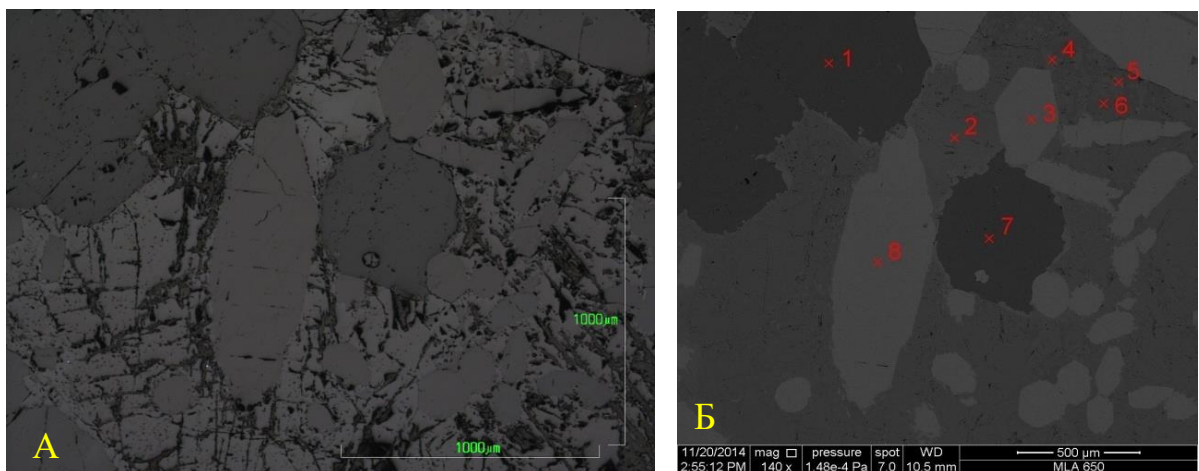


Рисунок 4.6 – Кристаллы апатита в матрице эгирин-авгита. 1, 7 – нефелин; 2, 4 – эгирин-авгит; 3, 8 – апатит; 5, 6 – арфведсонит. А – отраженный свет, Б – в обратно рассеянных электронах

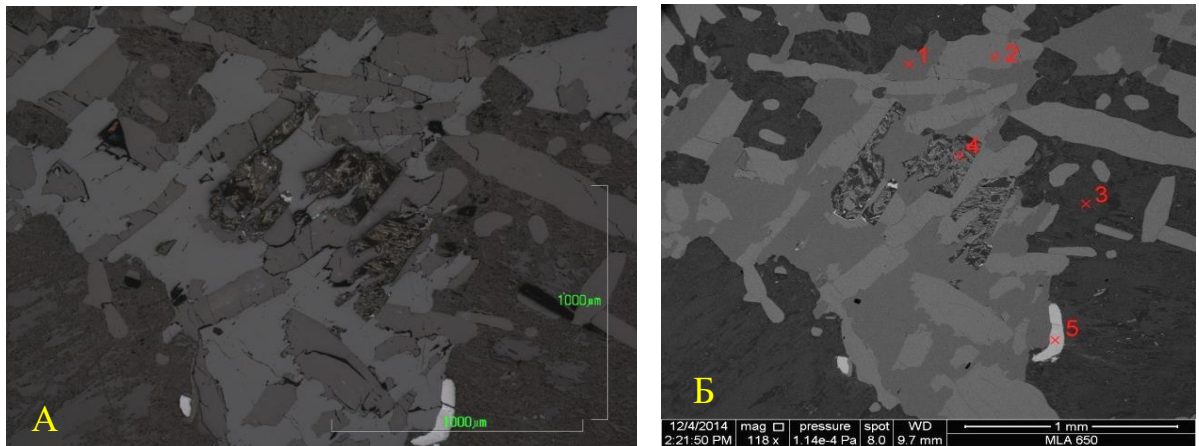


Рисунок 4.7 – Апатит в сростании с эгирин-авгитом и нефелином. 1 – эгирин-авгит; 2 – апатит; 3 – нефелин; 4 – биотит + рутил; 5 – титаномагнетит. А – отраженный свет, Б – в обратно рассеянных электронах

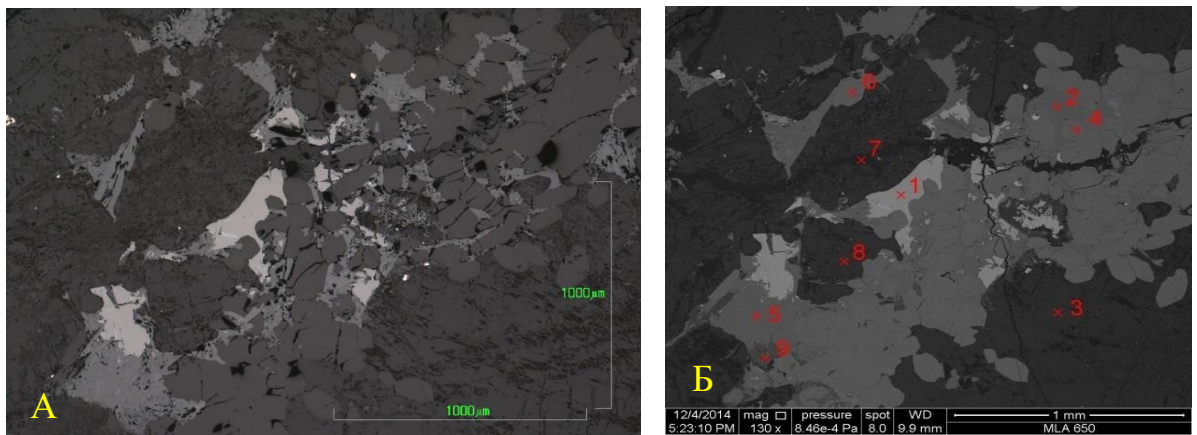


Рисунок 4.8 – Скопления апатита в ассоциации со сфеном и ильменитом в матрице измененного нефелина. 1 – ильменит; 2, 5 – сфен; 3, 8 – нефелин; 4, 6 – апатит; 7 – цеолит; 9 – рамзаит. А – отраженный свет, Б – в обратно рассеянных электронах

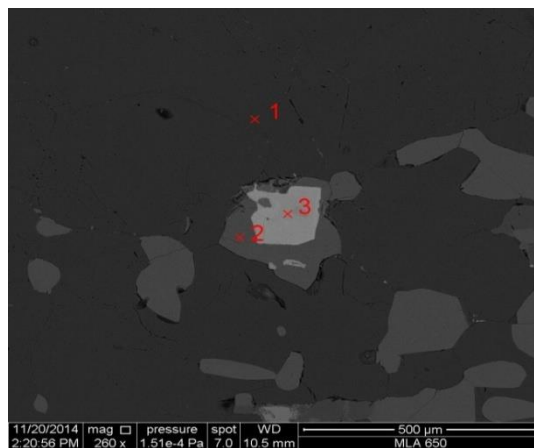


Рисунок 4.9 – Апатит с востком эшинита в матрице нефелина. 1 – нефелин; 2 – апатит; 3 – эшинит. Изображение в обратно рассеянных электронах

Размер зерен апатита – 0,05–1,0 мм, преобладают 0,1–0,4 мм. Поверхность минерала в полированных препаратах ровная, чистая; в единичных случаях в апатите визуализируются вросстки эшинита – минерала, в составе которого основными компонентами являются титан, ниобий, церий.

4.2. Исследование кинетики измельчения

Гранулометрическая характеристика исходной руды представлена на рисунке 4.10.

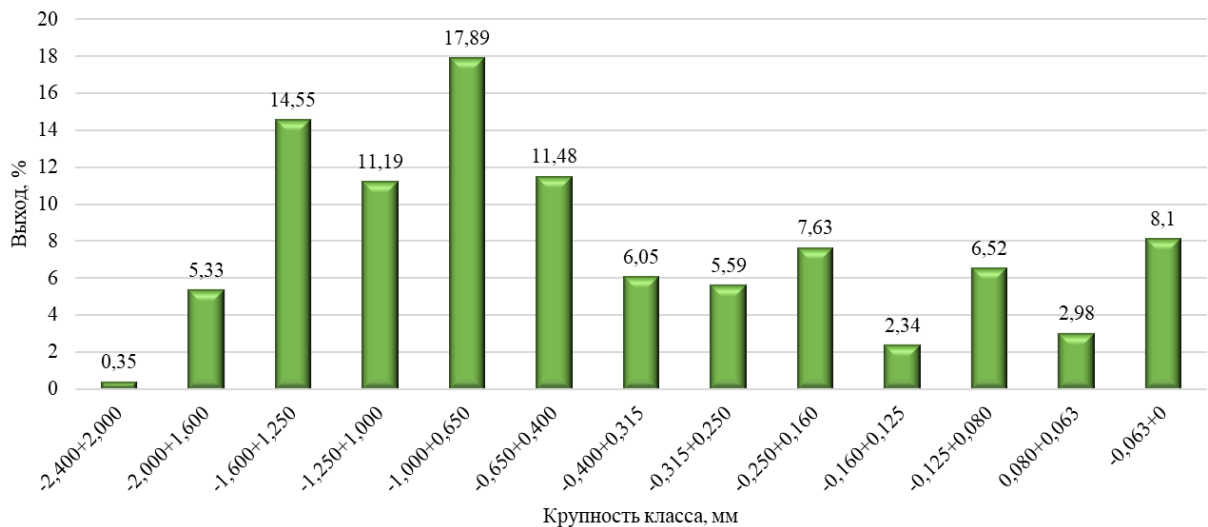


Рисунок 4.10 – Гранулометрический состав исходной пробы

Анализ данных, представленных на рисунке 4.10 показывает, что в исходной пробе выход класса -160 мкм составляет 19,94 %. Результаты мокрого ситового анализа продуктов после измельчения представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Результаты мокрого ситового анализа продуктов после измельчения

Время измельчения, мин	Выход класса -160 мкм, %	
	Выход класса +160 мкм, %	Выход класса -160 мкм, %
0	80,1	19,9
5	54,85	45,15
8	43,97	56,03
10	33,32	66,68
12	28,5	71,5
15	16,05	83,95

Чтобы определить время измельчения и избежать переизмельчения материала до необходимого размера, проведено исследование кинетики

измельчения руды. В качестве готового класса крупности для флотации апатита выбран класс -160 мкм. Данные для построения зависимости графической зависимости $\ln \ln(R_0/R_i)$ от $\ln t$ представлены в таблице 4.2, графическая интерпретация представлена на рисунке 4.11.

Таблица 4.2 – Данные для построения графической зависимости $\ln \ln(R_0/R_i)$ от $\ln t$ измельчения апатит-нефелиновой руды Хибинского месторождения

t, мин	$\ln t$	R_i	R_0/R_i	$\ln(R_0/R_i)$	$\ln \ln(R_0/R_i)$
5	1,609	40,5	1,893	0,6381	-0,4491
8	2,079	34,59	2,217	0,7961	-0,2279
10	2,302	29,9	2,565	0,9419	-0,0598
12	2,484	25,22	3,041	1,1122	0,1063
15	2,708	22,14	3,464	1,2424	0,2171
20	2,995	16,1	4,764	1,5611	0,4454

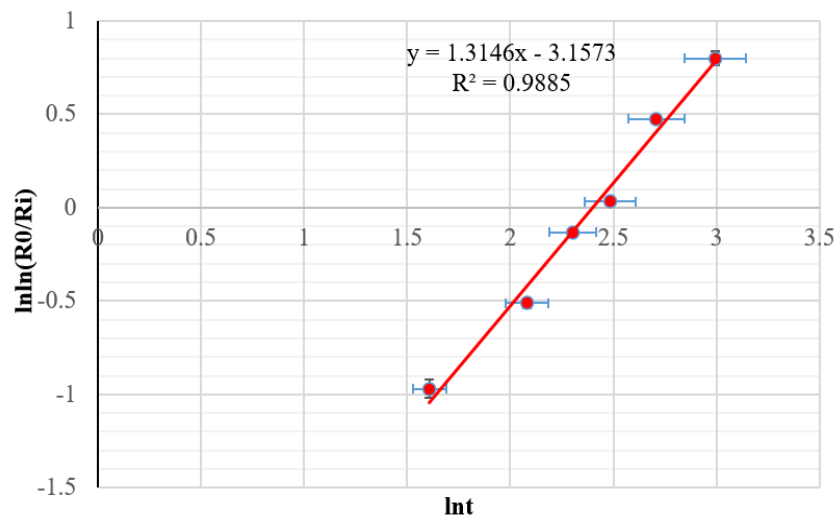


Рисунок 4.11 – Графическая интерпретация зависимости $\ln \ln(R_0/R_i)$ от $\ln t$ для определения коэффициентов m и k

По результатам исследования кинетики измельчения получено уравнение 4.1, описывающее зависимость прироста требуемого класса крупности –160 мкм от времени измельчения:

$$\gamma_{-160\text{мкм}} = 100 - 80.1e^{-0.04254t^{1.3146}}, \quad (4.1)$$

где $\gamma_{-160\text{мкм}}$ – выход класса -160 мкм, %;

t – время измельчения, мин.

На рисунке 4.12 визуализирована зависимость выхода класса –160 мкм от времени измельчения (экспериментальные и расчетные данные).

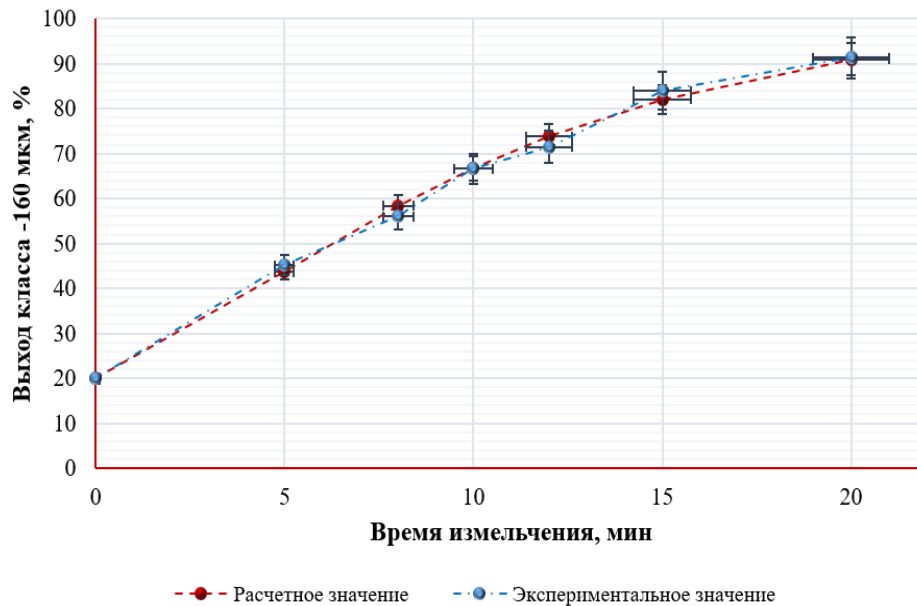


Рисунок 4.12 – Графическая визуализация зависимости класса –160 мкм от времени

В таблице 4.3 приведены результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных.

Таблица 4.3 – Результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных

Время измельчения, мин	Экспериментальное значение ($\gamma_{-160\text{мкм}}$, %)	Расчетное значение ($\gamma_{-160\text{мкм}}$, %)	Абсолютное отклонение Δ	Погрешность, %
5	45.15	43.72	1.43	3.27
8	56.03	58.37	2.34	4.009
10	66.68	66.70	0.02	0.0000029
12	71.5	73.748	2.248	3.048
15	83.95	82.05	1.9	2.31
20	91.35	90.976	0.38	0.0042

Анализ данных, приведенных в таблице 4.3 показывает, что расхождение не превышает 5 %, что позволяет использовать данную модель для прогноза прироста требуемого класса крупности –160 мкм от времени измельчения.

4.3. Исследование распределения зерен апатита по сростанию с другими минералами

Исследование распределение апатита по типам сростков проведено с применением автоматизированного минералогического анализа (MLA). На

рисунке 4.13 представлено распределение апатита по типам сростков для разных классов крупности.

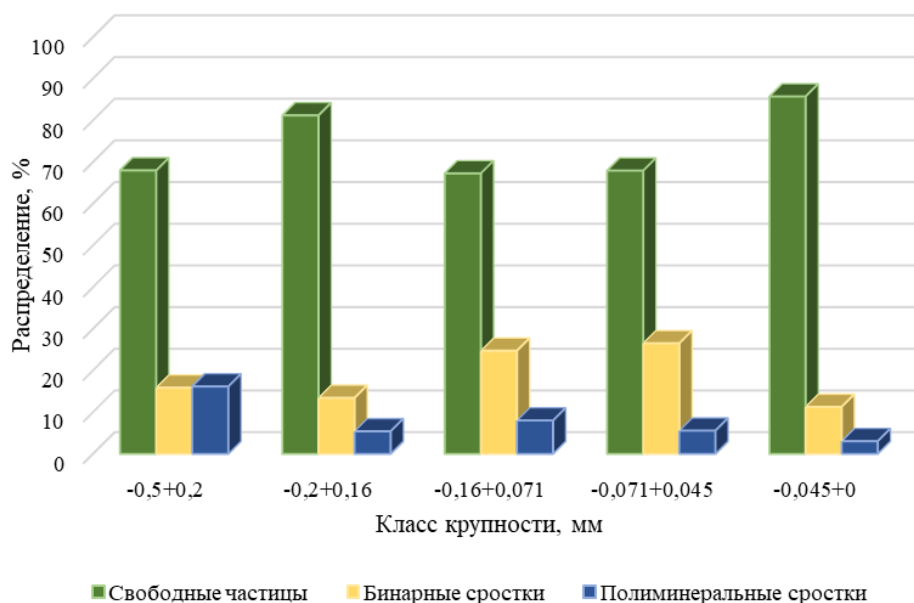


Рисунок 4.13 – Распределение апатита по типам сростков

На основании анализа данных, приведенных на рисунке 4.13 установлено, что во всех классах крупности основная доля апатита (от 70 до 85 %) приходится на свободные частицы. Причем наибольшая доля апатита, приходящаяся на свободные частицы, отмечается в классах крупности - 0,2+0,16 и -0,045+0 мм, и составляет 81,12 и 85,73 % соответственно. Наибольший процент бинарных сростков приходится на классы крупности - 0,16+0,071 мм и -0,071+0,045 мм, составляя при этом 24,72 и 26,54 % соответственно. Следует отметить также, что значительное количество полиминеральных и биминеральных сростков приходится на классы крупности -0,5+0,2 мм. Наименьший процент сростков апатита наблюдается для класса крупности +0,045+0 мм. На основании полученных данных, установлено, что с уменьшением класса крупности будет происходить раскрытие сростков, преимущественно за счет биминеральных сростков.

Распределение доли апатита в составе бинарных сростков с другими преобладающими минералами пробы показано на рисунке 4.14.

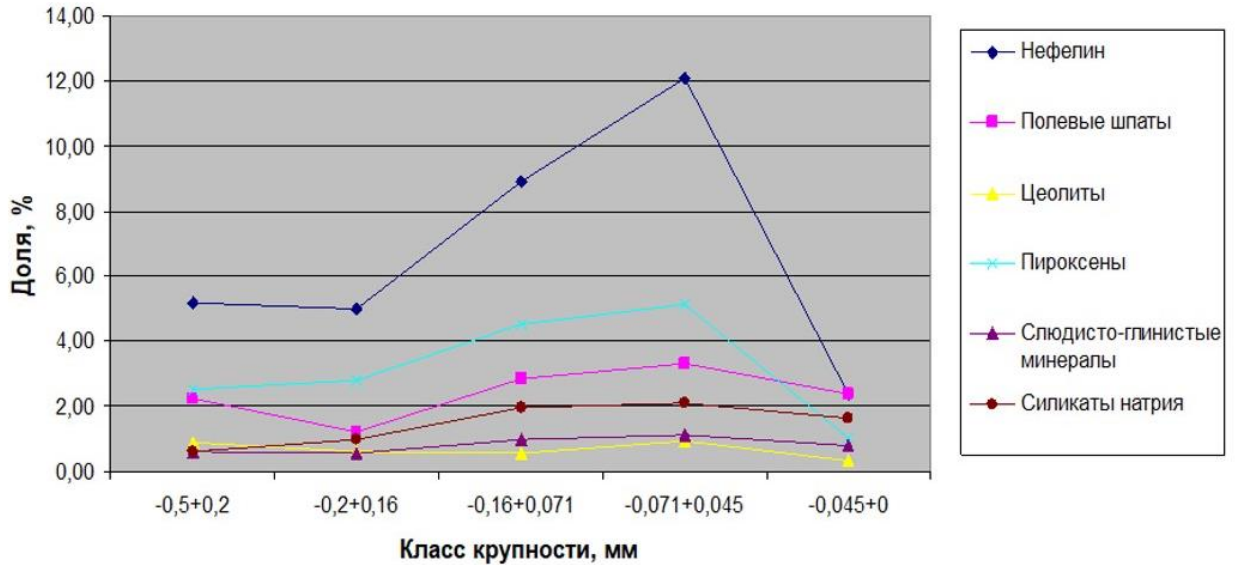


Рисунок 4.14 – Доля апатита в бинарных сростках с другими минералами в классифицированном материале фосфорсодержащей руды

На основании анализа данных, приведенных на рисунке 4.14, установлено, что во всех классах крупности наблюдаются бинарные сростки апатита с нефелином, с отчетливым пиком в классе крупности $-0,071+0,045$ мм. В значительно меньших количествах встречаются сростки апатита с пироксенами и полевыми шпатами, в которых доля апатита в классе крупности $-0,5+0,2$ мм составляет 2,53 и 2,23 %. Наибольший процент бинарных сростков апатита со всеми вышеперечисленными минералами получен для классов крупности $-0,16+0,071$ и $-0,071+0,045$ мм, что предопределяет крупность материала для раскрытия сростков и как следствие повышение селективности флотационного обогащения фосфорсодержащих руд.

Распределение доли апатита в составе полиминеральных сростков с другими преобладающими минералами пробы представлено на рисунке 4.15.

Наибольший процент полиминеральных сростков для апатита наблюдается в классе крупности $-0,5+0,2$ мм, преимущественно с нефелином и пироксенами, с долей 3,89 и 4,44 % соответственно. Также пик для полиминеральных сростков апатита с полевыми шпатами, нефелином и слюдисто-глинистыми минералами отмечен для крупности $+0,16+0,071$ мм.

Значительно меньшее количество сростков апатита наблюдается в классе крупности $-0,045+0$ мм.

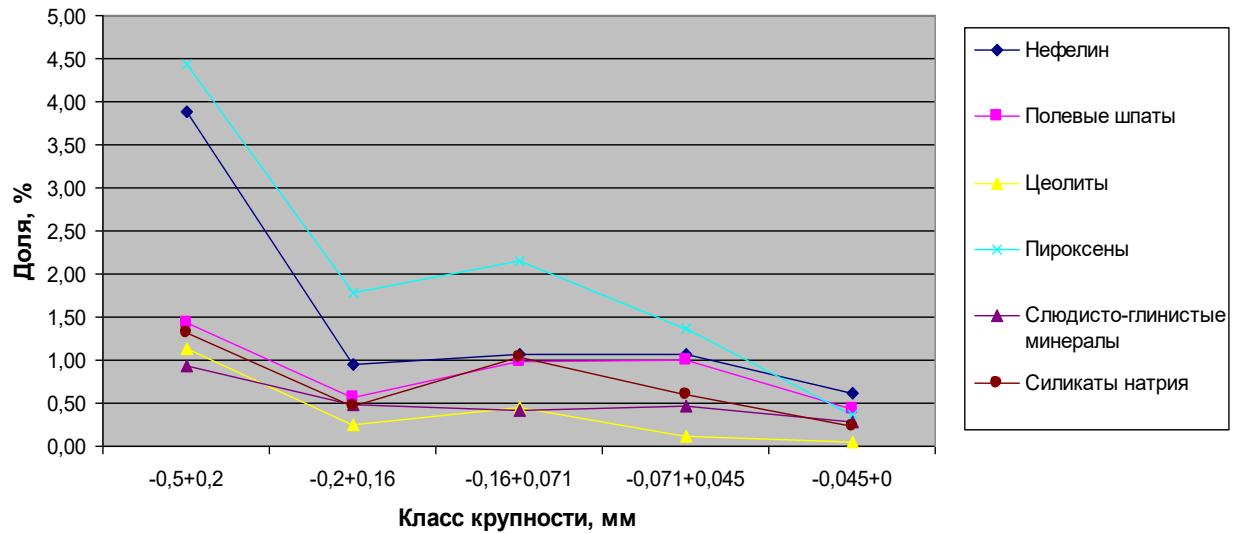


Рисунок 4.15 – Доля апатита в полиминеральных сростках в классифицированном материале фосфорсодержащей руды

На образцах исследуемой руды проведено определение содержания основных компонентов по классам крупности (рисунок 4.16).

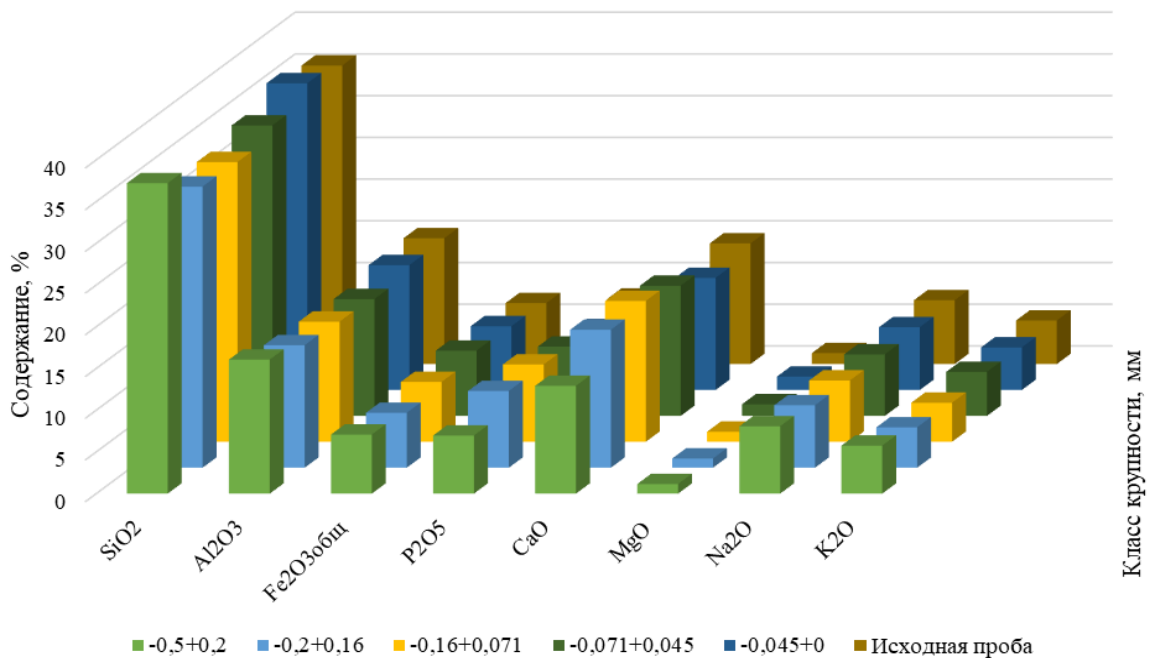


Рисунок 4.16 – Содержание основных компонентов в исследуемых образцах фосфорсодержащих руд по классам крупности

Исследование гранулометрического состава пробы, измельченной до крупности $-0,5$ мм, показало, что наибольший выход материала приходится на

крупный класс - $0,5+0,2$ мм (33,28 %), значительный выход на средние классы крупности ($-0,16+0,071$ и $-0,071+0,045$ мм) – 22,59 и 11,39 %, соответственно. В шламовом классе крупности сосредоточено 27,02 % рудного материала. Такое распределение материала по выходу – основная доля крупных классов и в тоже время довольно значительная доля шламового материала может свидетельствовать о присутствии в руде как твердых минеральных фаз, так и легкошламуемых минералов. Анализ данных, представленных на рисунке 4.16, показал, что по содержанию оксидов алюминия, кальция и фосфора значительных колебаний по классам крупности не отмечено (Al_2O_3 – от 14,00 до 16,06 %, CaO – от 12,92 до 16,88 % P_2O_5 – от 6,96 до 9,27 %). Содержание других контролируемых компонентов (оксидов железа общего, магния, натрия, калия) близкое и колеблется по классам крупности в пределах: оксид железа общего – 6,58–7,82 %, оксид магния – 1,10–1,60 %, оксид натрия – 7,35–8,07 %, оксид калия – 4,68–5,75 %.

4.4 Разработка способа извлечения РЗМ

С целью повышения комплексности переработки апатит-нефелиновых руд разработан «Способ обогащения апатитовой руды» [24]. Разработанная схема представлена на рисунке 4.17.

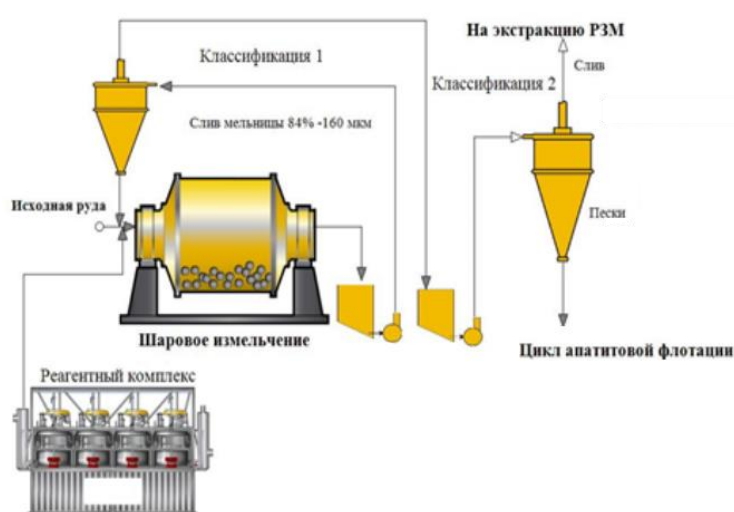


Рисунок 4.17 – Разработанный способ обогащения апатитовой руды с целью извлечения РЗМ

Согласно разработанному способу, руда поступает на измельчение с добавкой трибутилового эфира фосфорной кислоты, затем поступает на

классификацию с получением слива и песков. Слив идет на флотоэкстракцию редкоземельных металлов, пески на цикл апатитовой флотации. С применением разработанного способа возможно повышение комплексности переработки апатит-нефелиновых руд за счет извлечения редкоземельных металлов перед стадией флотационного обогащения.

4.5. Оптимизация процесса флотации апатита

Для оптимизации процесса флотации апатита с позиции максимизации содержания и извлечения пятиоксида фосфора в концентрате использовано факторное планирование эксперимента и проведен дисперсионный анализ. Варьируемые факторы и их уровни представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Параметры режима работы, влияющие на флотацию Апатитов и их уровни

Символ	Параметр	Размерность	-1	0	+1
A	Расход собирательной смеси	г/т	60	100	140
B	Расход депрессора	г/т	100	300	500
C	pH	-	9,5	10,25	11

В таблицах 4.5–4.8 представлены результаты экспериментальных исследований и обработка данных статическими методами анализа.

Таблица 4.5 – Результаты экспериментальных исследований по оптимизации флотации апатита

Расход собирателя, г/т	Расход депрессора, г/т	pH	$\beta(\text{P}_2\text{O}_5)$, %	$\varepsilon(\text{P}_2\text{O}_5)$, %	$\beta(\text{Al}_2\text{O}_3)$, %	$\varepsilon(\text{Al}_2\text{O}_3)$, %	$\beta(\text{SiO}_2)$, %	$\varepsilon(\text{SiO}_2)$, %
140	200	10.25	25.20	73.82	7.3	12.09	17.68	17.1
100	300	11.00	26.60	71.40	8.78	13.33	20.75	18.4
100	500	9.50	18.49	15.23	11.8	5.49	24.17	6.57
100	300	10.25	26.80	37.20	5.27	8.14	12.4	11.19
60	300	11.00	28.75	69.5	5.92	8.09	12.36	9.86
100	500	11.00	26.57	71.39	5.09	7.73	10.99	9.75
140	300	11.00	26.00	67.40	6.1	8.94	15.41	13.19
60	500	10.25	22.13	25.94	7.98	5.28	17.57	6.8
140	500	10.25	27.70	65.91	5.7	7.66	14.86	11.67
140	300	9.50	23.95	71.78	6.4	7.82	16.11	11.5
60	100	10.25	25.78	66.00	7.3	10.56	17.78	15.03
60	300	9.50	17.90	13.45	12.1	5.14	24.6	6.1
140	100	10.25	22.05	65.33	8.99	15.06	23.88	23.36
100	100	11.00	23.32	67.17	6.98	11.33	20.79	19.77
100	100	9.50	19.95	51.99	8.8	12.96	19.62	16.89
100	500	10.25	25.39	52.12	6.57	7.62	14.3	9.69
140	500	11.00	26.00	71.18	7.44	11.51	18.79	16.99
100	100	10.25	24.18	69.40	7.7	12.49	17.87	16.94
140	300	10.25	26.30	70.60	7.5	11.38	17	15.07

Таблица 4.6 – Дисперсионный анализ (ANOVA) для квадратичной модели поверхности отклика при флотации апатитовых руд

Статистический параметр	Выход %	$\beta(\text{P}_2\text{O}_5)$, %	$\varepsilon(\text{P}_2\text{O}_5)$, %
Стандартное отклонение	1.16	0.43	2.97
R-квадрат	0.9797	0.9846	0.9817
Адекватная точность	33.645	39.086	33.65

Таблица 4.7 – Дисперсионный анализ (ANOVA) для построения квадратичной модели поверхности отклика при флотации апатитовых руд при различных факторах варьирования (содержание P_2O_5 , %)

Наименование	Σ (сумма квадратов)	Φ (DF)	Ψ (Средняя квадратическая)	χ (F значение)	τ (Вероятность > F)
Модель	192.53	9	21.39	113.76	< 0.0001
А	2.29	1	2.29	12.19	0.0030
В	2.22	1	2.22	11.79	0.0034
С	81.57	1	81.57	433.78	< 0.0001
A^2	0.47	1	0.47	2.51	0.1326
B^2	25.26	1	25.26	134.35	< 0.0001
C^2	37.53	1	37.53	199.56	< 0.0001
AB	22.68	1	22.68	120.61	< 0.0001
AC	25.53	1	25.53	135.78	< 0.0001
BC	5.49	1	5.49	29.19	< 0.0001
Остаток	3.01	16	0.19	-	--
Потери	2.78	11	0.25	5.54	0.0357
Чистая ошибка	0.23	5	0.046	-	-
Всего	195.54	25	-	-	-

Таблица 4.8 – Дисперсионный анализ (ANOVA) для построения квадратичной модели поверхности отклика при флотации апатитовых руд при различных факторах варьирования (извлечение P_2O_5 , %)

Наименование	Σ (сумма квадратов)	Φ (DF)	Ψ (Средняя квадратическая)	χ (F значение)	τ (Вероятность > F)
Модель	7536.7	9	837.41	95.13	< 0.0001
А	883.34	1	883.34	100.35	< 0.0001
В	864.79	1	864.79	98.24	< 0.0001
С	2927.03	1	2927.03	332.51	< 0.0001
A^2	322.92	1	322.92	36.68	< 0.0001
B^2	336.03	1	336.03	38.17	< 0.0001
C^2	915.15	1	915.15	103.96	< 0.0001
AB	446.09	1	446.09	50.68	< 0.0001
AC	487.89	1	487.89	55.42	< 0.0001
BC	553.61	1	553.61	62.89	< 0.0001
Остаток	140.84	16	8.80	-	-
Потери	140.83	11	12.80	6453.20	< 0.0001
Чистая ошибка	9.920E-003	5	1.984E-003	-	-
Всего	7677.54	25	-	-	-

Исследование влияния факторов на содержание в P_2O_5 концентрате

На основании анализа данных получена квадратичная модель, адекватно показывающая переменные отклика, задаваемые следующим уравнением (4.2):

$$\beta(\text{P}_2\text{O}_5) = -556.2446 + 0.77228A - 0.064487B + 104.069C - 1.7723e^{-004}A^2 - 5.29095e^{-005}B^2 - 4.60634C^2 + 2.71091e^{-004}AB - 0.078651AC + 6.95953e^{-003}BC, \quad (4.2)$$

где А - расход собирателя г/т,

В - расход депрессора г/т,

С - рН пульпы.

Полученные поверхности отклика для исследуемых факторов варьирования представлены на рисунках 4.18–4.21.

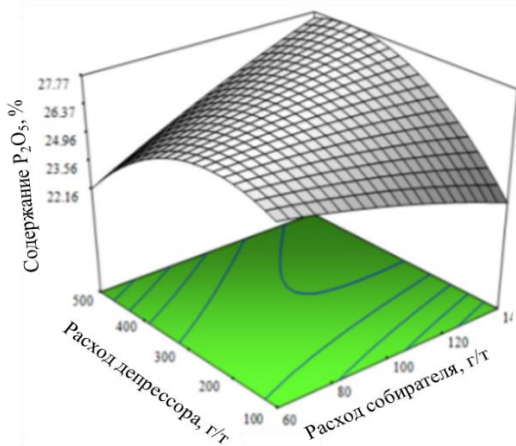


Рисунок 4.18 – Поверхность отклика для влияния на содержание P_2O_5 в концентрате расхода собирателя и депрессора

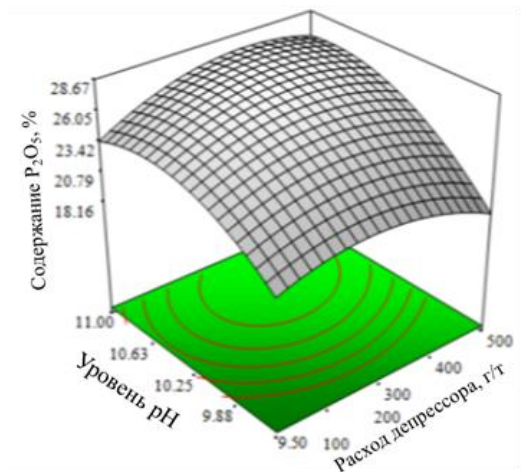


Рисунок 4.19 – Поверхность отклика для влияния на содержание P_2O_5 в концентрате расхода депрессора и уровня pH

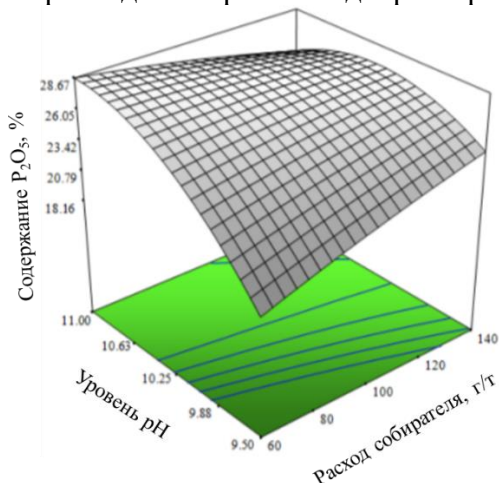


Рисунок 4.20 – Поверхность отклика для влияния на содержание P_2O_5 в концентрате от расхода собирателя и уровня pH

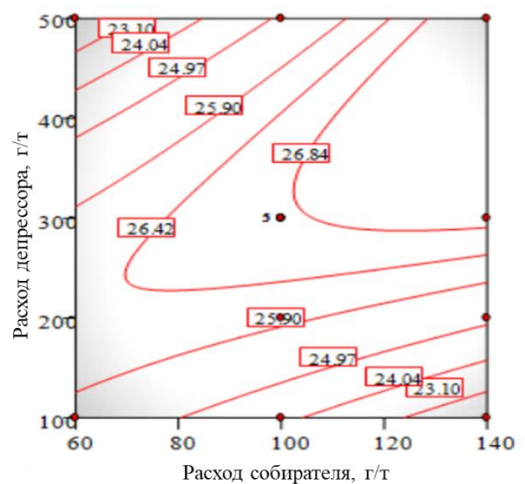


Рисунок 4.21 – Карта линий уровня для влияния на содержание P_2O_5 в концентрате расхода депрессора и собирателя

На рисунках 4.22–4.23 представлена корреляционная зависимость для сравнения полученных экспериментальных и расчетных (по уравнению 4.1) данных и кубический график для влияния исследуемых факторов на содержание пятиоксида фосфора в концентрате. Для полученной модели коэффициент корреляции (рисунок 4.23) составляет $R^2 = 0,984$, что дает возможность использования полученной модели (уравнение 4.2).

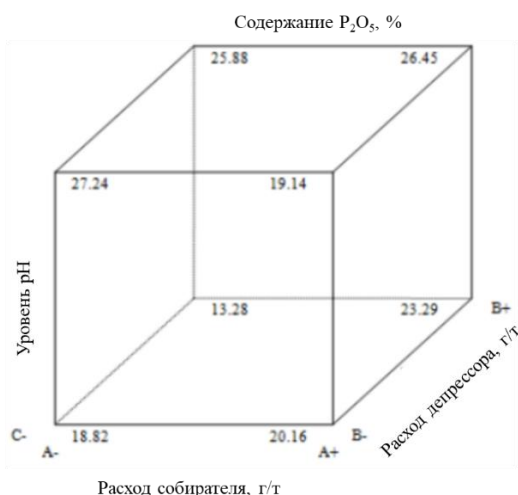


Рисунок 4.22 – Кубический график исследования влияния факторов на содержание P_2O_5 в концентрате

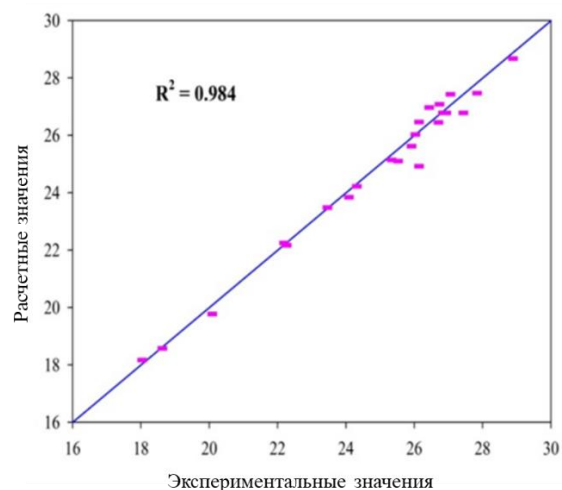


Рисунок 4.23 – Корреляционная зависимость для сравнения полученных экспериментальных и расчетных (по уравнению 4.1) данных

На основании анализа полученных данных установлено, что наибольшее влияние на процесс флотации апатита оказывает уровень рН. При увеличении уровня рН до 11 происходит увеличение содержания пятиоксида фосфора в концентрате. Уровень рН пульпы определяет степень диссоциации собирателя, что может способствовать повышению или снижению адсорбции собирателя на границе раздела твердое/жидкое, что в большей или в меньшей степени способствует селективности флотации [87]. Более низкие значения содержания пятиоксида фосфора в концентрате получены при рН 9,5 при всех вариантах расхода собирателя и депрессора. Определено, что наибольшее содержание P_2O_5 в концентрате равно 28,75 % получено при расходе депрессора 300 г/т и собирателя 60 г/т, что может быть связано с более селективным действием собирателя при малом расходе, преимущественно для поверхности апатита [102]. Также стоит отметить, что избыток собирателя

приводит к увеличению извлечения в концентрат пустой породы, что подтверждается исследованиями [102, 53].

Исследование влияния факторов на извлечение в P_2O_5 концентрат

На основании анализа данных получена квадратичная модель, адекватно показывающая переменные отклика, задаваемые следующим уравнением (4.3):

$$\varepsilon(P_2O_5) = -2731.648 + 4.3255A - 0.76447B + 502.865C - 4.6351e^{-003}A^2 - 1.9296e^{-004}B^2 - 22.747C^2 + 1.2022e^{-003}AB - 0.3438AC + 0.06988BC, \quad (4.3)$$

где А - расход собирателя г/т,

В - расход депрессора г/т,

С - рН пульпы.

Полученные поверхности отклика для исследуемых факторов варьирования представлены на рисунках 4.24–4.26. Кубический график исследования влияния факторов на извлечение P_2O_5 в концентрат представлен на рисунке 4.27.

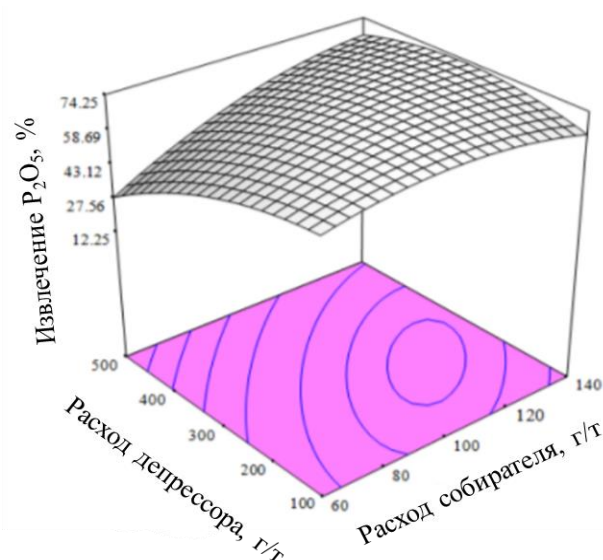


Рисунок 4.24 – Поверхность отклика для влияния на извлечение P_2O_5 в концентрат расхода собирателя и депрессора

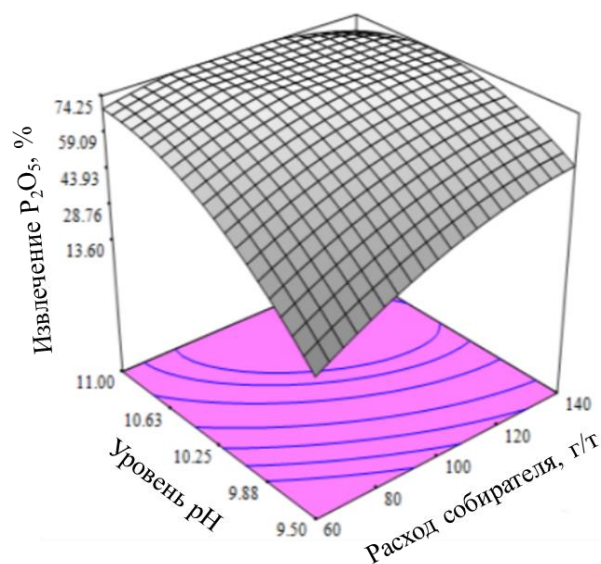


Рисунок 4.25 – Поверхность отклика для влияния на извлечение P_2O_5 в концентрат расхода собирателя и уровня рН

На основании анализа полученных данных установлено, что с увеличением расхода собирателя и уровня рН до 100 г/т происходит значительное увеличение извлечения пятиоксида фосфора в концентрат. При

низких значениях собирателя и рН 11 аналогично наблюдается увеличение извлечения пятиоксида фосфора. В работе [99] представлены результаты исследования влияния уровня рН и концентрации собирателя на процесс флотации. Показано, что минимальное поверхностное натяжение и образование предмицеллярных агрегатов происходит при более высоком рН в более низких концентрациях раствора олеата натрия, что предопределяет более высокие технологические показатели по извлечению апатита в концентрат [98]. На рисунке 4.27 представлен кубический график исследования влияния факторов на извлечение P_2O_5 в концентрат.

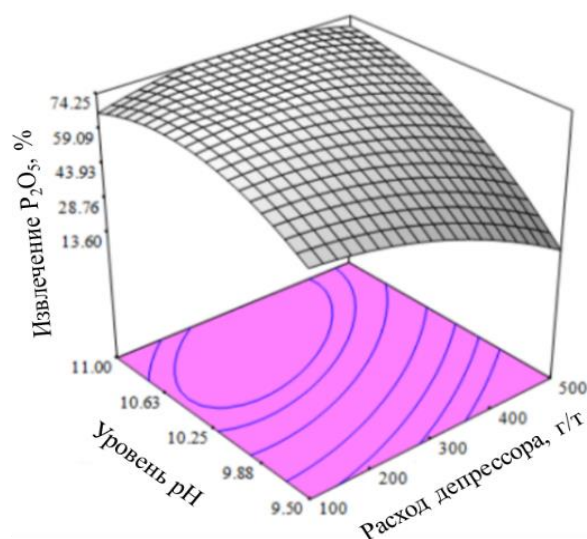


Рисунок 4.26 – Поверхность отклика для влияния на извлечение P_2O_5 в концентрат расхода депрессора и уровня рН

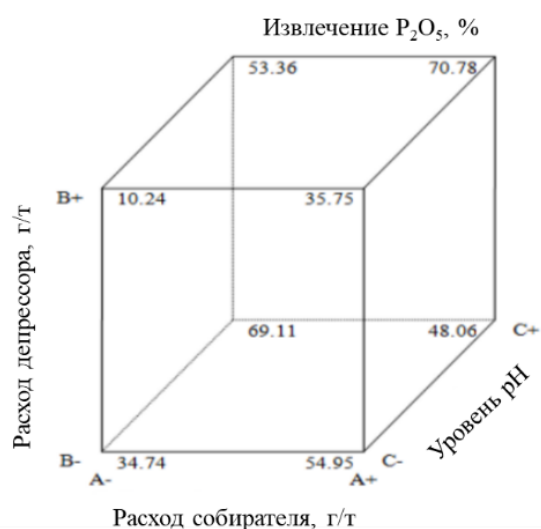


Рисунок 4.27 – Кубический график исследования влияния факторов на извлечение P_2O_5 в концентрат

На рисунке 4.28 представлен контурный график совместного влияния расхода собирателя и депрессора при рН 11 на извлечение P_2O_5 в концентрат. На рисунке 4.29 представлен график по оптимизации процесса флотации апатита с целью максимизации извлечения пятиоксида фосфора в концентрат.

Известно, что основная роль жидкого стекла при флотации апатита заключается в депрессировании частиц диоксида кремния путем осаждения полимерных частиц жидкого стекла на частицы диоксида кремния. Также, жидкое стекло взаимодействует с ионами кальция и осаждает их в виде силиката кальция в растворе, а также на частицах диоксида кремния и апатита,

что показывает, что высокие расходы жидкого стекла могут значительно уменьшить извлечение апатита [43].

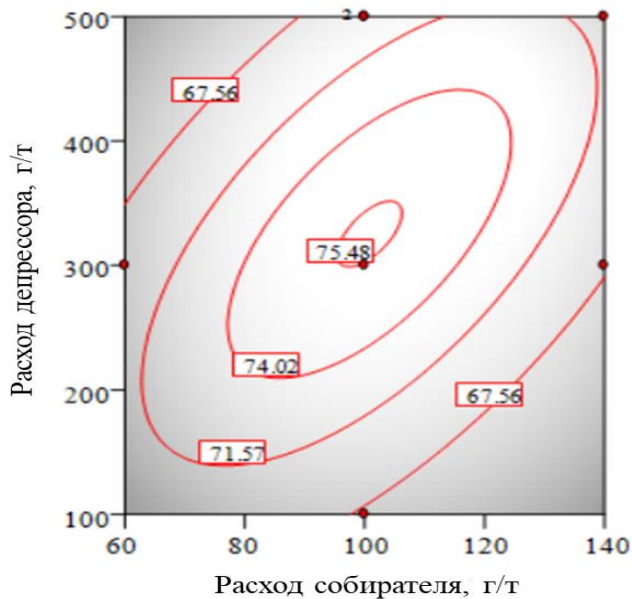


Рисунок 4.28 – Контурный график совместного влияния расхода собирателя и депрессора при pH 11 на извлечение P_2O_5 в концентрат

На рисунке 4.30 представлена корреляционная зависимость для сравнения полученных экспериментальных и расчетных (по уравнению 4.3) данных.

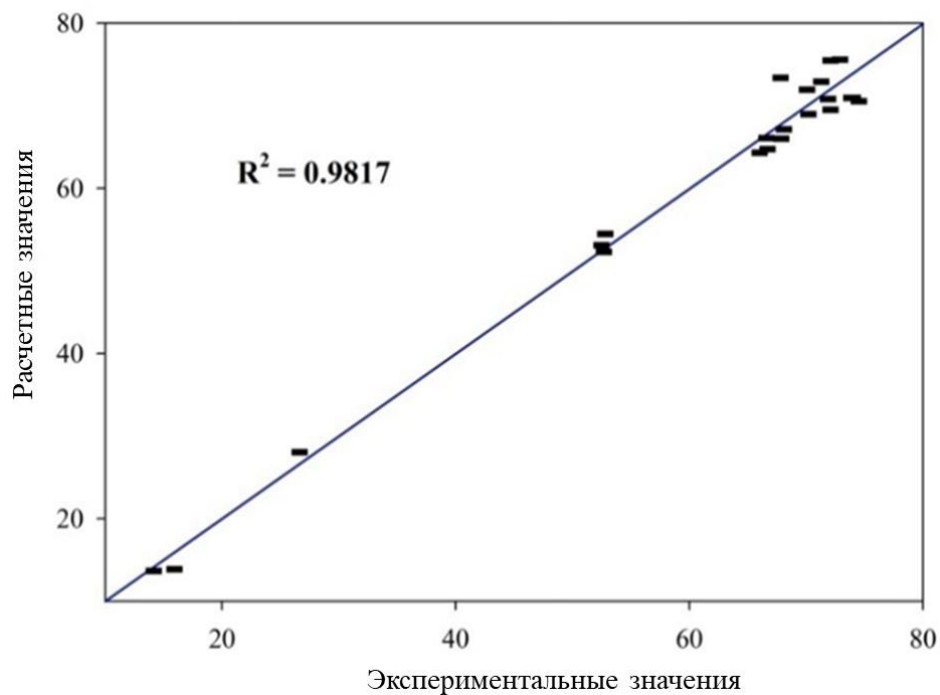


Рисунок 4.30 – Корреляционная зависимость для сравнения полученных экспериментальных и расчетных (по уравнению 4.2) данных

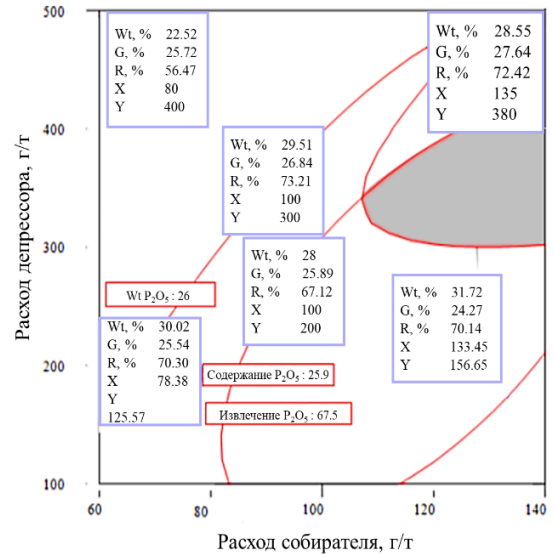


Рисунок 4.29 – Результаты оптимизации процесса флотации апатита

Для полученной модели коэффициент корреляции (рисунок 4.30) составляет $R^2 = 0,9817$, что дает возможность использования полученной модели (уравнение 4.1).

Содержание как SiO_2 , так и Al_2O_3 значительно снижалось при увеличении расхода силиката натрия в диапазоне от 100 г/т до 300 г/т. Увеличение расхода силиката натрия более 300 г/т вызывает дальнейшее повышение содержания SiO_2 и Al_2O_3 в концентрате, что отрицательно сказывается на эффективности флотации апатитовой руды. Эффективность действия жидкого стекла зависит от уровня pH пульпы. Повышенные расходы депрессора могут взаимодействовать с ионами кальция и осаждать их в виде силиката кальция в растворе, но также дополнительно возможна депрессия и апатита [83]. Извлечение как Al_2O_3 , так и SiO_2 резко снижалось при увеличении расхода депрессора, уменьшении расхода собирателя и pH менее 10,25.

Исследование влияния крупности питания флотации на извлечение апатита

Для исследования влияния крупности питания флотации на извлечение апатита проведены экспериментальные исследования при различном времени измельчения и флотации навесок различных классов крупности. Результаты представлены в таблице 4.9 для концентратов.

Таблица 4.9 – Влияние времени измельчения на содержание и извлечение P_2O_5 в концентрат

Время измельчения, мин	Класс крупности, мкм	Выход класса, %	Выход концентрата, %	$\beta(\text{P}_2\text{O}_5)$ в концентрате, %	$\varepsilon(\text{P}_2\text{O}_5)$ в концентрат, %
10	-250	97	35,38	31,95	95,6
	-160	84	35,6	30,05	65,37
15	-250	100	26,6	26,38	62,5
	-160	88	32	29,5	72,9
18	-250	100	25	26,2	60,2
	-160	92	29	26,83	62,93

На рисунке 4.31 представлена графическая интерпретация полученных результатов по влиянию крупности питания на содержание и извлечение пятиоксида фосфора в концентрат.

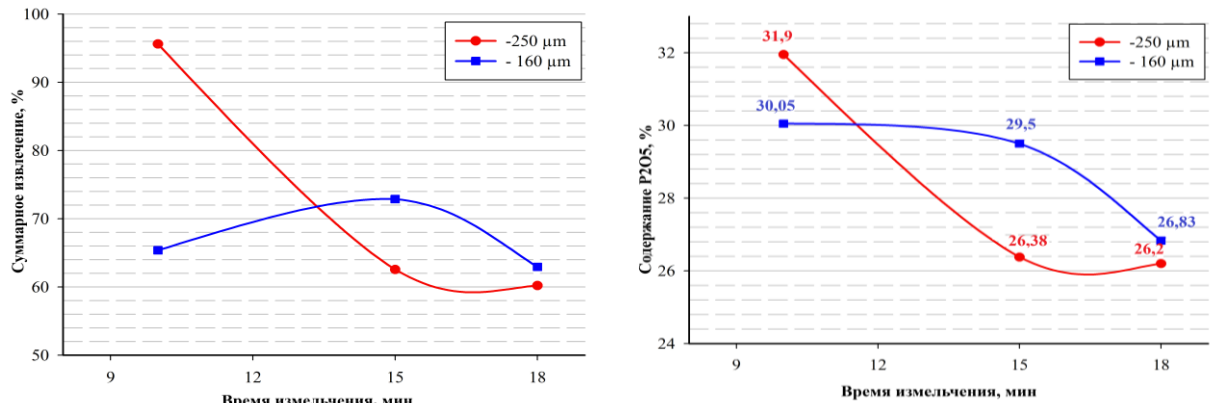


Рисунок 4.31 – Влияние времени измельчения на процесс флотации содержание и извлечение апатита в концентрат

Анализ полученных результатов показал, что уменьшение крупности питания флотации приводит к снижению содержания и извлечения пятиоксида фосфора в концентрат. Наибольшее содержание пятиоксида фосфора 31,95 % при извлечении 95,6 % в концентрат получено при содержании класса - 250 мкм 97 % (84 % класса -160 мкм). При увеличении времени измельчения происходит ухудшение флотации апатита, возможно ввиду повышения количества шламов, что плохо сказывается на селективности и качестве концентратов флотации, а также вызывает увеличение расхода реагентов, ценный минерал покрывается шламами и не может напрямую контактировать с собирателями. и/или пузырьками воздуха [118].

Исследование замены в составе собирательной смеси фосфолана на оксиэтилированный изотридеканол (ОКИД)

Добавление неионогенных поверхностно-активных веществ улучшает процесс флотации за счет взаимодействия с жирными кислотами. В работе [68] приведены примеры смесей поверхностно-активных веществ, используемых при флотации труднорастворимых руд (например, апатит). Примерами неионогенных поверхностно-активных веществ являются: этоксилированный спирт, алкил- и нонилфенолэтоксилаты, и изотридеканол.

Проведены исследования по замене в составе собирательной смеси фосфолана на оксиэтилированный изотридеканол. Состав базовой и альтернативной (с заменой фосфолана на ОКИД) собирательной смеси представлен на рисунке 4.32.

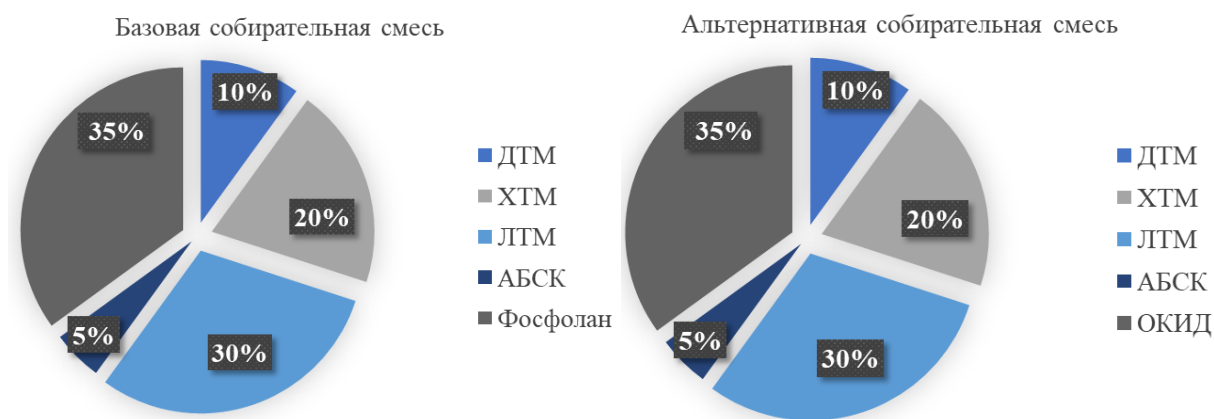


Рисунок 4.32 – Состав базовой и альтернативной собирательной смеси

Результаты исследования по замене фосфолана на ОКИД в составе собирательной смеси представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Результаты исследования влияния на флотацию апатита замены фосфолана на ОКИД в составе собирательной смеси

Добавка к соб. смеси	Продукт	Выход, %	Содержание, %			Извлечение, %		
			P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Фосфолан	Концентрат	31.3	32.7	4.53	9.22	94.18	7.12	8.83
	Хвосты	68.7	0.94	26.9	43.3	5.92	92.8	91.1
	Исх. руда	100	10.88	19.92	32.70	100	100	100
ОКИД	Концентрат	31.83	33.1	2.94	5.29	96.82	5.15	5.8
	Хвосты	68.17	0.6	27.8	45.5	3.18	94.8	94.2
	Исх. руда	100	10.88	19.92	32.70	100	100	100

На основании анализа данных, приведенных в таблице 4 получено, что при использовании в качестве добавки оксиэтилированного изотридеканола наблюдается увеличение содержания и извлечение пятиоксида фосфора в концентрат. С применением ОКИД получен концентрат с содержанием P₂O₅ 33,1 % при извлечении 96,82 %. При этом наблюдается снижение оксида алюминия и кварца в концентрат по сравнению с опытом с фосфоланом. Таким образом установлено, что использование оксиэтилированного

изотридеканола в составе собирательной смеси приводит к повышению селективности процесса извлечения пятиоксида фосфора в концентрат.

Проведение укрупненных опытов по флотации апатита на разработанном режиме

На разработанном реагентном режиме проведены заверочные укрупненные опыты с применением двух перечистных и контрольной операций. Режимные параметры опыта представлены в таблице 4.11.

Таблица 4.11 – Режимные параметры укрупненных опытов по флотации апатита из апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения

Параметр	Значение	Параметр	Значение
Расход собирательной смеси	135 г/т	Добавка к собирательной смеси	Оксиэтилированный изотридеканол
Расход жидкого стекла	380 г/т	Крупность питания флотации	97 % -250 мкм (84 % -160 мкм)
Уровень pH	10,25	Время измельчения	10 минут

Результаты приведены в таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Результаты укрупненных опытов по флотации апатита из апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения

Наименование продукта	γ, %	Содержание, %			Извлечение, %		
		P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Апатитовый концентрат	26,16	39,2	1,93	1,99	94,25	2,55	12,39
Хвосты (на магнитное обогащение)	73,84	0,85	26,16	4,98	5,75	97,45	87,61
Исходная руда	100	10,88	19,82	4,2	100	100	100

В результате проведения укрупненных экспериментальных исследований с применением, обоснованным режимных параметров (таблица 4.8) получен апатитовый концентрат с содержанием пятиоксида фосфора 39,2 % и извлечении 94,25 % что соответствует требованиям «ГОСТ 22275–90. Концентрат апатитовый. Технические условия».

4.6 Исследование влияния ионов примесей в пульпе на флотацию апатит-нефелиновых руд

Технологические свойства воды, в том числе жесткость воды ввиду присутствия в ней ионов кальция и магния оказывают значительное влияние на процессы флотационного обогащения минерального сырья. Для исследования влияния ионов-примесей в пульпе на процесс флотации апатит-нефелиновых руд проведены опыты флотационные опыты на

дистиллированной воде с искусственным добавлением реагентов, для создания в пульпе ионов примесей кальция, магния, хлора, аммония и карбонатов. В таблице 4.13 приведены реагенты и их диапазоны варьирования для исследования влияния примесей.

Таблица 4.13 – Диапазоны расходов реагентов для исследования влияния примесей

Реагент	Минимальный расход, г/т	Максимальный расход, г/т
CaO	100	700
Na ₂ CO ₃	100	1500
NH ₄ Cl	100	200
MgCl ₂	50	200
MgNO ₃	25	100
(NH ₄) ₂ SO ₄	10	75
CaO	100	700

На рисунках 4.33–4.34 представлены результаты исследования влияния примесей на содержание и извлечение P₂O₅ в концентрат.

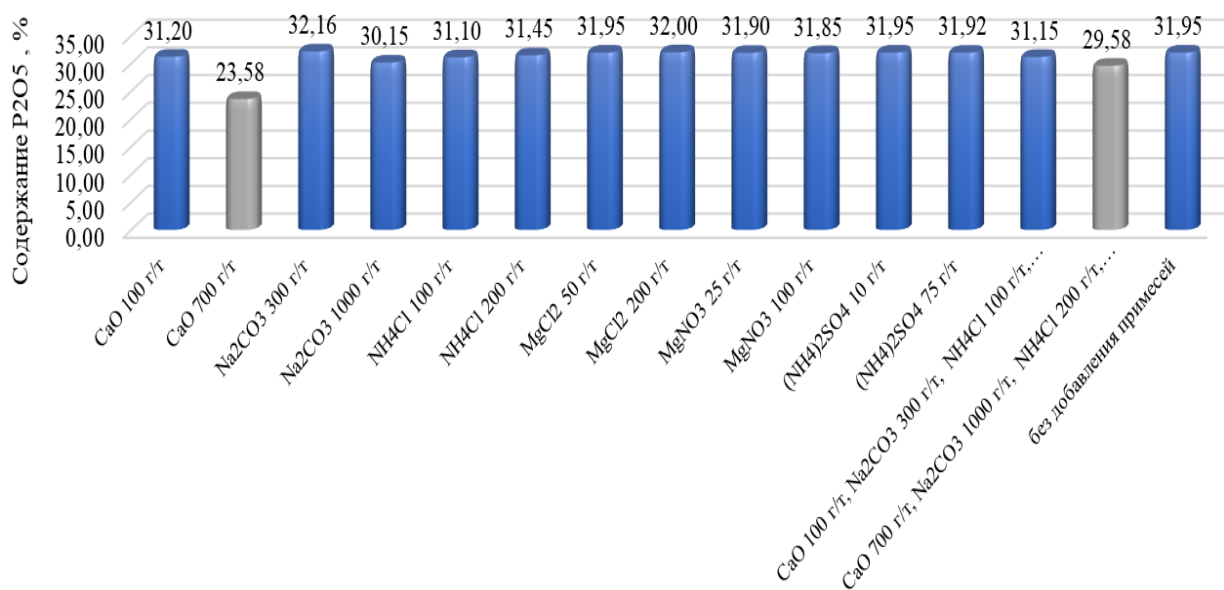


Рисунок 4.33 – Исследование влияния примесей на содержание P₂O₅ в концентрате

Анализ данных, приведенных на рисунке 4.32 показывает, что наибольшее влияния на содержание пятиокси фосфора в концентрате оказывают катионы кальция с большим расходом. При добавлении 700 г/т извести происходит снижение P₂O₅ в концентрате с 31,95 % до 23,58 %.

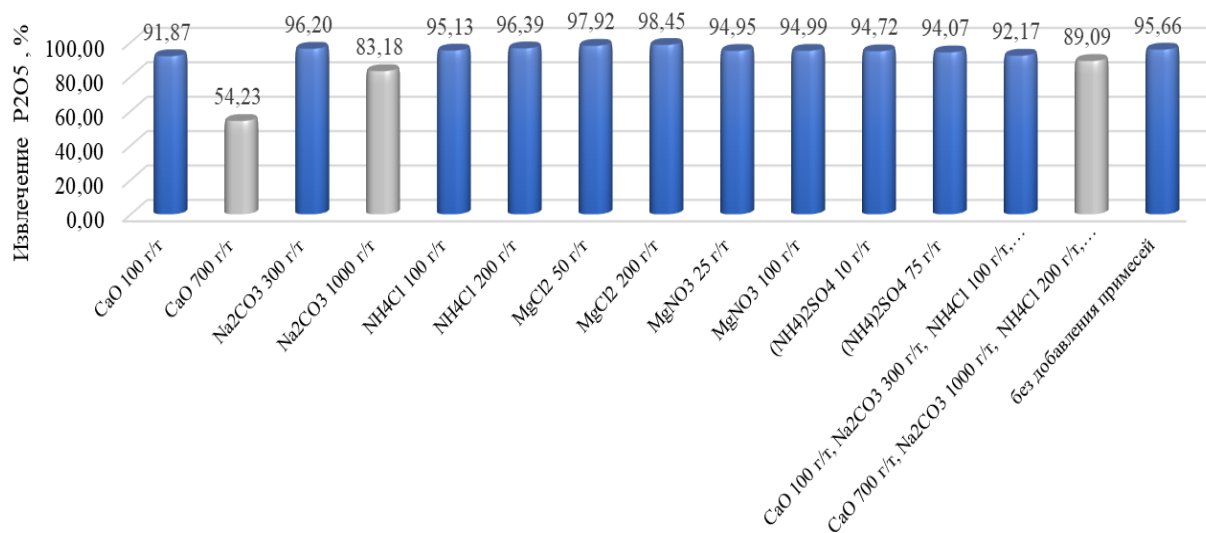


Рисунок 4.34 – Исследование влияния примесей на извлечение P₂O₅ в концентрат

Анализ данных, приведенных на рисунке 4.34 показывает, что на извлечение пятиокси фосфора в концентрат наибольшее влияние оказывают ионы кальция. При добавлении CaO с расходом 700 г/т извлечение снижается с 95,66 % до 54,23 %.

На рисунках 4.35–4.36 представлены результаты исследования влияния примесей на содержание и извлечение Al₂O₃ в концентрат.

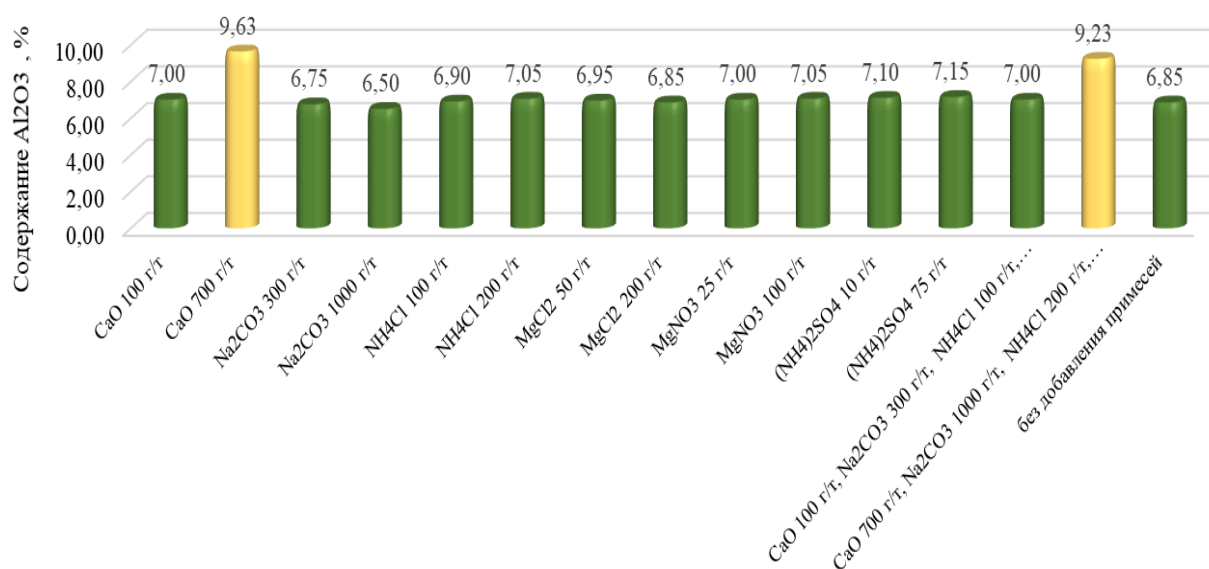


Рисунок 4.35 – Исследование влияния примесей на содержание Al₂O₃ в концентрате

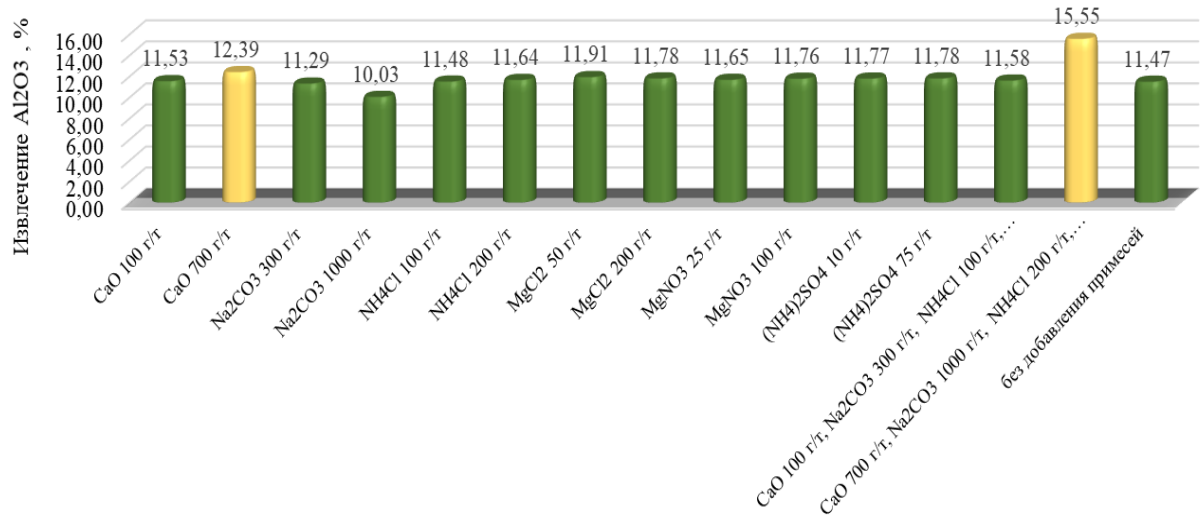


Рисунок 4.36 – Исследование влияния примесей на содержание Al_2O_3 в концентрате

Анализ полученных данных на рисунках 4.35 и 4.36 позволил определить, что при увеличенном расходе окиси кальция 700 г/т происходит увеличение в концентрате содержания оксида алюминия, что подтверждает, что катионы кальция активируют нефелин, при этом оказывая на апатит депрессирующее действие, что подтверждается работами [68, 31].

Основным методом снижения негативного влияния жесткости воды на флотацию является добавление кальцированной соды. В связи с этим проведено исследование совокупного влияния карбонат ионов и ионов кальция на процесс флотации апатита. Карты линий уровня полученных зависимостей для оксидов алюминия и фосфора представлены на рисунках 4.37–4.38.

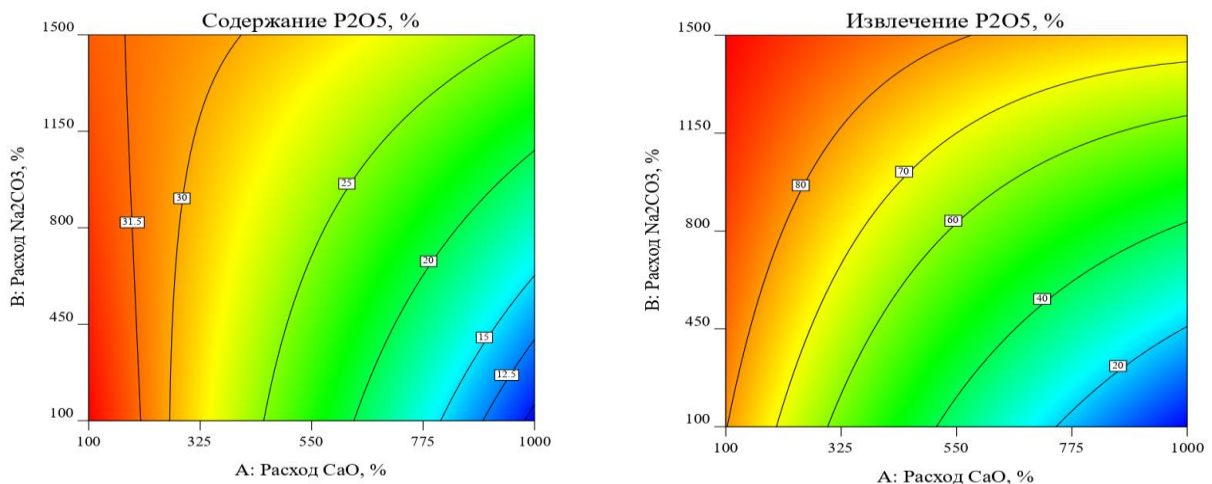


Рисунок 4.37 – Карта линий уровня для содержания и извлечения пятиоксида фосфора в концентрат от расхода оксида кальция и кальцированной соды

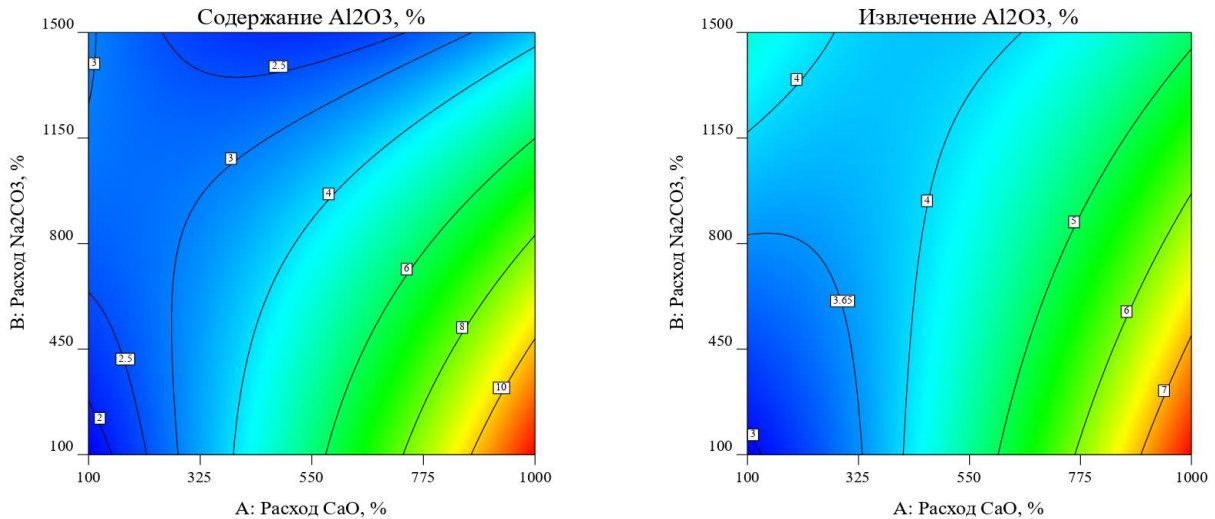


Рисунок 4.38 – Карта линий уровня для содержания и извлечения оксида алюминия в концентрат от расхода оксида кальция и кальцированной соды

В таблице 4.14 представлены данные по общей жесткости воды и концентрации катионов кальция в водной фазе пульпы при различных расходах оксида кальция и кальцированной соды.

Таблица 4.14 – Результаты замеров общей жесткости воды и массовой концентрации кальция при исследовании влияния ионов кальция и карбонат-ионов при флотации апатита

Примеси	Общая жесткость, X_H , мг-экв/л	Концентрация кальция, X_{Ca} , мг/дм ³
CaO 1 кг/т Na ₂ CO ₃ 1,5 кг/т	4,97	8,89
CaO 0,1 кг/т Na ₂ CO ₃ 1,5 кг/т	1,19	8,22
CaO 1 кг/т Na ₂ CO ₃ 0,1 кг/т	8,97	30,55
CaO 0,1 кг/т Na ₂ CO ₃ 0,1 кг/т	1,20	9,23
CaO 1 кг/т Na ₂ CO ₃ 0,7 кг/т	5,73	26,49
CaO 0,1 кг/т Na ₂ CO ₃ 0,7 кг/т	1,09	4,53
CaO 0,45 кг/т Na ₂ CO ₃ 1,5 кг/т	4,79	24,89
CaO 0,45 кг/т Na ₂ CO ₃ 0,1 кг/т	6,10	20,10
CaO 0,45 кг/т Na ₂ CO ₃ 0,7 кг/т	3,15	1,97

Анализ данных, приведенных на рисунках 4.37–4.38 и в таблице 4.11 показывает, что при одновременном увеличении расхода извести и расхода кальцированной соды происходит снижение жесткости воды. Катионы кальция связываются с карбонат-ионами образуя осадок, что снижает жесткость воды и снижает прирост извлечения нефелина в концентрат. При увеличении расхода извести до 0,1 кг/т при минимальном расходе соды жесткость воды составляет 8,97 мг-экв/л, концентрация ионов кальция при этом составляет 30,55 мг/дм³. При увеличении расхода карбоната натрия до

1,5 кг/т жесткость воды уменьшается до 4,97 мг-экв/л, концентрация катионов кальция уменьшается до 8,89 мг/дм³.

4.7 Исследование магнитного обогащения хвостов апатитовой флотации

Для повышения комплексности переработки апатит-нефелиновых руд проведены исследования магнитного обогащения хвостов апатитовой флотации перед стадией нефелиновой флотации с целью минимизации извлечения железа в нефелиновый концентрат. Результаты зависимости технологических показателей для оксида железа и алюминия железосодержащего концентрата от частоты пульсаций при высокоградиентной магнитной сепарации представлены в таблице 4.15.

Таблица 4.15 – Результаты исследования процесса магнитного обогащения хвостов апатитовой флотации

Частота пульсаций, мин ⁻¹	Выход продукта, %	Содержание, %		Извлечение, %	
		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
200	6,08	16,48	23,84	10,83	3,32
225	6,36	17,56	26,59	7,20	2,31
250	6,77	19,35	31,19	5,13	1,75
275	5,80	21,47	29,66	6,08	1,78
300	5,09	22,67	27,49	7,08	1,82
325	4,73	23,41	26,38	7,50	1,79
350	4,41	24,12	25,32	8,14	1,81

На рисунках 4.39 и 4.40 приведена графическая интерпретация полученных результатов магнитного обогащения для железосодержащих концентратов по содержанию и извлечению оксида железа и алюминия.

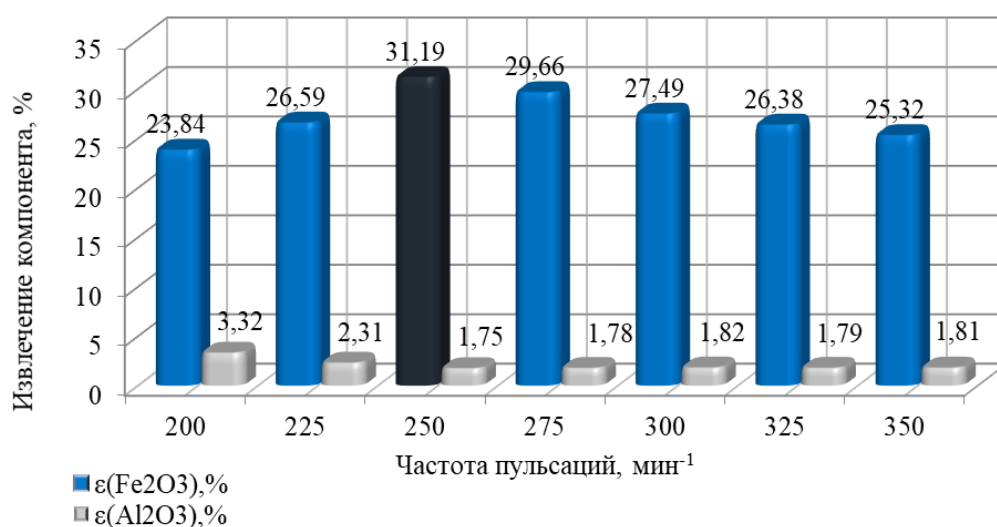


Рисунок 4.39 – Результаты исследования влияния частоты пульсаций на извлечение оксида алюминия и железа в железосодержащий концентрат

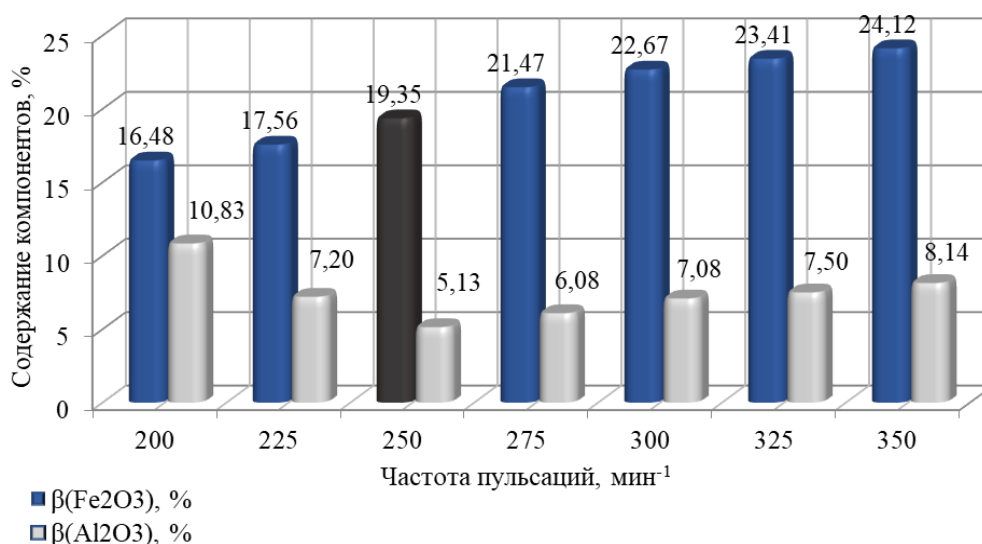


Рисунок 4.40 – Результаты исследования влияния частоты пульсаций на содержание оксида алюминия и железа в железосодержащем концентрате

По результатам проведенных исследований установлено, что максимально возможное извлечение Fe_2O_3 31,19 % в концентрат, наряду с минимальным извлечением Al_2O_3 1,75 % достигается при частоте пульсаций среды равной 250 мин⁻¹. Содержание оксида железа при этом составляет 19,35 %, содержание оксида алюминия 5,13 %.

4.8 Интенсификация процесса нефелиновой флотации

Результаты проведенных опытов по кинетике флотации

Для интенсификации процесса нефелиновой флотации проведено исследование кинетики процесса флотации нефелина с целью определения времени съема пенного продукта. Полученные результаты представлены на рисунке 4.41.

В соответствии с методикой, приведенной в работе [9] проведено разделение полученной зависимости на два интервала: скоростной (с резким приростом извлечения) и равномерный (с минимальным приростом). Граница разделения приходится на 240 секунд. В результате расчетов получена система уравнений, позволяющая описать извлечение нефелина в концентрат от времени флотации.

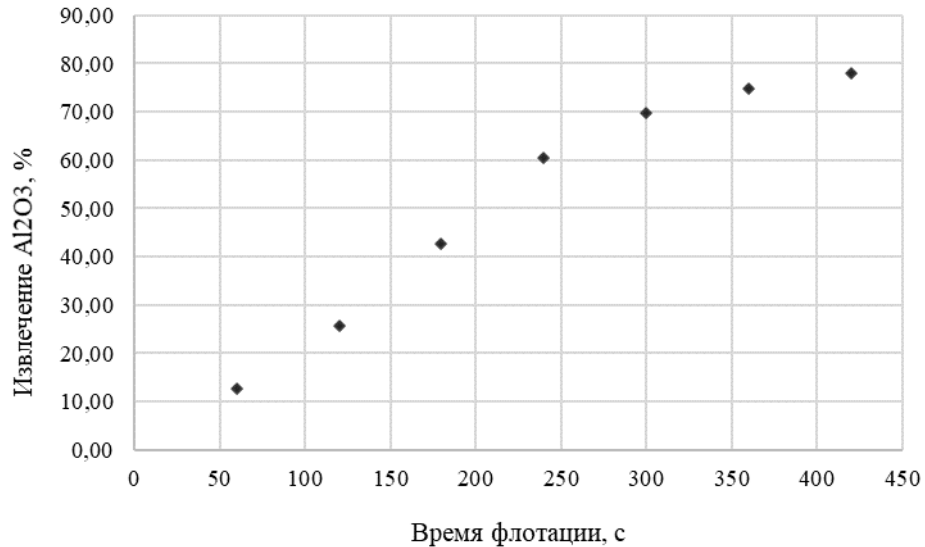


Рисунок 4.41 – Зависимость суммарного извлечения оксида алюминия от времени флотации

Наиболее подходящей для описания выбрана система уравнений второго порядка. Результаты расчета коэффициентов для полученной математической модели приведены в таблице 4.16. Графическая интерпретация результатов представлена на рисунке 4.42.

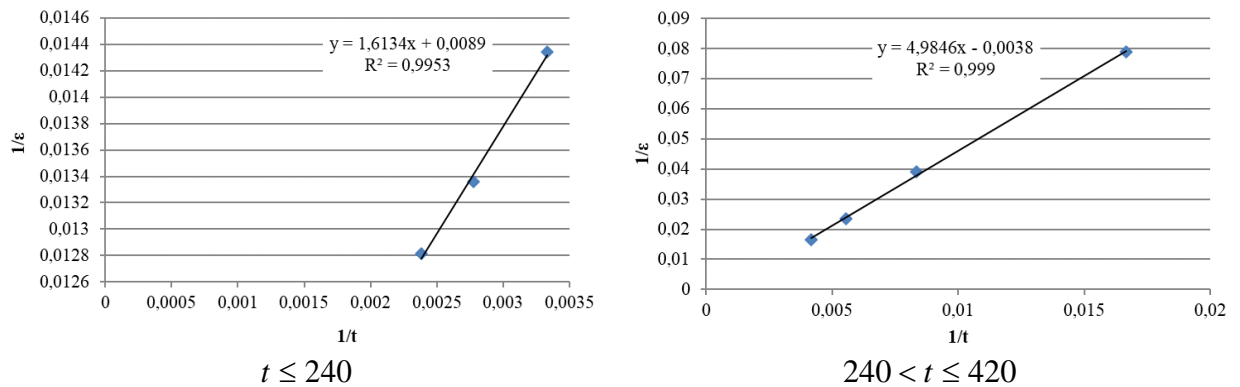


Рисунок 4.42 – Графические зависимости уравнений кинетики второго порядка для двух временных интервалов

Таблица 4.16 – Результаты исследования процесса магнитного обогащения хвостов апатитовой флотации

№ участка	Временные границы, сек	Система уравнений	ε_0	k	R^2
I	$t \leq 240$	$f_1(x) = -0,0038 + 4,9846 \cdot x$	-263,16	4,9846	0,9990
II	$240 < t \leq 420$	$f_2(x) = 0,0089 + 1,6134 \cdot x$	112,36	1,6134	0,9953

В таблице 4.17 представлены результаты сопоставления расчетных и экспериментальных данных с использованием системы уравнений второго порядка для исследования кинетики процесса флотации нефелина.

Таблица 4.17 – Результаты сопоставление расчетных и экспериментальных данных с использованием системы уравнений второго порядка

№ участка	Время флотации, сек	Фактическое извлечение Al_2O_3 , %	Расчетное извлечение Al_2O_3 , %	Относительное отклонение	Погрешность, %
I	60	12,65	12,72	0,07	0,55
	120	25,88	26,78	0,9	3,36
	180	43,15	43,96	0,81	1,84
	240	61,04	62,59	1,55	2,48
II	300	68,99	69,03	0,04	0,06
	360	74,85	75,25	0,4	0,53
	420	78,14	78,26	0,12	0,15

Исходное уравнение 4.4 для получения системы кинетических уравнений второго порядка имеет вид:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot t \cdot (t + k \cdot \varepsilon_0)^{-1} \quad (4.4).$$

На основании анализа полученных данных получена система кинетических уравнений 4.5 второго порядка:

$$\begin{cases} \varepsilon_1(t) = -263,16 \cdot t \cdot (t + 1311,75), & t \leq 240 \\ \varepsilon_2(t) = 112,36 \cdot t \cdot (t + 181,28), & 240 < t \leq 420 \end{cases} \quad (4.5)$$

Графическая интерпретация полученных уравнений представлена на рисунке 4.43.

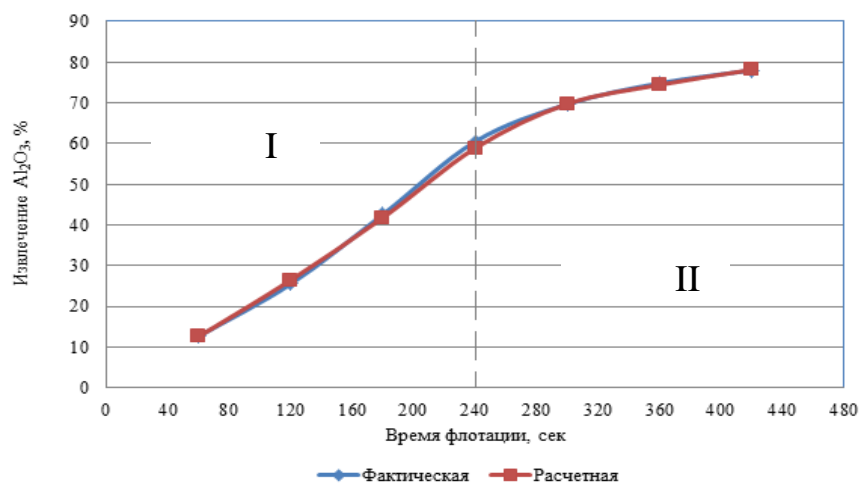


Рисунок 4.43 – Графическая интерпретация полученной математической модели системы кинетических уравнений

На основании полученных данных обосновано время флотации нефелина равное 5 минутам.

Исследование влияния расхода активатора на процесс флотации нефелина

Одним из факторов влияющим на извлечение нефелина в пенный продукт является расход активатора. В качестве реагента активатор использовался крмнефтористый натрий Na_2SiF_6 , бесцветный порошок, плохо растворяющийся в воде, несколько лучше в кислотах. В поставленных опытах расход активатора варьировался от 4 до 7 кг/т при постоянных условиях.

Результаты флотационного опыта представлены в таблице 4.18. В результате проведения исследований лучшие технологические показатели по содержанию (28,94 %) и извлечению (86,65 %) Al_2O_3 в пенный продукт были получены при расходе активатора 6 кг/т.

Таблица 4.18 – Результаты серии флотационных опытов по исследованию влияния расхода активатора на процесс флотации нефелина

Расход активатора, кг/т	Выход %	Содержание, %				Извлечение, %			
		Al_2O_3	K_2O	Na_2O	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	SiO_2
4	75,89	28,24	8,17	11,69	42,80	76,93	77,12	76,48	71,37
5	77,01	28,30	8,19	11,73	42,75	78,23	78,45	77,87	72,34
6	83,42	28,94	8,40	11,85	42,60	86,65	87,16	85,22	78,09
7	81,19	28,32	8,35	11,80	42,65	82,53	84,32	82,59	76,09
Питание флотации	100	27,86	8,04	11,60	45,51	100	100	100	100

С расходом активатора 6 кг/т получен нефелиновый концентрат с содержанием 28,94 % при извлечении 86,65 %. Полученные показатели флотационного обогащения удовлетворяют ТУ 2111-28-00203938-93 «Концентрат нефелиновый».

4.9 Разработка технологической схемы комплексной переработки апатит-нефелиновых руд

На разработанных режимных параметрах проведены укрупненные исследования по комплексной технологической схеме обогащения апатит-нефелиновых Хибинских руд. Режимные параметры разработанной технологической схемы представлены в таблице 4.19.

Таблица 4.19 – Обоснованные режимные параметры укрупненных опытов по разработке комплексной технологии переработки апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения

Параметр	Значение
Апатитовая флотация	
Расход собирательной смеси	135 г/т
Расход жидкого стекла	380 г/т
Уровень pH	10,25
Добавка к собирательной смеси	Оксиэтилированный изотридеканол
Крупность питания флотации	97 % -250 мкм (84 % -160 мкм)
Время измельчения	10 минут
Магнитная сепарация	
Частота пульсаций среды	250 мин ⁻¹
Нефелиновая флотация	
Время флотации нефелина	360 секунд
Расход активатора	6 кг/т

Разработанная комплексная технологическая схема переработки апатит-нефелиновых Хибинских руд представлена на рисунке 4.44.

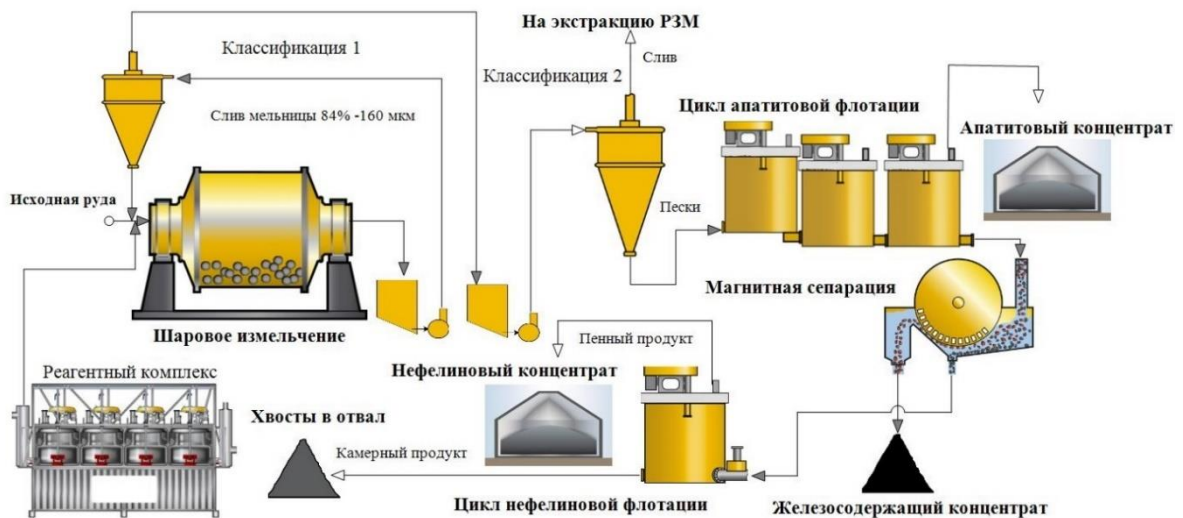


Рисунок 4.44 – Разработанная технологическая схема для комплексной переработки апатит-нефелиновых Хибинских руд

Результаты обогащения с применением разработанной схемы представлены в таблице 4.20.

С применением разработанной технологии переработки апатит-нефелиновых руд для повышения комплексности использования ресурсов получены три концентрата: апатитовый (содержание P_2O_5 39,2 % при извлечении 94,25 %), нефелиновый (содержание Al_2O_3 29,50 % при

извлечении 91,68 %) и железосодержащий (содержание оксида железа 19,35 % при извлечении 31,19 %) концентраты.

Таблица 4.20 – Результаты обогащения апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения, полученные с применением разработанной технологии для повышения комплексности переработки

Наименование продукта	γ , %	Содержание, %			Извлечение, %		
		P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Апатитовый концентрат	26,16	39,20	1,93	1,99	94,25	2,55	12,39
Нефелиновый концентрат	61,60	0,35	29,50	2,85	1,98	91,68	41,80
Железосодержащий концентрат	6,77	2,56	5,13	19,35	1,59	1,75	31,19
Хвосты	5,47	4,32	14,56	11,22	2,17	4,02	14,62
Исходная руда	100,00	10,88	19,82	4,20	100,00	100,00	100,00

Разработанная технология позволяет повысить коэффициент комплексности с 72,23 % до 91,85 % за счет вовлечения в процесс нефелинового сырья с получением нефелинового концентрата и получения магнитными методами железосодержащего концентрата, который возможно продавать как железорудное сырье. Результаты исследований представлены в работах [23, 37, 40, 64, 67].

4.10. Выводы по главе 4

1. Минералогический анализ исследуемых апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения позволил определить, что преобладающими минералами являются нефелин, апатит, пироксены, полевые шпаты и такие слюды как биотит и мусковит. Апатит в исследуемых рудах является основным минералом-концентраторов фосфора.

2. По результатам исследования кинетики измельчения получено уравнение (1), описывающее зависимость прироста требуемого класса крупности –160 мкм от времени измельчения:

$$\gamma_{-160\text{мкм}} = 100 - 80.1e^{-0.04254t^{1.3146}}, \quad (1)$$

где $\gamma_{-160\text{мкм}}$ – выход класса -160 мкм, %;

t – время измельчения, мин.

3. Исследование с применением автоматизированного минералогического анализа (MLA) позволило определить, что во всех

классах крупности основная доля апатита (от 70 до 85 %) приходится на свободные частицы. Наибольший процент бинарных сrostков приходится на классы крупности $-0,16+0,071$ мм и $-0,071+0,045$ мм, составляя при этом 24,72 и 26,54 % соответственно. Следует отметить также, что значительное количество полиминеральных и биминеральных сrostков приходится на классы крупности $-0,5+0,2$ мм. Наименьший процент сrostков апатита наблюдается для класса крупности $+0,045+0$ мм. Определено, что отсутствуют значительные колебания содержания основных компонентов по классам крупности для алюминия, кальция и фосфора (Al_2O_3 – от 14,00 до 16,06 %, CaO – от 12,92 до 16,88 % P_2O_5 – от 6,96 до 9,27 %).

4. С целью повышения комплексности переработки апатит-нефелиновых руд разработан «Способ обогащения апатитовой руды». С применением разработанного способа возможно повышение комплексности переработки апатит-нефелиновых руд за счет извлечения редкоземельных металлов перед стадией флотационного обогащения.

5. Проведена оптимизация процесса флотации апатита с позиции максимизации содержания и извлечения пятиоксида фосфора в концентрате. Обоснована замена фосфолана в составе базовой собирательной смеси на оксиэтилированный изотридеканол с целью повышения селективности процесса. На основании анализа данных установлены корреляционные зависимости (уравнения 2, 3) влияния на содержание и извлечение пятиоксида фосфора в концентрат при флотации апатит-нефелиновых руд расхода собирательной смеси, расхода депрессора и уровня pH:

$$\varepsilon(P_2O_5) = -2731.648 + 4.3255A - 0.76447B + 502.865C - 4.6351e^{-003}A^2 - 1.9296e^{-004}B^2 - 22.747C^2 + 1.2022e^{-003}AB - 0.3438AC + 0.06988BC, \quad (2)$$

$$\beta(P_2O_5) = -556.2446 + 0.77228A - 0.064487B + 104.069C - 1.7723e^{-004}A^2 - 5.29095e^{-005}B^2 - 4.60634C^2 + 2.71091e^{-004}AB - 0.078651AC + 6.95953e^{-003}BC, \quad (3)$$

где А - расход собирателя г/т,

В - расход депрессора г/т,

С - pH пульпы.

6. Показано, что на извлечение пятиокси фосфора в концентрат наибольшее влияние оказывают ионы кальция. При добавлении СаО с расходом 700 г/т извлечение снижается с 95,66 % до 54,23 %. Определено, что при увеличении расхода окиси кальция происходит увеличение в концентрате содержания оксида алюминия, что подтверждает, что катионы кальция активируют нефелин. Определено, что при увеличении расхода извести до 0,1 кг/т при минимальном расходе соды жесткость воды составляет 8,97 мг-экв/л, концентрация ионов кальция при этом составляет 30,55 мг/дм³. При увеличении расхода карбоната натрия до 1,5 кг/т жесткость воды уменьшается до 4,97 мг-экв/л, концентрация катионов кальция уменьшается до 8,89 мг/дм³.

7. Для повышения комплексности переработки апатит-нефелиновых руд подтверждена эффективность применения высокоградиентной магнитной сепарации хвостов апатитовой флотации. По результатам проведенных исследований установлено, что максимально возможное извлечение Fe₂O₃ 31,19 % в концентрат, наряду с минимальным извлечением Al₂O₃ 1,75 % достигается при частоте пульсаций среды равной 250 мин⁻¹. Содержание оксида железа при этом составляет 19,35 %, содержание оксида алюминия 5,13 %.

8. Для интенсификации процесса нефелиновой флотации проведено исследование кинетики процесса флотации нефелина, получена система кинетических уравнений (4) второго порядка:

$$\begin{cases} \varepsilon_1(t) = -263,16 \cdot t \cdot (t + 1311,75), & t \leq 240 \\ \varepsilon_2(t) = 112,36 \cdot t \cdot (t + 181,28), & 240 < t \leq 420 \end{cases} \quad (4)$$

Определено время флотации нефелина равное 5 минутам. Обоснована эффективность применения в качестве реагента активатора кремнефтористого натрия с расходом активатора 6 кг/т. Получен нефелиновый концентрат с содержанием 28,94 % при извлечении 86,65 %.

9. С применением разработанной технологии переработки апатит-нефелиновых руд для повышения комплексности использования ресурсов получены три концентрата: апатитовый (содержание P₂O₅ 39,2 % при

извлечении 94,25 %), нефелиновый (содержание Al_2O_3 29,50 % при извлечении 91,68 %) и железосодержащий (содержание оксида железа 19,35 % при извлечении 31,19 %). Разработанная технология позволяет повысить коэффициент комплексности с 72,23 % до 91,85 % за счет вовлечения в процесс нефелинового сырья с получением нефелинового концентрата и получения магнитными методами железосодержащего концентрата, который возможно продавать как железорудное сырье.

ГЛАВА 5 ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЫНОЧНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПРЕДЛОЖЕННЫХ РЕШЕНИЙ

5.1 Обзор состояния мирового рынка фосфатов

5.1.1 Мировые запасы фосфорсодержащих руд и мировое производство фосфатов

Мировое потребление P_2O_5 по прогнозам Геологической службы США возрастет до 49 млн. тонн к 2024 (в 2020 году - 47 млн. тонн). При этом лидерами в области потребления станут страны Азии и Южной Америки.

Основные мировые запасы фосфатов представлены либо фосфатами осадочного либо магматического происхождения. Основные месторождения осадочных фосфатов расположены в Китае, Африке и на Ближнем Востоке. Магматические месторождения фосфатов находятся в Бразилии, Канаде, Финляндии, России и Южной Африке и в Соединенных Штатах. Мировые ресурсы фосфорсодержащих руд оцениваются более чем 300 миллиардов тонн. Данные по добыче и разведанным запасам (по данным Геологической службы США) представлены на рисунках 5.1 и 5.2 соответственно.

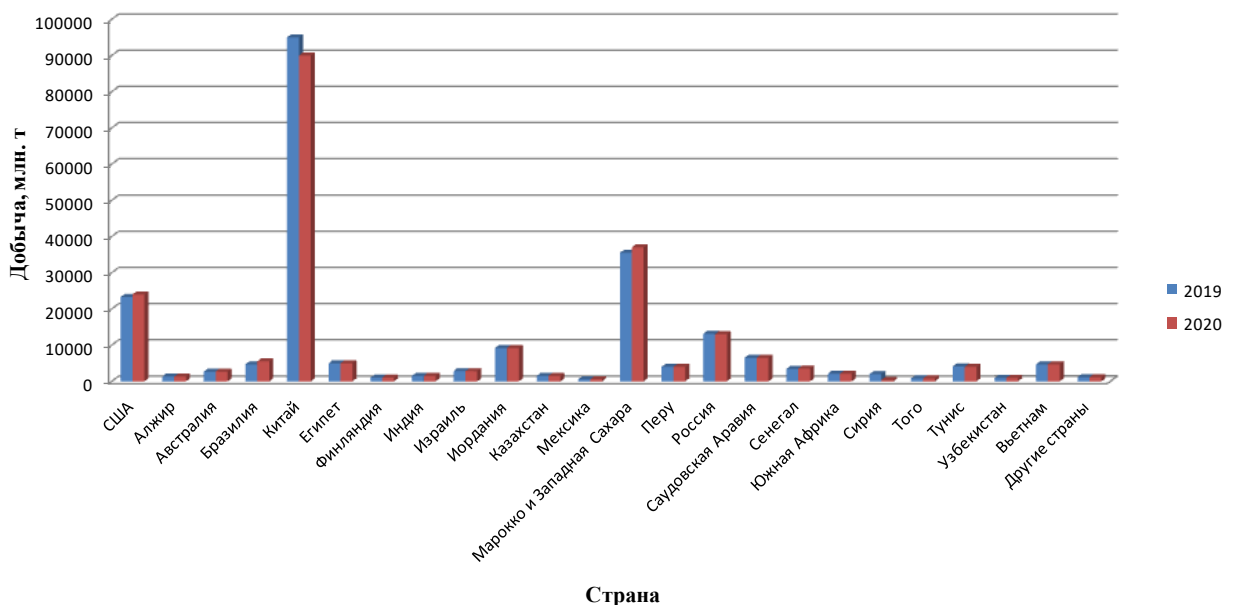


Рисунок 5.1 – Добыча фосфорсодержащих руд по основным странам-производителям

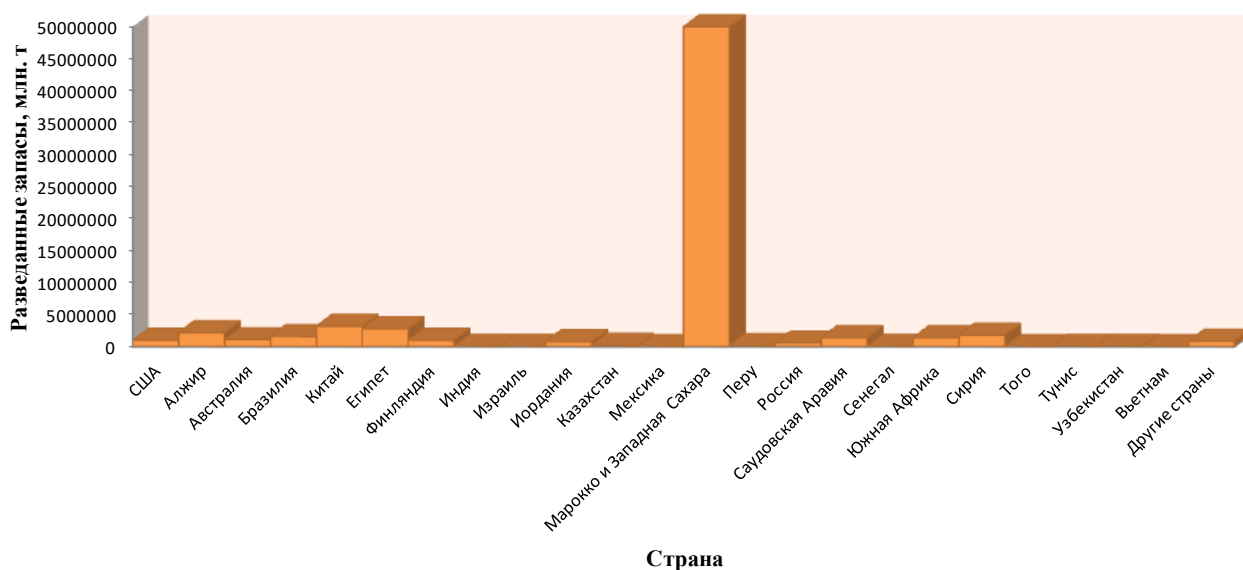


Рисунок 5.2 – Запасы фосфорсодержащих руд по основным странам-производителям

Во всем мире более 85 процентов добываемого фосфатного сырья используется при производстве фосфорных удобрений. Для производства элементарного фосфора и кормовых добавок для животных используются оставшиеся 15 %. Элементарный фосфор используется для производства широкого спектра химических соединений.

Общее мировое производство фосфатного сырья в 2020 году составило 233 млн. тонн. Ведущим производителем стал Китай, на долю которого приходится 41% мирового производства, за ним следуют США, Марокко и Западная Сахара.

В свою очередь, Китай, США, Марокко, Россия и Индия являются ведущими потребителями фосфатного сырья. Запасы Марокко составляют 50 миллиардов метрических тонн фосфатного сырья, что составляет около 75 процентов от общемирового объема.

За последнее десятилетие мировое производство фосфатов возросло в связи с ростом спроса на сельскохозяйственные удобрения и кормовые добавки для животных, которые являются двумя основными конечными видами использования фосфатного сырья. Китай, в частности, за последние 15 лет увеличил производство в четыре раза.

Ведущие компании - производители фосфатного сырья (за исключение производителей из Китая) приведены на рисунке 5.3.

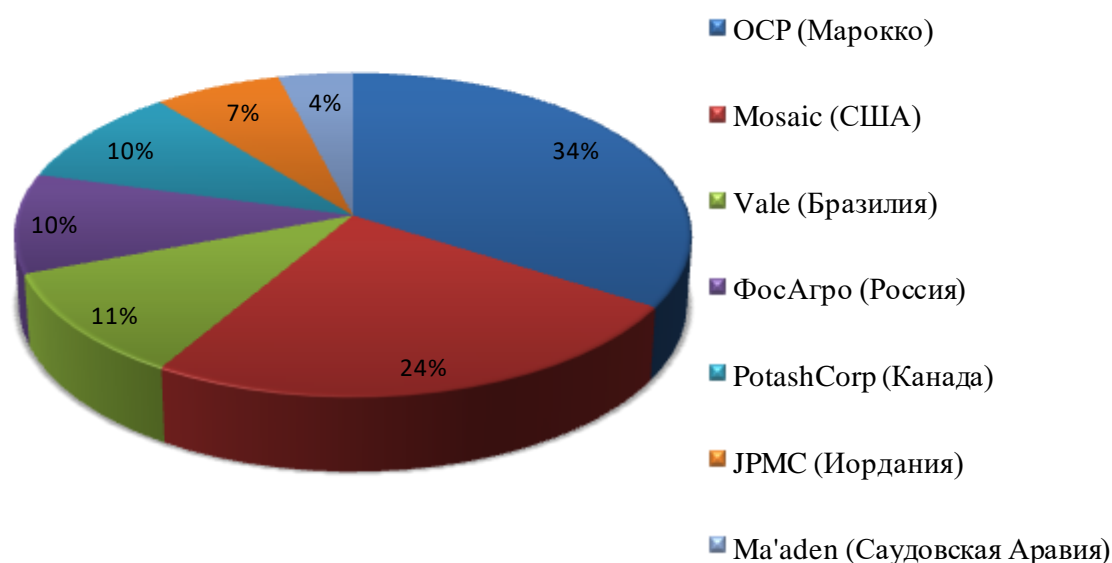


Рисунок 5.3 – Ведущие производители фосфатного сырья

5.1.2 Цены на апатитовый концентрат

На рынке апатитового концентрата наблюдаются постоянные незначительные колебания цен (рисунок 5.4).

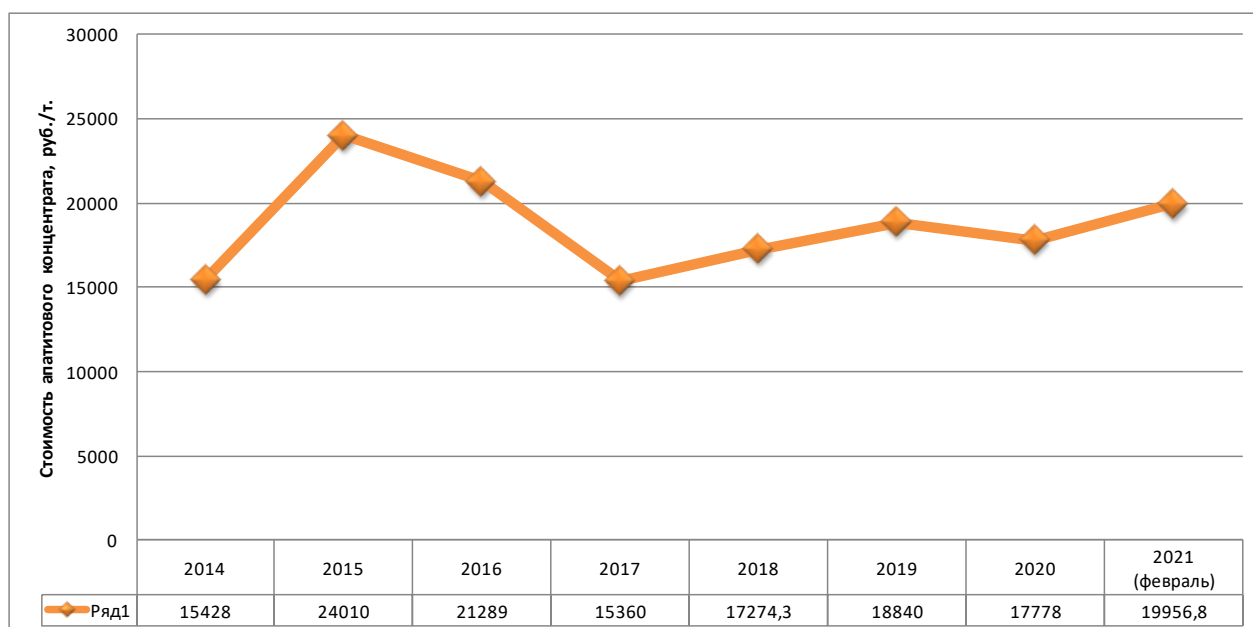


Рисунок 5.4 – Динамика изменения цен на апатитовый концентрат с 2014 по 2021 гг.

Данные за 2014–2021 годы показывают рост цен на апатитовый концентрат примерно на 22 % с 15428 руб./т до 19956,8 руб./т. При этом на

основании анализа цен, было установлено, что стоимость российского апатитового концентрата в целом коррелируется с ценами на мировых рынках.

В 2020 году в России было выпущено 5 367,0 тыс. т апатитового концентрата, что на 0,1% выше по сравнению с результатами 2019 года. В феврале 2021 года средние цены производителей на концентрат апатитовый составили 19956,8 руб./т.

5.2. Экономическая оценка предложенных решений

Предложенные решения направлены на получение готового продукта (apatитового концентрата), из которого производят фосфатные и комбинированные удобрения, элементарный фосфор фосфорные кислоты. Основные показатели обогащения представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Основные показатели обогащения

Показатели	Значения
Годовая производительность по руде, млн. т	
по руде	22,10
по концентрату	6,30
Суточная производительность, т	
по руде	60 547,95
по концентрату	17260,27
Извлечение P_2O_5 в концентрат, %	91
Содержание P_2O_5 в концентрате, %	94,08
Содержание P_2O_5 в исходной руде, %	10,88

В результате проведенных исследований была предложена замена реагентного режима для повышения технологических показателей (в составе собирательной смеси была произведена замена штатного реагента Фосфолана на реагент оксиэтилированный изотридеканол (ОКИД)).

Анализ полученных результатов показал увеличение как содержания P_2O_5 в концентрате флотации (39,2 %), так увеличение извлечения – 96,26 % по сравнению с опытами при использовании базового режима (36,6 % и 91 % соответственно).

Дополнительно в ходе поставленных тестовых лабораторных исследований обогащения апатитовых хвостов с получением нефелинового концентрата с содержанием Al_2O_3 , соответствующего ТУ 2111-28-00203938-93 "Нефелиновый концентрат". Анализ результатов позволили установить, что

при флотации нефелина из хвостов апатитового обогащения можно получить продукт с содержанием Al_2O_3 в концентрате на уровне 29,5 % при извлечении - 88,3%.

Для определения технико-экономических показателей были проведены расчеты, результаты представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Техничко-экономические показатели обогащения

Показатели	Штатный реагентный режим	Предложенный реагентный режим
β , %	39,0	39,2
ε , %	87,9	96,26
γ , %	24,52	26,72
Производительность по концентрату, т/сут	14846,36	16178,41
Производительность по руде, т/сут	60547,95	60547,95
Стоимость реагентов за т, руб/сут	763509,65	825778,15
Себестоимость получения концентрата, руб/т	2611,86	2598,41
Годовой экономический эффект, млн. руб.	-	215,2 млн. руб

Годовой экономический эффект за счет использования предложенного нового реагентного режима и повышения выхода концентрата составит:

$$\mathcal{E} = (2611,86 - 2598,41) \cdot 20000000 = 269,0 \text{ млн. руб.}$$

$$\mathcal{E}_\phi = (1 - 0,2) \cdot 269,0 = 215,2 \text{ млн. руб.}$$

где 20 % налог на прибыль.

5.3. Комплексность переработки апатит-нефелиновых руд Хибинской группы

В настоящее время для повышения технико-экономических показателей горно-обогатительных предприятий предпринимаются попытки повышения комплексности использования минерального сырья (дополнительного извлечения попутной товарной продукции). При обогащении апатитовых руд такими дополнительными ценными компонентами могут являться

алюминийсодержащие минералы (нефелин, алуни́т и пр.), редкоземельные элементы, железосодержащие минералы и пр.

Проведенные исследования несulfидной флотации хвостов апатитового цикла позволили предложить технологическую схему, благодаря которой помимо основного продукта обогащения – апатитового концентрата, возможно получение сопутствующего – нефелинового концентрата, удовлетворяющего ТУ 2111-28-00203938-93 «Концентрат нефелиновый».

Таким образом, при использовании схемы прямой флотации нефелина из руд апатит-нефелинового состава возможно получать следующие концентраты:

1. Апатитовый концентрат с массовой долей P_2O_5 не ниже 39,20 % при извлечении 94,26 %;
2. Нефелиновый концентрат, содержащий Al_2O_3 не ниже 29,5 % при извлечении 91,68 %;
3. Железосодержащий концентрат с массовой долей Fe_2O_3 - 19,35 % при извлечении 31,19% (можно рассматривать как железорудное сырье для получения железорудного концентрата).

Комплексность и рациональность использования минерального сырья позволяет увеличить доходы производства, снизить затраты и уменьшить вред, наносимый окружающей среде. Но зачастую извлечение всех, промышленно значимых компонентов не является экономически целесообразным.

Оценить комплексность обогащения возможно путем расчета коэффициента использования минерального сырья, представляющего собой отношение стоимости извлеченных в товарный продукт полезных компонентов к стоимости этих же компонентов в исходном сырье. Чем больше компонентов будет извлечено, тем выше будет экономический эффект, также не исключается возможность снижения затрат на производство.

Коэффициент использования минерального сырья рассчитывается по формуле 5.1 [18].

$$\phi = \frac{\sum \alpha_i \varepsilon_i C_i}{\sum \alpha_i C_i} \quad (5.1)$$

где α_i - массовая доля ценного компонента в руде; ε_i - извлечение ценного компонента в концентрат; C_i - единые оптовые цены, установленные на компоненты в товарном виде; ϕ - коэффициент использования минерального сырья.

В таблице 5.3 приведены показатели обогащения и стоимость готовой продукции, извлекаемой из апатит-нефелиновых руд.

Таблица 5.3 – Показатели обогащения и стоимость готовой продукции для руд апатит-нефелинового состава

Показатели	Вид товарной продукции		
	Апатитовый концентрат (apatит)	Нефелиновый концентрат (нефелин)	Железорудное сырье
$\alpha, \%$	39,2	29,50	19,35
$\varepsilon, \%$	96,26	91,68	31,19
Ц, руб./т	19956,8	7220,0	2 441,0

Таким образом, при получении только одного продукта обогащения (apatитового концентрата) показатель использования апатит-нефелиновых руд, перерабатываемых на предприятии АНОФ-2 компании АО “Апатит”, будет равен (5.2):

$$\phi = \frac{39,2 \cdot 96,26 \cdot 19956,8}{39,2 \cdot 19956,8 + 29,5 \cdot 7220,0 + 19,35 \cdot 2441,0} = 72,23\%$$

Рекомендуемая технология по извлечению из руд помимо апатита нефелина и железорудного концентрата позволяет повысить показатель использования (5.3):

$$\phi = \frac{39,2 \cdot 96,26 \cdot 19956,8 + 29,5 \cdot 91,68 \cdot 7220,0 + 19,35 \cdot 31,19 \cdot 2441,0}{39,2 \cdot 19956,8 + 29,5 \cdot 7220,0 + 19,35 \cdot 2441,0} = 91,85\%$$

Ведение в производство обогащения апатит-нефелиновой руды цикла нефелиновой флотации и выделения железорудного концентрата позволяет повысить коэффициент использования с 72,23 % до 91,85 %.

5.4. Выводы по главе 5

1. Предложенные технические решения позволяют повысить комплексность сырья при достижении заданных технологических показателей (содержание P_2O_5 - 39,2 %, извлечение – 96,26 %) при единовременном снижении себестоимости получения апатитового концентрата.

2. Годовой экономический эффект за счет использования предложенного нового реагентного режима и повышения выхода концентрата составит 215,2 млн. руб.

3. Введение в производство обогащения апатит-нефелиновой руды цикла нефелиновой флотации и выделения железорудного концентрата позволяет повысить коэффициент использования с 72,23 % до 91,85 %.

4. При реализации предложенных технических решений не требуется проведения специальных мероприятий (развитие инфраструктуры, привлечение дополнительных трудовых ресурсов) и, соответственно, не повлечет увеличения сопряженных капитальных затрат и существенной реорганизации производства.

5. Таким образом, предложенные технические решения представляют коммерческий интерес из-за несомненного технико-экономического преимущества перед существующими аналогами, и позволяет на мировом рынке быть конкурентоспособными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи повышения комплексности переработки фосфатных руд. Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. На основании проведенных минералого-технологических исследований фосфоритовой руды месторождения Абу-Тартур (Арабская Республика Египет) определен химический состав руды: содержание пятиоксида фосфора в исследуемых рудах составляет 22,5 %, содержание оксида алюминия составляет 1,05 %. Минеральный состав руд представлен преимущественно фторапатитом, гипсом, кварцем и оксидами железа.

2. Обоснована необходимость проведения перед флотационным обогащением оттирки и обесшламливания руды. Параметры оттирки: содержание твердого 60 %, частота оборотов импеллера 1500 об/мин, время оттирки 15 минут. Обесшламливание проведено на сите с размером ячейки 53 мкм. Показана эффективность применения обратной катионной флотации для флотации фосфоритовых руд месторождения Абу-Тартур (Арабская Республика Египет) по сравнению с обратной анионной флотацией. Обоснован реагентный режим флотации: уровень pH 6, депрессор фосфорсодержащих минералов триполифосфат натрия и катионный собиратель класса аминов Flotigam EDA для извлечения в пенный продукт пороодообразующих минералов. Оптимизация процесса флотация позволила определить расход собирателя, равный 950,86 г/т и депрессора 500 г/т для максимального извлечения пятиоксида фосфора в концентрат. В результате исследования получены адекватные корреляционные зависимости (уравнения 1-6) для извлечения и содержания в концентрате ценных компонентов и вредных примесей (силикаты и гипс) от расхода депрессора (ТПФН) и собирателя (амин):

$$\beta P_2O_5 = 27.87 + 8.246 \cdot 10^{-3} A - 1.8959 \cdot 10^{-3} B - 4.1029 \cdot 10^{-6} A^2 + 8.517 \cdot 10^{-7} B^2, \quad (1)$$

$$\varepsilon P_2O_5 = 88.567 + 2.094 \cdot 10^{-2} A - 1.5925 \cdot 10^{-5} A^2, \quad (2)$$

$$\beta SiO_2 = 4.284 - 3.2369 \cdot 10^{-3} A - 4.697 \cdot 10^{-4} B + 1.264 \cdot 10^{-6} A^2 + 2.0069 \cdot 10^{-7} B^2, \quad (3)$$

$$\varepsilon SiO_2 = 117.29 - 9.367 \cdot 10^{-2} A - 7.4689 \cdot 10^{-3} B + 3.386 \cdot 10^{-5} A^2, \quad (4)$$

$$\beta SO_3 = 6.486 - 6.856 \cdot 10^{-3} A + 3.174 \cdot 10^{-4} B + 3.648 \cdot 10^{-6} A^2 - 2.662 \cdot 10^{-7} B^2 + 1.5000 \cdot 10^{-7} AB, \quad (5)$$

$$\varepsilon SO_3 = 88.14 - 8.434 \cdot 10^{-2} A - 2.6846 \cdot 10^{-3} B + 4.1029 \cdot 10^{-5} A^2, \quad (6)$$

где A - расход собирателя (амин, г/т), а B - расхода депрессора (ТПФН, г/т).

На основании проведенных исследований разработана и обоснована эффективная технологическая схема для переработки фосфоритовых руд месторождения Абу-Тартур (Арабская Республика Египет).

3. Исследование минералогических особенностей апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения методами автоматизированного минералогического анализа (MLA) показало, что преобладающими минералами пробы являются нефелин, апатит, полевые шпаты и пироксены, составляющие в сумме 81,13%. С содержанием от 1 до 4% в руде присутствуют слюды, натролит, канкринит, сфен и магнетит. Основным минералом-концентратом фосфора является апатит, в котором распределено 99,92% компонента. Установлено, что во всех классах крупности наблюдаются бинарные сростки апатита с нефелином, с отчетливым пиком в классе крупности $-0,071+0,045$ мм. В значительно меньших количествах встречаются сростки апатита с пироксенами и полевыми шпатами, в которых доля апатита в классе крупности $-0,5+0,2$ мм составляет 2,53 и 2,23%. Наибольший процент бинарных сростков апатита со всеми вышеперечисленными минералами получен для классов крупности $-0,16+0,071$ и $-0,071+0,045$ мм, что предопределяет крупность материала для раскрытия сростков и как следствие повышение селективности флотационного обогащения фосфорсодержащих руд.

На основании проведенной оптимизации процесса апатитовой флотации получены прогностические математические модели (уравнения 7, 8),

адекватно описывающие зависимость содержания и извлечения P_2O_5 в концентрат от расхода собирателя, расхода депрессора, рН:

$$\beta_{P_2O_5} = -556.2446 + 0.77228A - 0.064487B + 104.069C - 1.7723e^{-004}A^2 - 5.29095e^{-005}B^2 - 4.60634C^2 + 2.71091e^{-004}AB - 0.078651AC + 6.95953e^{-003}BC, \quad (7)$$

$$\varepsilon_{P_2O_5} = -2731.648 + 4.3255A - 0.76447B + 502.865C - 4.6351e^{-003}A^2 - 1.9296e^{-004}B^2 - 22.747C^2 + 1.2022e^{-003}AB - 0.3438AC + 0.06988BC, \quad (8)$$

где А - расход собирателя; г/т, В - расход депрессора, г/т; и С – уровень рН.

На основании полученных данных установлено, что максимальное содержание и извлечение пятиокси фосфора в концентрат получено при расходе собирателя 135, г/т и расходе депрессора 380 г/т. определено, что замена фосфолана на ОКИД положительно сказывается на селективности извлечения пятиокси фосфора в концентрат. С применением ОКИД получен после стадии основной флотации концентрат с содержанием пятиокси фосфора 33,1 % при извлечении 96,82 %. Также отмечается снижение в концентрате содержания нефелина и кварца.

4. Для нефелиновой флотации получена система уравнений (9) для прогнозирования извлечения нефелина в концентрат в исследуемых условиях:

$$\begin{cases} \varepsilon_1(t) = -263,16 \cdot t \cdot (t + 1311,75), t \leq 240, \\ \varepsilon_2(t) = 112,36 \cdot t \cdot (t + 181,28), 240 < t \leq 420 \end{cases} \quad (9)$$

На основании полученных данных определено время флотации нефелина, равное 5 минутам. На основании проведенных исследований обоснован реагентный режим для флотации нефелина: активатор нефелина кремнефтористый натрий с расходом 6 кг/т, уровне рН 4,5 создаваемым серной кислотой с последующим повышением до 5,8-6. В качестве реагента-депрессора был использован хлорид калия, в качестве собирателя реагент класса амин (расход 100 г/т).

С целью повышения комплексности технологии переработки апатит-нефелиновых руд перед нефелиновой флотацией были проведены опыты высокоградиентной мокрой магнитной сепарации с целью выделения в железистых слюд в железосодержащий концентрат. Параметры проведения

магнитной сепарации: диаметр стержня матрицы 4 мм; частота пульсации 250мин^{-1} ; - индукция магнитного поля 1,2 Тл.

5. На основании проведенных исследований разработана технология для повышения комплексности переработки апатит-нефелиновых руд Хибинского месторождения. Разработанная технология позволяет повысить коэффициент комплексности с 72,23 % до 91,85 % за счет вовлечения в процесс переработки нефелинового сырья с получением нефелинового концентрата и получения магнитными методами железосодержащего концентрата, который возможно продавать как железорудное сырье.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТПФН - Триполифосфат натрия;

ОКИД – Оксиэтилированный изотридеканол;

АБСК – Алкилбензолсульфокислота;

ДТМ – Дистиллированное талловое масло;

ХТМ – Хвойное талловое масло;

ЛТМ – Лиственное талловое масло;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

MLA – Mineral liberation analysis (автоматизированный минералогический анализ);

РЗМ – редкоземельные металлы;

γ_i – выход i -ого продукта (%);

β_i – содержание расчетного компонента в i -ом продукте (%);

ε_i – извлечение расчетного компонента в i -ый продукт (%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова, Т. Н. Оценка упорности золотосодержащих руд на основе интерпретации данных термического анализа / Т. Н. Александрова, Г. Хайде, А. В. Афанасова // Записки Горного института. – 2019. – Т. 235. С. 30-37.
2. Александрова, Т. Н. Оценка эффективности флотационной сепарации методом интерпретации данных моделирования / Т. Н. Александрова, Д. Н. Семенихин, В. А. Потемкин, В. В. Кузнецов // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2018. – №. S56. – С. 3-13.
3. Александрова, Т.Н. Проблемы комплексного использования апатитсодержащего сырья / Т. Н. Александрова, Н. М. Литвинова, М. А. Гурман, А. В. Александров // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2012. – № 6. – С. 126-133.
4. Алексеев, А. И. Комплексная переработка апатит-нефелиновых руд на основе создания замкнутых технологических схем / А. И. Алексеев // Записки Горного института. – 2015. – Т. 215. – С. 75-82.
5. Ангелов, А.И. Мировое производство и потребление фосфатного сырья/ А. И. Ангелов, Б. В. Левин, П. В. Классен // Горный журнал. – 2003. – №. 4-5. – С. 6-11.
6. Ангелов, А.И. Перспективы обеспеченности промышленности минеральных удобрений фосфатным сырьем / А. И. Ангелов, Д. П. Алейнов, Б. В. Левин, А. А. Барбашин // Химическая промышленность сегодня. – 2006. – № 7. – С. 11-17.
7. Андреев, Е. Е. Дробление, измельчение и подготовка сырья к обогащению. / Андреев, Е. Е., Тихонов О. Н. / Санкт-Петербургский государственный горный институт, Санкт-Петербург, – 2007. 439с. УДК: 622.73 (075.80), ISBN: 978-5-94211-308-7

8. Аскарлов, М.А. Основные методы и проблемы переработки фосфоритовых руд / М. А. Аскарлов, Л. А. Хамидов, Ф. Э. Н. Рахимов // Горный вестник Узбекистана – 2005. – № 4(23). – С. 49-52.
9. Афанасова, А. В. Кинетические модели флотации: анализ и адаптация / А. В. Афанасова, И. П. Ипатов // Успехи современной науки. – 2017. – Т. 1. – №. 6. – С. 227–235.
10. Беляев, И. А. Проблемы и перспективы применения технологий полусухих и сухих способов обогащения бедных фосфоритовых руд / И. А. Беляев, И. В. Постникова // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. – 2017. – № 3(51). – С. 67-74.
11. Беляев, И. А. Анализ способов сухого обогащения фосфоритовых руд / И. А. Беляев, С. В. Воробьев, И. В. Постникова, В. Н. Блиничев // Современные задачи инженерных наук : сборник научных трудов Симпозиума и Международного научно-технического Форума, Москва, 11–12 октября 2017 года. – Москва: Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина, 2017. – С. 28-34.
12. Глембоцкий, В. А., Классен В. И., Плаксин И. Н. Флотация // М.: Недра. – 1973. 654 с.
13. Еремин, Н.И. Неметаллические полезные ископаемые. – М. : МГУ, 2007. – 460 с
14. Иванова, В.А. Влияние солей жесткости на технологические показатели флотации апатита / В. А. Иванова, Г. В. Митрофанова, Т. Н. Перункова [и др.] // Горный журнал. – 2002. – № 11-12. – С. 62-64.
15. Калугин, А. И. Оптимальные условия флотации фосфатсодержащих минералов из руд / А. И. Калугин, Д. Е. Козлов, А. А. Абрамов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 1999. – № 8. – С. 77-80.
16. Классен, В.И. О влиянии тонких шламов и жидкого стекла на флотацию апатита /Классен В.И., Розанова О.А. //Химическая промышленность. - М. 1953. - №8. – С. 18-32.

17. Лапин, Е. В. Исследование возможности доизвлечения тонкой фракции из хвостов обогащения руды Ковдорского месторождения / Е. В. Лапин, Т. И. Юшина, А. А. Лавриненко // Научный вестник Московского государственного горного университета. – 2011. – № 7. – С. 56-60.

18. Лобанов, Н. Я. Развитие методов экономической оценки минеральных ресурсов / Н. Я. Лобанов, М. А. Невская // Записки Горного Института. – 2013. - Т. 201. - С. 55–58.

19. Лыгач, В.Н. Изыскание новых высокоэффективных реагентов для флотации апатита из апатит-нефелиновых руд / В. Н. Лыгач, Г. В. Ладыгина, Ю. Е. Брыляков, М. А. Кострова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – № 10. – С. 370-374.

20. Лыгач, А. В. Новые технологии переработки фосфорсодержащих руд / А. В. Лыгач, В. А. Игнаткина, В. Н. Лыгач // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2016. – № S1. – С. 345-359.

21. Митрофанов, С. И. Селективная флотация:(Теория и практика). – М.: Недра, 1967. 584 с.

22. Намазов, Ш. С. Обогащение природного фосфатного сырья / Беглов, Б. М., Сейтназаров, А. Р., Дехканов, З. К., Абдукодиров, Э. А. //Химический журнал Казахстана. – 2017. – №. 2. – С. 204-226

23. Николаева, Н. В. Минералогические особенности апатит-нефелиновой руды и их влияние на технологию обогащения / Н. В. Николаева, А. О. Ромашев, А. М. Элбэндари, Е. Ю. Кучеренко // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2018. - №S56. – с. 26–34. - DOI: 10.25018/0236-1493-2018-12-56-26-34.

24. Патент № 2 737 769 Российская Федерация, МПК В03В 7/00 (2006.01). Способ обогащения апатитовой руды: № 2020113990: заявл. 16.04.2020: опубл. 02.12.2020/ Александрова Т. Н., Николаева Н. В., Элбэндари А. М.; заявители федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет".

25. Патент № 2048922 С1 Российская Федерация, МПК В03D 1/004, В03D 1/018. Способ селективной флотации тонкодисперсных руд : № 5032698/03 : заявл. 18.02.1992 : опубл. 27.11.1995 / В. Е. Лифиренко, М. Л. Волова, В. П. Кузнецов, Н. Г. Летунова ; заявитель Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. М. М. Федоровского.

26. Патент № 2150330 С1 Российская Федерация, МПК В03D 1/01, В03D 1/02, В03D 101/02. Собиратель для селективной флотации фосфатных руд : № 98119421/03 : заявл. 27.10.1998 : опубл. 10.06.2000 / В. А. Иванова, Г. В. Митрофанова, Г. А. Шлыкова ; заявитель Горный институт Кольского научного центра РАН.

27. Покрышкин, В. И. Платформенные фосфоритовые месторождения верхнего мела и палеогена Средиземноморской провинции //Полезные ископаемые и закономерности их размещения в странах Африки и зарубежной Азии. М. Нилзарубежгеология. – 1970. – №. 2. – С. 126.

28. Потемкин, В. А. Моделирование реологических свойств минеральных суспензий с использованием методов вычислительной гидродинамики / В. А. Потемкин, А. М. Элбэндари // Маркшейдерия и недропользование. – 2018. – № 1(93). – С. 58–61.

29. Почиталкина, И. А. Изучение кинетики выщелачивания Fe (III) и Al (III) в процессе азотнокислотного разложения / И. А. Почиталкина, Ф. Х. Ле, Т. Ч. Ву // Новые материалы и перспективные технологии : Сборник материалов Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием, Москва, 30 октября 2019 года. – Москва: Интеллектуальные системы, 2019. – С. 557-560.

30. Ратобыльская, Л. Д.. Обогащение фосфатных руд / Н. Н. Бойко, А. О. Кожевников //М.: Недра. – 1979. – С. 82-112.

31. Ратобыльская, Л. Д. Некоторые закономерности флотации апатит-нефелиновых руд Хибин N-ацелированными аминокислотами в условиях оборотного водоснабжения // Переработка труднообогатимых руд: теория и практика. – 1987. – С. 199.

32. Туголуков, А.В. Исследование и оптимизация флотационного обогащения тонких классов апатит-штаффелитовых руд / А. В. Туголуков, И. С. Бармин, В. В. Морозов, В. В. Поливанская // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2015. – № 10. – С. 146-155.

33. Туголуков, А.В. Исследование и оптимизация процесса флотационного обогащения апатит-штаффелитовой руды Ковдорского месторождения / А. В. Туголуков, И. С. Бармин, В. В. Морозов, В. В. Поливанская // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 4. – С. 165-169.

34. Фахрутдинов, Р.З. Минерально-сырьевая база фосфатного сырья России: состояние, проблемы и пути развития / Р. З. Фахрутдинов, М. И. Карпова, И. С. Садыков [и др.] // Разведка и охрана недр. – 2005. – № 9. – С. 11-15.

35. Хохлов, А.В. География мировой фосфатной промышленности / Хохлов А.В. // Консалтинговая компания «Влант», - 2001, - 41 с.

36. Чантурия, В. А. Современные методы изучения сорбции жирнокислотных собирателей на минералах апатит-штаффелитовых руд / В. А. Чантурия, Ю. Е. Брыляков, Е. В. Копорулина [и др.] // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2014. – № 4. – С. 136-149.

37. Читалов, Л.С. Снижение трудозатрат на получение индекса шарового измельчения бонда через применение альтернативных методик / Л. С. Читалов, В. В. Львов, А. М. Элбэндари // 50 лет Российской научной школе комплексного освоения недр Земли : материалы международной

научно-практической конференции, Москва, 13-16 ноября 2017 г. – М: ИПКОН РАН, 2017 – 614 с. - с.488-491.

38. Эйгельс, М.А. Основы флотации несulfидных минералов. // Недра. –М. 1964. – 408 с.

39. Эйгельс, М.А. Об изменении ионного состава водной части рудной пульпы регулятором флотации //Флотация силикатов и окислов. – М. : Госгеолотехиздат. - 1961. – 250 с.

40. Элбэндари, А. М. Оптимизация реагентного режима при обогащении апатит-нефелиновых руд / А. М. Элбэндари, Т. Н. Александрова, Н. В. Николаева // Горный информационно аналитический бюллетень, 2020. - №10.- с.123-132. - DOI: 10.25018/0236-1493-2020-10-0-123-132.

41. Abdel-Khalek, N. A. Evaluation of flotation strategies for sedimentary phosphates with siliceous and carbonates gangues // Minerals Engineering. – 2000. - №13(7). – pp. 789 - 793.

42. Abdel-Khalek, N. A. Separation of valuable fine phosphate particles from their slimes by column flotation / N. A. Abdel-Khalek, Hassan F., Arafa M. A. //Separation Science and Technology. – 2000. – V. 35. – №. 7. – P. 1077-1086.

43. Abdel-Khalek, N.A. Flotation of Egyptian newly discovered fine phosphate ore of Nile Valley / Abdel-Khalek, N.A., Selim, K. A., Abdallah, M, M. // Proceedings of the International Conference on Mining, Material and Metallurgical Engineering Prague, Czech Republic. - 2014. - № 150. 45-52 pp.

44. Abdel-Khalek, N.A. Surface modification for advancing separation processes and environment protection // Abdel-Khalek, N.A., Farrah, S. // US-Egypt joint project, Academy of Science Research &Technology, Cairo, Egypt. -2004. P.23-29.

45. Abouzeid, A. Z. M. Physical and thermal treatment of phosphate ores— an overview/ A. Z. M Abouzeid //International journal of mineral processing. – 2008. – v. 85. – №. 4. – P. 59-84.

46. Abouzeid, A.Z.M. Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: Effect of ore characteristics / Abouzeid, A.Z.M., Negm, A.T., Elgillani, D. A. // *Int. J. Miner. Process.* – 2009. - №90. – pp.81–89.
47. Albuquerque, R. O. Pilot Scale Direct Flotation of a Phosphate Ore with Silicate-Carbonate Gangue / Albuquerque, R. O., Antonio, E.C. Peres, Jose A. Aquino, Plinio, E. P., Carlos, A.P. // *Procedia Engineering.* - 2012. – T. 46. - pp. 105-110.
48. Aleksandrova, T.N. Beneficiation of a Low-grade Phosphate Ore Using a Reverse Flotation Technique / T. N. Aleksandrova, A. M. Elbendary, N. V. Nikolaeva// *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2020. – PP. 1-6. – DOI: 10.1080/08827508.2020.1806834
49. Alexandrova, T.N., Development of a methodological approach to establishing the floatability of finely disseminated sulfides / T. N. Alexandrova, A. O. Romashev, V. V. Kuznetsov // *Obogashchenie Rud.* - 2020. - №2. - pp. 9-14.
50. Al-Fariss, T.F. On the Phosphate Rock Beneficiation for the Production of Phosphoric Acid in Saudi Arabia / T. F. Al-Fariss, H. O. Ozbelge, H. S. El-Shall, // *J. King Saud Univ. Eng. Sci.* – 1992. - №4. – pp. 13–31.
51. Anazia, I.J. New flotation approach for carbonate phosphate separation / Anazia, I.J., Hanna, J. // *Minerals and Metallurgical Processing.* - 1987. - №4(4). - pp. 196-202
52. Ashraf, M., Selective leaching kinetics and upgrading of lowgrade calcareous phosphate rock in succinic acid / Ashraf, M., Zafar, I.Z., Ansari, T.M. // *Hydrometallurgy.* - 2005. - №80. – pp. 286–292.
53. Azizi, A., Seyyed, A. G. S. M. Relative floatability as a criterion for evaluating the separation performance of phosphate from iron / Azizi, A., Seyyed, A. G. S. M // *Int. J. Min. Sci. Tech.* – 2017. - №27(3). – pp. 451–458.
54. Azizi, D. Surface interactions and flotation behavior of calcite, dolomite and ankerite with alkyl hydroxamic acid bearing collector and sodium silicate /Azizi D., Larachi F. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* – 2018. – V. 537. – P. 126-138.

55. Blazy, P. Removal of ferriferous dolomite by magnetic separation from the Egyptian Abu Tartur phosphate ore / Blazy, P. Jdid, E.A. // *Int. J. Min. Process.* - 1997. - №49. – pp. 49–58.
56. Boujlel, H. The beneficiation processes of low-grade sedimentary phosphates of Tozeur-Nefta deposit (Gafsa-Metlaoui Basin: South of Tunisia) / Boujlel, H., Daldoul, G., Tlil, H., Souissi, R., Chebbi, N., Fattah, N., Souissi, F. // *Minerals.* - 2018. - №9(1). 36-42pp. - DOI:10.3390/min9010002.
57. Bulatovic, S. M. Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores // Elsevier. - 2007. 467 pp.
58. Chaabouni, A. Study the Nature and the Effects of the Impurities of Phosphate Rock in the Plants of Production of Phosphoric Acid / C. Chtara, A. Nzihou, H. El Feki // *Journal of Advances in Chemistry.* – 2014. – V. 7. – №. 2. P. 1297-1299.
59. Cisse, L. World phosphate production: overview and prospects/ L. Cisse, T. Mrabet // *Phosphorus Research Bulletin* - 2004. - №15. – pp. 21-25.
60. Derhy, M. Review of the Main Factors Affecting the Flotation of Phosphate Ores / Derhy, M., Taha, Y., Hakkou, R., Benzaazoua, M. // *Minerals.* – 2020. – V. 10. – №. 12. – P. 1109.
61. Dopico, P. Phosphate Beneficiation with Novel Collectors for Direct and Reverse Flotation: Beyond Low-Cost Fatty Acids // *Beneficiation of Phosphates VII Proceedings, Engineering Conferences International.* – 2015. pp. 34-39.
62. Dos Santos, M. A. Effect of ionic species on the performance of apatite flotation / Dos Santos M. A., Santana, R. C., Capponi, F., Ataíde, C. H., Barrozo M. A. // *Separation and Purification Technology.* – 2010. – V. 76. – №. 1. – P. 15-20.
63. Elbendari, A. M. Mineralogical and Technological Aspects of Phosphate Ore Processing / A. M. Elbendari, V. A. Potemkin, T. N. Aleksandrova, N. V. Nikolaeva // *14th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM2019), Belgorod, 23–27 сентября 2019 года.* – Belgorod: Белгородский

государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 2019. – P. 59-65.

64. Elbendari, A. M. Selective flotation of phosphorus-bearing ores / A. M. Elbendari, A. V. Aleksandrov, N. V. Nikolaeva, A. V. Afanasova // E3s web of conferences: VIII International Scientific Conference “Problems of Complex Development of Georesources” (PCDG 2020), Khabarovsk, 08–10 сентября 2020 года. – Khabarovsk: EDP Sciences, 2020. – P. 02021. – DOI 10.1051/e3sconf/202019202021.

65. Elbendary, A. M. Influence of operating parameters on the flotation of the Khibiny Apatite-Nepheline Deposits / A. M. Elbendary, T. N. Aleksandrova, N. V. Nikolaeva // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8. – No 6. – P. 5080-5090. – DOI 10.1016/j.jmrt.2019.08.027.

66. El-Shall, H., Beneficiation technology of phosphates: challenges and solutions / El-Shall, H., Zhang, P., Khalek, N.A., El-Mofty, S. // Minerals and Metallurgical Processing. - 2004. - № 21 (1). – pp. 117–126.

67. Elbendary, A., Influence of operating parameters on the flotation of the Khibiny Apatite-Nepheline Deposits / A. Elbendary, T. Aleksandrova, N. Nikolaeva // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – V. 8. – №. 6. – pp. 5080–5090.

68. Emich, G. D. Phosphate Rock "Industrial Minerals and Rocks, Vol. 2, pp. 1017-1047.

69. Gharabaghi, M., Irannajad, M., Noaparast, M. A review of the beneficiation of calcareous phosphate ores using organic acid leaching / Gharabaghi, M., Irannajad, M., Noaparast, M. // Hydrometallurgy. – 2010. - №103. pp. 96–107.

70. Guan, C. Theoretical background of the Crago phosphate flotation process // Minerals and Metallurgical Processing. – 2009. - T. 26. - № 2. - pp. 55–64.

71. Guimarães, R.C. Interfering ions in the flotation of a phosphate ore in a batch column / Guimaraes, R.C.; Peres, A.E.C.// Miner. Eng. – 1999. – №12. – pp.757–768.

72. Guo, F. Separation strategies for Jordanian phosphate rock with siliceous and calcareous gangues / Guo, F., Li, J. // *Int. J. Miner. Process.* – 2010. - №97. – pp.74–78.
73. Hanna, J.S. Fatty acid separation of siliceous carbonate phosphates/ Hanna, J.S., Anazia, I. // 1990.. *Int. Metall. Process.* – 1990. - №10. - p.84
74. Hanumantha, K, Pulp chemistry in apatite – sodium oleate – sodium silicate flotation system: beneficiation of phosphate theory and practice / Hanumantha, K, Forssberg K.S.E. // *Society for Minerals, Metallurgy and Exploration Inc., Littleton, Co.* - 1993. pp. 141-147.
75. He, H. Study on flotation of scrubbed tailings from phosphate ore / He, H.; Yang, W.; Li, R.; Yu, L. // *Ind. Miner. Process.* - 2015. - №11. – pp. 4–10.
76. Hellal F. Importance of phosphate rock application for sustaining agricultural production in Egypt/ Hellal, F., El-Sayed, S., Zewainy, R., Amer, A. // *Bulletin of the National Research Centre.* – 2019. – V. 43. – №. 1. – P. 1-11.
77. Henchiri, A. A. Contribution to carbonates-phosphate separation by flotation technique // *Beneficiation of phosphate: Theory and Practice.* – Tunis. – 1993. 498 p.
78. Houot, R., Beneficiation of phosphate ores through flotation: Review of industrial application and potential developments // *Int. J. Miner. Process.* -1982. - №9. – pp.353-384.
79. Ibrahim, S. Processing of an East Mediterranean phosphate ore sample by an integrated attrition scrubbing/classification scheme (part one) / Ibrahim, S. S.,Yassin, K. E., Boulos,T. R. // *Sep Sci Technol.* - 2019. 367-374 pp. - DOI: 10.1080/01496395.2019.1575413
80. Jasinski. S.M., 2020. Phosphate Rock, U.S. Geological Survey / S.M Jasinski // *Mineral Commodity Summaries.* – 2020. – V. 85.– P. 33-34.
81. Javadian, S., Gharibi, H., Bromand, Z., & Sohrabi, B. Electrolyte effect on mixed micelle and interfacial properties of binary mixtures of cationic and nonionic surfactants / Javadian, S., Gharibi, H., Bromand, Z., & Sohrabi, B. // *Journal of colloid and interface science.* – 2008. - №318(2). – pp. 449-456.

82. Kawatra, S. K., *Beneficiation of Phosphate Ore*; Society for Mining / Kawatra, S. K., Carlson, J. T. // *Metallurgy & Exploration (SME)*: Englewood, CO, USA. - 2013.
83. Lawver, J. E. *A Computerized System for Using Response Surface Methodology to Evaluate Phosphate Flotation Variables* / J.E. Lawver, R.E. Snow, B.J. Clingan // *Mining Engineering*, August. – 1979. – pp. 1230.
84. Lawver, J.E., *Phosphate reserves enhanced by beneficiation* / Lawver, J.E., Weigel, R.L., Snow, R.E., Hwang, C.L. // *Min. Congr.* – 1982. - №68. – pp. 27–31.
85. Lawver, J. E. *New techniques in beneficiation of phosphate rock*/ Lawver J. E., Raulerson J. D., Cook C. C. // *Trans. SME-AIME.* – 1980. – V. 268. – pp. 1787-1801.
86. Leja, J. *Selective flotation and its surface chemical characteristics*/ Hornsby D., Leja J. // *Surface and Colloid Science.* – Springer, Boston, MA, 1982. – pp. 217-313.
87. Leja, J., 1982. *Surface Chemistry of Froth Flotation*. First edition. plenum press, New York. –pp. 323
88. Llewellyn, T.O. *Beneficiation of High Magnesium Phosphate from Southern Florida* / Llewellyn, T.O., Davis, B.E., and Sullivan, G.V. // Washington, DC, U.S. Bureau of Mines. – 1982. - № 8609.
89. Matiolo, E. *A comparative study of different columns sizes for ultrafine apatite flotation* / Matiolo, E., Couto, H. J. B., de Lira Teixeira, M. F., de Almeida, R. N., de Freitas, A. S. // *Minerals.* – 2019. – V. 9. – №. 7. – P. 391.
90. McConnell, D. *The crystal chemistry of dahllite* // *The American Mineralogist.* – 1960. - T. 45. - pp. 209–216.
91. Mohammadkhani, M. et al. *Double reverse flotation of a very low grade sedimentary phosphate rock, rich in carbonate and silicate* // *International Journal of Mineral Processing.* – 2011. – V. 100. – №. 3-4. – P. 157-165.
92. Mohammadkhani ,M. *Investigation of Mechanism of Adsorption of Xanthate and Hydroxamate on Malachite* / Mohammadkhani M., Abdollahy M.,

Khalesi M. R. //Journal of Mining and Environment. – 2020. – V. 11. – №. 3. – P. 921-933.

93. Nikolaeva, N. V. Ore strength property evaluation in the design of ore preparation cycles / N. V. Nikolaeva, T. N. Aleksandrova, A. M. Elbendari // Geomechanics and Geodynamics of Rock Masses : SET OF 2 VOLUMES, Saint Petersburg, 22–26 мая 2018 года. – Saint Petersburg: Taylor & Francis Group, London, UK, 2018. – P. 333-338.

94. Notholt, A. J. G. Phosphate deposits of the world: volume 2, phosphate rock resources. / Sheldon R. P., Davidson D. F. (ed.). – Cambridge University Press, 2005. – T. 2. P. 600.

95. Nriagu, J., p.b.Moore, A. (1984). phosphate minerals. N.Y.: Springer-Verlag ed .c 242-247.

96. Paiva, P.R.P, AFM study of potassium oleate adsorption and calcium precipitate formation on an apatite surface / Paiva, P.R.P., Monte, M.B.M, Simao R.A., Gaspar, J.C. // Miner. Eng. – 2011. - №24. – pp. 387–395.

97. Pavlovic, S. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz / Pavlovic, S.; Brandao, P.R.G.// Min. Eng. – 2003. - №16. – pp.1117–1122.

98. Pugh, R. Solution chemistry studies and flotation behavior of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector / Pugh, R., Stenius, P. // Int. J. Miner. Process. – 1984. - №15. – pp.193 – p. 218.

99. Ruan, Y. Review on beneficiation techniques and reagents used for phosphate ores/ Ruan Y., He D., Chi R. //Minerals. – 2019. – V. 9. – №. 4. – P. 253.

100. Ruan, Y. Ambient temperature flotation of sedimentary phosphate ore using cottonseed oil as a collector / Ruan, Y., Zhang, Z., Luo, H., Xiao, C., Zhou F., Chi, R. // Minerals. – 2017. - T. 7. – pp. 65.

101. Rule, A.R. Removal of magnesium impurities from phosphate rock concentrates / Rule, A.R., Gruzensky, W.G., Stickney, W.A. // Washington, DC, U.S. Bureau of Mines. - 1970. - № 7362.

102. Santana, R. C. Flotation of fine apatitic ore using microbubbles / Santana, R. C., Ribeiro, J. A., Santos, M. A., Reis, A. S., Ataíde, C. H., Barrozo M. A. S. // *Sep. Purif. Technol.* – 2012. - № 98(19). – pp. 402–409.

103. Santana, R. C. Effect of ionic species on the performance of apatite flotation / Santana, R. C., Capponi, F., Ataíde, C. H. // *Separation and Purification Technology.* – 2010. – V. 76. – №. 1. – P. 15-20.

104. Santana, R.C. Influence of particle size and reagent dosage on the performance of apatite flotation / Santana, R.C.; Farnese, A.C.C.; Fortes, M.C.B.; Ataíde, C.H.; Barrozo, M.A.S. // *Sep. Sci. Technol.* – 2008. - №64. – pp.8–15.

105. Santana, R.C., Flotation selectivity of phosphate ore: Effect of particle size and reagent concentration / Santana, R.C., Duarte, C.R., Ataíde, C.H., Barrozo M.A.S. // *Sep. Sci. Technol.* – 2011. - № 46. – pp. 1511–1518.

106. Sayilgan, A. Effect of carbonate alkalinity on flotation behavior of quartz / Sayilgan, A.; Arol, A.I. // *Int. J. Miner. Process.* – 2004. - №74. – pp.233–238.

107. Sengul, H. Beneficiation of Mardin-Mazidagi (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solutions / Sengul H., Ozer, K., Gulaboglu M. S. // *Chemical Engineering Journal.* - 2006. - №122(3). – pp.135-140.

108. Sengul F. A Case Study of Flotation Applied to an Edible Oil Factory Wastewater / Turkman A., Sengul F., Ozel N. A // *Innovations in Flotation Technology.* – Springer, Dordrecht, 1992. – pp. 513-519.

109. Silva, J.P.P. Identification of sodium silicate species used as flotation depressants / Silva, J.P.P. Baltar, C.A.M. Gonzaga, R.S.G. Peres, A.E.C. Leite J.Y.P. // *Min. Met. Process.* - 2012. - №29. – pp. 207–210.

110. Sis, H. Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants / Sis, H., Chander, S. // *Miner. Eng.* - 2003. - №16. – pp.587-595.

111. Somasundaran, P. 1999, Role of surface chemistry of phosphate in its beneficiation / Somasundaran, P., Zhang, L. // *Beneficiation of Phosphates: Advances in Research and Practice*, Littleton, CO, SME. - 1999. - pp. 141–154.
112. Somasundaran, P. Surface precipitation of inorganics and surfactants and its role in adsorption and flotation / Ananthapadmanabhan K. P., Somasundaran P. // *Colloids and Surfaces*. – 1985. – V. 13. – pp. 151-167.
113. Somasundaran, P. *Solution Chemistry: Minerals and Reagents*, 1st ed. / Somasundaran, P. Wang, D.Z. // Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. – 2006. - pp. 58–60.
114. Somasundaran, P., Mineral–flotation reagent equilibria / Somasundaran, P., Wang, D. // *Developments in Mineral Processing*. – 2006. – V. 17. – P. 73-141.
115. Soto, H. Selective flotation of phosphates from dolomite using cationic collectors. Part I Effect of collector and nonpolar hydrocarbons / Soto, H., Iwasaki, L. // *Int. J. Miner. Process.* - 1986. - №16. - pp. 3–16.
116. Wei, X., Heavy-media separation industrial production practice of Yichang Huaguoshu Phosphorite/ Wei X., Huang Q., Li Y. // *J. Wuhan Inst. Tech.* – 2011. – T. 33. – C. 48-52
117. Yuexian, Y. Application of novel flotation systems to fine coal cleaning / Cheng, G., Cao, Y., Zhang, C., Jiang, Z., Yu, Y., Mohanty, M. K. // *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. – 2018. – pp. 103-106.
118. Yuexian, Y. Slime coatings in froth flotation: A review / Yuexian, Y., Liqiang, M., Mingli, C., Qi, L. // *Miner. Eng.* – 2017. - №114. – pp. 26–36.
119. Zafar, Z.I. Selective leaching kinetics of calcareous phosphate rock in lactic acid / Z. I. Zafar; M. Ashraf // *Chem. Eng. J.* – 2007. – V.131. – P. 41–48.
120. Zafar, Z.I., Anwar, M.M., Pritchard, D.W. Selective leaching of calcareous phosphate rock in formic acid: Optimisation of operating conditions / Zafar, Z.I., Anwar, M.M., Pritchard, D.W. // *Min. Eng.* – 2006. - №19. – pp. 1459–1461.

121. Zafar, Z.I.; Optimization of thermal beneficiation of a low-grade dolomitic phosphate rock / Zafar, Z.I.; Anwar, M.M.; Pritchard, D.W. // *Int. J. Miner. Process.* – 1995. - № 43. – pp. 123–131.

122. Zhang, P. Challenging the “Crago” double float process II. Amine-fatty acid flotation of siliceous phosphates / Zhang P., Yu Y., Bogan M. // *Minerals engineering.* – 1997. – V. 10. – №. 9. – P. 983-994.