

УДК 622.7: 622.3

Т.А. ОЛЕЙНИК, д-р техн. наук,

В.Н. ХАРИТОНОВ, канд. геол. наук,

Л.В. СКЛЯР, канд. техн. наук

(Україна, Кривий Ріг, Криворізький технічний університет)

ОСОБЕННОСТИ ВЕЩЕСТВЕННОГО СОСТАВА ТЕХНОГЕННОГО ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами

За последние 20 лет многие крупные и богатые месторождения фосфоритов стали истощаться, запасы высококачественных руд снижаются, ухудшаются горнотехнические условия. Такая тенденция неизбежна и с увеличением масштабов производства. В промышленную переработку вовлекаются бедные (15...20% P_2O_5) и очень бедные (4...8% P_2O_5) фосфаты. В связи с этим решающим фактором в производстве является разработка эффективной технологии обогащения бедных фосфатных, особенно фосфатно-карбонатных руд, запасы которых составляют 2/3 мировых запасов. Принципиальные методы обогащения фосфоритов определяются способностью раскрытия фосфатов, характером минералов пустой породы и наличием вредных примесей. Поэтому изучение вещественного состава "лежалых" хвостов фосфорных рудников является актуальной практической задачей, позволяющей разработать эффективную технологию обогащения техногенного сырья.

Анализ исследований и публикаций

В фосфоритовых рудах основными фосфорсодержащими минералами являются: фторапатит ($Ca_{10}P_6O_{24}F$) с теоретическим содержанием P_2O_5 – 42,23%, CaO – 55,64%, F – 3,77%; франколит ($Ca_{10}P_{5,2}C_{0,8}O_{23}F_2$) с содержанием P_2O_5 – 37,14%, CaO – 56,46%, CO_2 – 3,54% и курскит ($Ca_{10}P_{4,8}C_{1,2}O_{22,8}F_2(OH)_{1,2}$) с содержанием P_2O_5 – 34,52%, CaO – 56,86%, CO_2 – 5,35%, F – 3,85%.

В состав фосфоритовых руд входят минералы-примеси: глауконит, гидрооксиды железа, кальцит, доломит, полевые шпаты, а также органические вещества.

В зависимости от требований отраслей промышленности к качеству концентрата в странах СНГ установлены виды и марки фосфорсодержащей продукции, основные из которых фосфоритовая мука и концентрированные удобрения [1,2].

При переработке фосфорсодержащих продуктов наибольшее значение имеет содержание P_2O_5 . Важную роль также играет содержание полуторных

Загальні питання технології збагачення

оксидов железа и алюминия, карбонатов и других примесей. Кроме химического состава, может иметь значение гранулометрический состав сырья.

Например, для производства фосфоритовой муки используются платформенные желваковые и ракушечные фосфориты, массовая доля P_2O_5 в которых является единственным химическим показателем, характеризующим его качество. Так, по ГОСТ 5716-74 содержание P_2O_5 для 1 сорта 29,0%, 2 и 3 сортов соответственно 23,0 и 20,0%, остаток на сите с сеткой 0,18 К не более 10%, содержание CO_2 , MgO , Fe_2O_3 , R_2O_3 не регламентируется. Для производства фосфоритовой муки пригодны руды, фосфатное вещество которых способно растворяться в кислых почвенных растворах и в слабой фосфорной кислоте.

Постановка задания. Для разработки технологии обогащения техногенного фосфорсодержащего сырья необходимо тщательно изучить особенности их вещественного состава, которые определяют особенности переработки.

Изложение материала и результаты

При выполнении работы исследованию подвергались две технологические пробы техногенного фосфорсодержащего сырья. Пробы представляют шламовые отложения, накопленные в отстойнике комбината после промывки исходных фосфоритовых руд.

Минеральный состав исходных проб изучался по прозрачным и полированным шлифам. Подсчет количества минералов проводился с помощью интеграционного столика ИСА-3. Одновременно с этим с помощью окуляр-микрометра была проведена предварительная оценка гранулометрии основных минералов проб. Это позволило ориентировочно установить класс крупности с максимальной степенью раскрытия зерен.

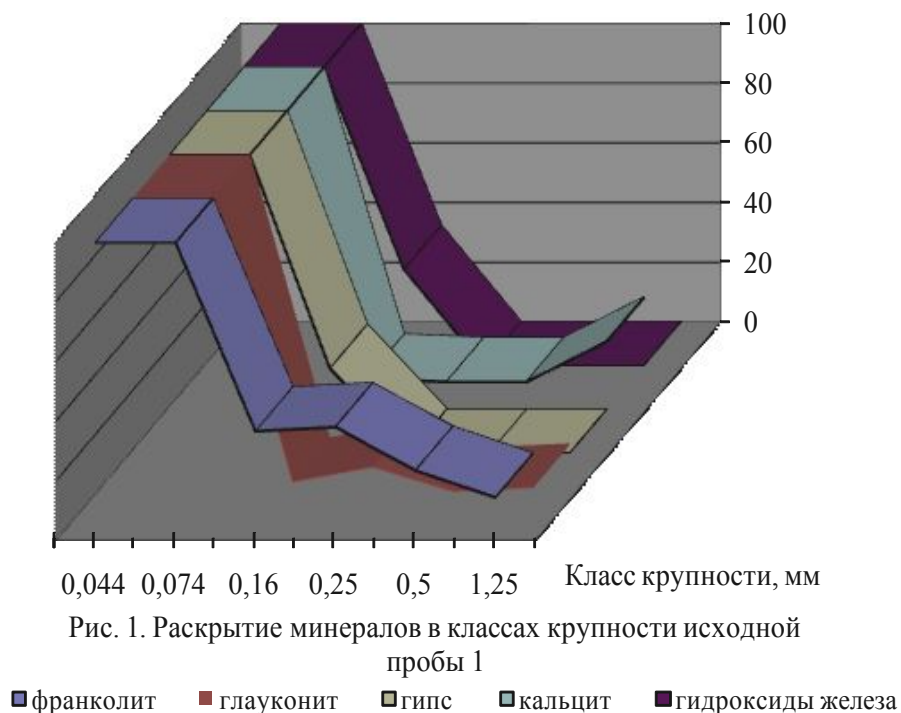
Материал минералогической пробы 1 был отмыт и классифицирован на классы крупности +1,25, -1,25+0,5, -0,5+0,25, -0,25+0,16, -0,16+0,074, -0,074+0,044 и -0,044 мм. Проба 2 классифицирована на те же фракции, но начиная с крупности +0,5 мм. Из каждого продукта методом квартования была отобрана усредненная навеска, насчитывающая в среднем около 500 обломков. Среди них для каждого минерала выделены свободные обломки и сростки. Среди последних отдельно подсчитаны сростки, сложенные одним минералом на 75% и более, на 50...75 и на 25...50% и сростки, содержащие минерал до 25%. Далее при помощи оригинальной схемы пересчета, составленной в приложении Microsoft Excel к Microsoft Office XP, был проведен пересчет сростков на "чистый" обломок. Сумма собственно сводных и пересчитанных обломков составляет содержание каждого минерала в продукте. Затем с учетом выхода каждого продукта классификации, рассчитан средний минеральный состав проб.

Соотношение чистых обломков и сростков в классах крупности дало более точную картину по степени раскрытия зерен после измельчения.

Загальні питання технології збагачення

Анализ полученных результатов показал, что первая и вторая пробы существенно отличаются по содержанию франколита: в первой пробе 21,8%, во второй – 9,1%. Для обеих проб характерно наличие большого количества глауконита – 38,6 и 30,3%, гидроксидов железа – 7,1 и 8,9% соответственно в первой и второй пробах. Вторая проба характеризуется большим содержанием глинистого материала неоднородного состава: в мытой руде – 19,9 против 9,1%, а также гипса – 7,1 против 2,1%.

Характеристика раскрытия минералов представлена на рис. 1 и 2.



Загальні питання технології збагачення

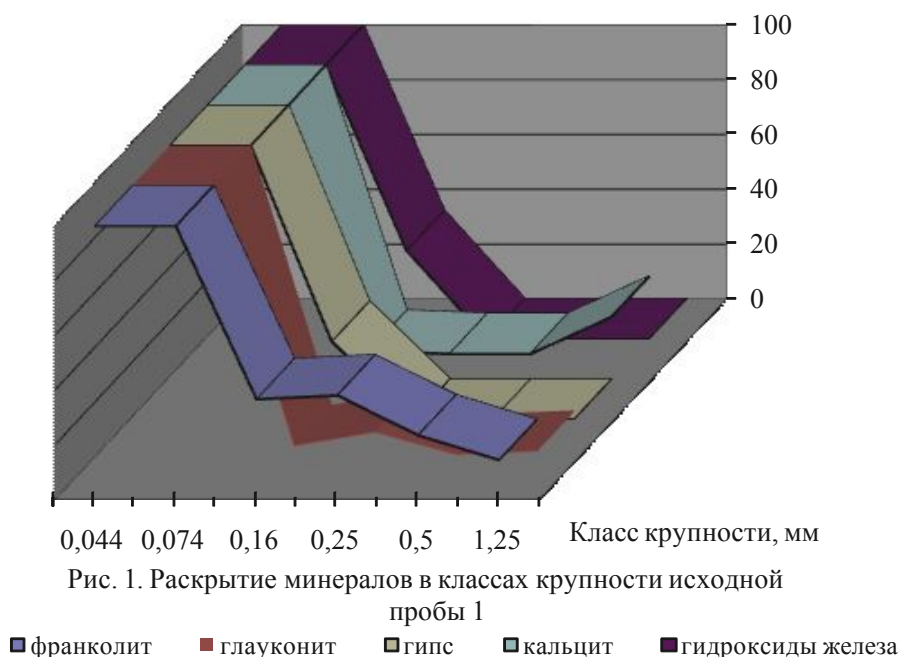


Рис. 1. Раскрытие минералов в классах крупности исходной пробы 1

Минеральный анализ классифицированного материала пробы 1 показал, что фракция $+1,25$ сложена на 15,7% свободными обломками и на 84,3% сростками. Среди "чистых" частиц отмечаются франколит, глинистый минерал, глауконит, кальцит и палеоостаток. Богатых сростков (сложенных минералом более чем на 50%) больше чем бедных (до 50%) – 52,7 против 31,6%. Среди богатых сростков преобладают глауконит, франколит и глинистый минерал. Палеоостаток в сростках не обнаружен, наблюдается только в виде свободных обломков.

Материал класса крупности $-1,25+0,5$ мм на 82,2% сложен сростками, среди которых 34,2% являются богатыми и 28,1% бедными. Богатые сростки представлены глауконитом, франколитом и глинистым минералом. Для некоторых минералов уже несвойственно преобладание богатых сростков над бедными – гидроксиды железа, гидрослюда. Свободные обломки составляют 17,8% от общего количества фракции, представлены теми же минералами, что и в верхнем классе, но отличительным есть появление "чистых" кварцевых частиц.

Класс крупности $-0,5+0,25$ мм составляют 20,5% свободных обломков и 79,5% сростков. "Чистые" обломки представлены теми же минералами, что и в верхние классы. Среди сростков преобладание богатых над бедными более существенно – 67,5 и 12,0% соответственно. Для магнетита бедных обломков уже не отмечается.

Загальні питання технології збагачення

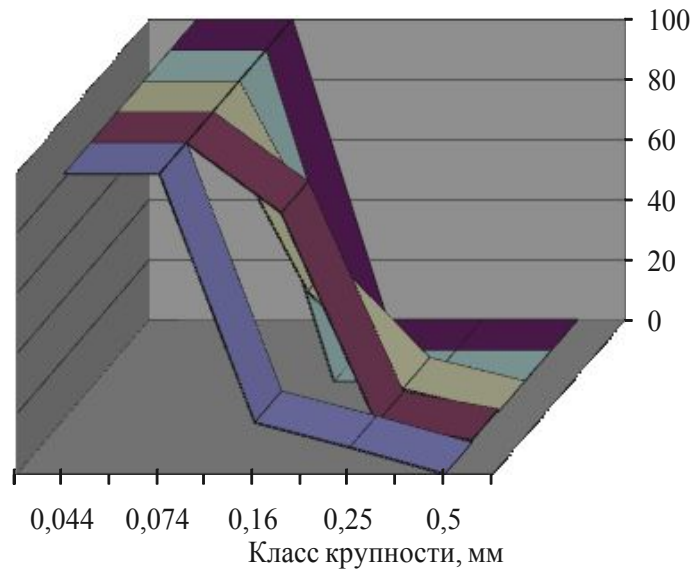


Рис. 2. Раскрытие минералов в классах крупности исходной пробы 2

■ франколіт ■ глауконіт ■ гіпс ■ кальцит ■ гідроксиди заліза

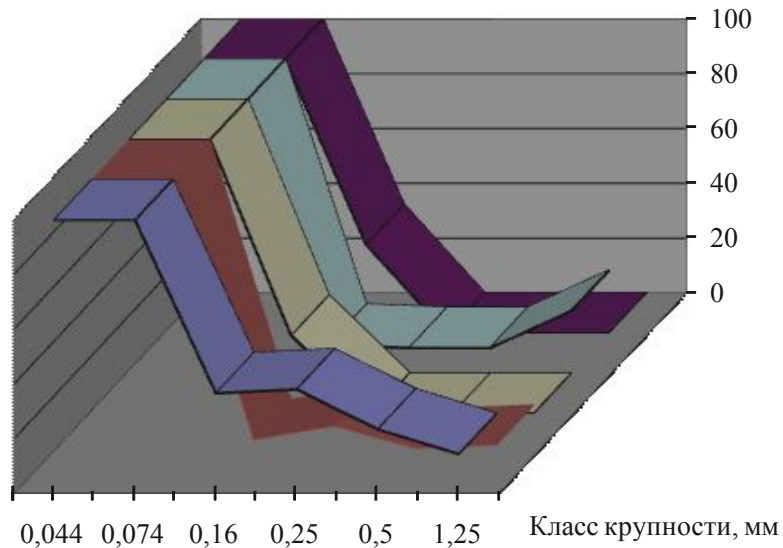


Рис. 1. Раскрытие минералов в классах крупности исходной пробы 1

■ франколіт ■ глауконіт ■ гіпс ■ кальцит ■ гідроксиди заліза

Рис. 2. Раскрытие минералов в классах крупности исходной пробы 2

Загальні питання технології збагачення

Фракція $-0,25+0,16$ мм представлена чистими обломками (17,6%) и сростками (82,4%). Среди чистых обломков выделяются все минералы, определенные в составе фосфорсодержащего сырья. Исключение составляет магнетит. Разница между количествами богатых и бедных сростков еще более значительна – 71,2 и 11,2 соответственно.

Начиная с класса крупности $-0,16+0,074$ мм и в направлении более мелких фракций материал представлен полностью раскрытыми обломками.

Минеральный анализ классифицированного материала пробы 2 показал, что фракция $+0,5$ сложена на 15% свободными обломками и на 85,0% сростками. Среди "чистых" частиц отмечаются глауконит и палеоостаток. Богатых сростков отмечается 67,5%, бедных – 31,6%. Среди богатых сростков преобладают глауконит, франколит и глинистый минерал. Палеоостаток присутствует в сростах в незначительном количестве 0,1% бедных, основная же его часть, как и для пробы 1, представлена частыми обломками – 1,7%.

Материал класса крупности $-0,5+0,25$ мм на 89,6% сложен сростками, среди которых 71,8% являются богатыми и 17,9% бедными. Богатые сростки представлены глауконитом, франколитом, глинистым минералом и кварцем. Свободные обломки составляют 10,4% от общего количества фракции, представлены теми же минералами, что и в верхнем классе, вдобавок еще франколитом, гипсом и кварцем.

Фракция $-0,25+0,16$ мм представлена чистыми обломками (49,5%) и сростками (50,5%). Среди чистых обломков выделяются все минералы, указанные в верхних классах, а также появляется гидрослюда. Разница между количествами богатых и бедных сростков менее значительна – 40,2 и 10,2% соответственно.

Начиная с класса крупности $-0,16+0,074$ мм, как и в пробе 1, сростков не наблюдается.

Глауконит (рис. 3) является главным минералом исследуемого сырья. Его количество составило в пробе № 1 – 38,6 об.%, в пробе № 2 – 30,3. Отмечается в виде плотных округлых образований ярко-зеленого, темно-зеленого цвета. Изредка отмечаются удлиненные формы. Преобладающий размер 0,3–0,15 мм. *Глинистый* минерал (рис. 4) представлен порошковатыми массами светло-серого, коричневатого-серого цвета. Его количество составляет 9,5 и 19,9 об.% для проб № 1 и 2 соответственно. Уплотненность глинистых агрегатов приводит к формированию обломков, которые отмечаются даже в крупных классах. Среди минералов, встречающихся как включения в этих обломках, отмечены глауконит, гидроксиды железа, кальцит, реже франколит. Зерна глинистого минерала очень мелкие (до 0,01 мм).



Рис. 3. Глауконитовые сферо-подобные агрегаты. Биноккулярное наблюдение. Увеличение 100^X



Рис. 4. Обломки уплотненных порошковатых агрегатов глинистого минерала с включениями глауконита (зеленое) и гидрогетита (буро-рыжее). Биноклярное наблюдение. Увеличение 100^X

Франколит содержится в пробах в количестве 21,8 (проба 1) и 9,1 об.% (проба 2). Представлен зеленовато-серыми, темно-серыми до черного цвета округлыми образованиями с матовым блеском (рис. 5). Размер стяжений составляет 0,05–0,5 мм. Среди минералов, встречающихся в сростаниях с франколитом, чаще всего отмечается глауконит. *Гипс* встречается в виде идиоморфных, реже гипидиоморфных кристаллов как одиночных, так скрепленных в агрегаты типа "розы" (рис. 6). Содержание минерала составляет 2,6 и 7,1 об.% (для проб 1 и 2 соответственно). *Барит* обнаружен в виде удлинено-дощатых бесцветных полупрозрачных кристаллов с редкими примазками гидрогематита. Кроме последнего в сростаниях с баритом отмечается также глауконит (рис. 7). Количество описываемого минерала резко отличается для изученных проб – 1,0 об.% (проба 1) и 0,2 об.% (проба 2). *Гидрослюда* сосредоточена в комочках глинистых агрегатов, характерных для верхних классов. В нижних фракциях отмечается в виде отдельных чешуй серебристо-белого цвета (рис. 8). Содержание минерала составляет 5,6 об.% (проба 1) и 6,6 об.% (проба 2). *Кальцит* в исследуемом сырье имеет два морфологических проявления, обусловленных различным механизмом образования – хемогенным и биогенным. Хемогенный кальцит встречается в виде обломков землистых агрегатов белого с желтоватым оттенком цвета (рис. 9, а). Биогенный кальцит представлен обломками палеонтологических остатков преимущественно светло-коричневого цвета (рис. 9, б). Такой кальцит мы назвали *палеоостатком*.



Рис. 5. Обломки франколитовых стяжений.
Биноклярное наблюдение.
Увеличение 360^{\times}



Рис. 6. Проявления гипса в фосфорсодержащем сырье. Биноклярное наблюдение.
Увеличение 25^{\times}



Рис. 7. Баритовые кристаллы и глауконитовые сферолиты, сцементированные гидрогематитовым цементом. Биноклярное наблюдение

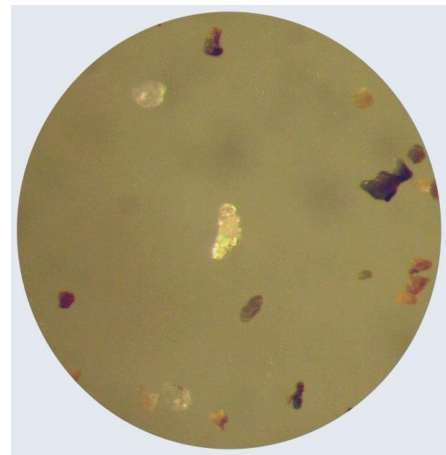


Рис. 8. Чешуйка гидрослюды (в центре). Биноклярное наблюдение. Проба 2. Класс крупности $-0,16+0,071$. Увеличение 50^{\times}



а



б

Рис. 9. Хомогенный (а) и биогенный (б) кальцит (палеоостаток).

Загальні питання технології збагачення

Биноклярное наблюдение. Увеличение 150^X

Остатки представлены белемнидами и бивальвиями. Количество хемогенного кальцита составляет 3,5 об.% для пробы 1 и 6,5 для пробы 2. Содержание палеоостатков – 1,6 и 3,7 об.% соответственно. *Гидроксиды железа* представлены гидрогетитом и гидрогематитом. Они встречаются в виде землистых агрегатов буро-рыжего и красновато-коричневого цвета соответственно. Содержание минералов в исследуемых пробах составило 7,1 об.% (проба 1) и 8,9 об.% (проба 2). *Кварц* отмечен как самостоятельные обломки разной степени окатанности. На поверхности обломков отмечаются примазки глинистого минерала. Для некоторых частиц кварца характерным есть примазки гидрогематита, реже гидрогетита. Часть из них приобретает даже красноватый оттенок за счет гидроксидов железа (рис. 10). Количество минерала близкое в обеих исследованных пробах и составляет 7,5 об.%. Среди акцессорных минералов можно выделить магнетит и рутил. *Магнетит* отмечен в пробе 1. Имеет резко подчиненное количественное значение – содержание 0,2 об.%. *Рутил* отмечается в знаковых количествах в виде удлинённых игольчатых индивидов с алмазным блеском (рис. 11).

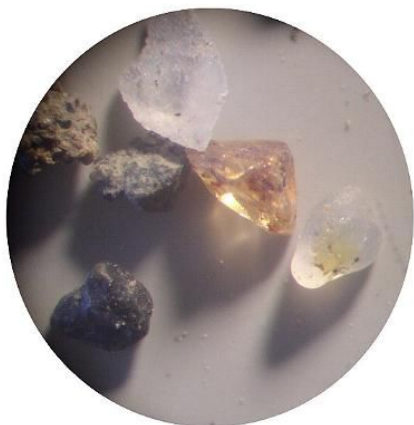


Рис. 10. Остроугольные и слабоокатанные кварцевые обломки – чистые и в разной степени "пораженные" гидроксидами железа.
Увеличение 15^X



Рис. 11. Игольчатый обломок рутила (в центре). Биноклярное наблюдение.
Увеличение 40^X

Анализ результатов исследований показал, что минералы в пробах по классам крупности распределены неравномерно (рис. 11, 12). Наиболее обогащены франколитом классы менее 0,5 мм, что объясняется низкой селективностью обогащения мелких классов исходной руды, которое осуществлялось ранее на фосфоритовом руднике.

Выводы и направление дальнейших исследований

Изучение вещественного состава исходных проб показало, что главными породообразующими минералами в исследуемом сырье являются (об.%)

Загальні питання технології збагачення

глауконит (38,6 – проба 1 и 30,3 – проба 2), франколит (21,8 и 9,1) и глинистый минерал неоднородного состава (9,5 и 19,9); второстепенным – кварц (7,5 и 7,5), гидроксиды железа (7,1 и 8,9), гидрослюда (5,6 и 6,6), гипс (2,6 и 7,1) и палеоостаток (1,6 и 3,7); аксессуарными – барит (1,0 и 0,2), магнетит (0,2 и 0,0) и рутил (знаки). В обеих пробах отмечается также наличие современной растительности 1,0 и 0,1% соответственно.

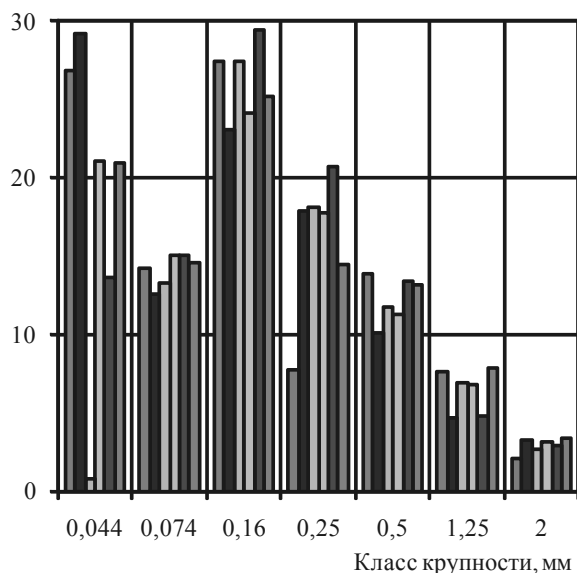


Рис. 12. Извлечение основных минералов в классы крупности исходной пробы 1

■ франколит ■ глауконит ■ гипс
 ■ кальцит ■ гидроксиды железа ■ кварц

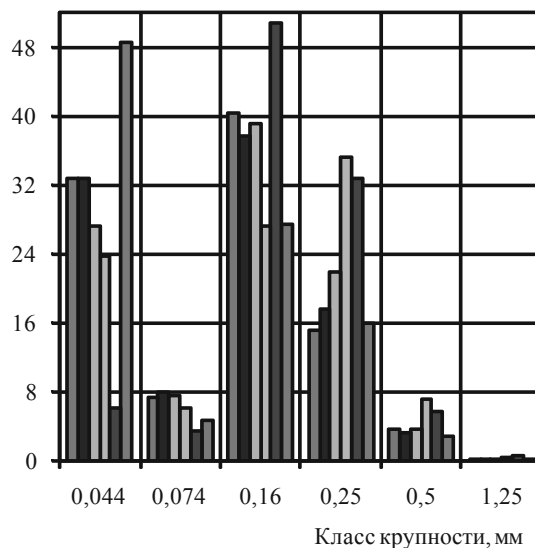


Рис. 13. Извлечение основных минералов в классы крупности исходной пробы 2

■ франколит ■ глауконит
 ■ гипс ■ кальцит
 ■ гидроксиды железа ■ кварц

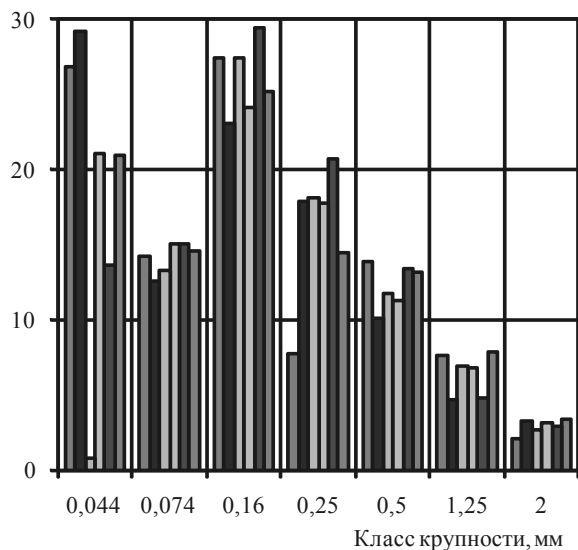


Рис. 12. Извлечение основных минералов в классы крупности исходной пробы 1

■ франколит ■ глауконит ■ гипс
 ■ кальцит ■ гидроксиды железа ■ кварц

Рис. 12. Извлечение основных минералов в классы крупности исходной пробы 1

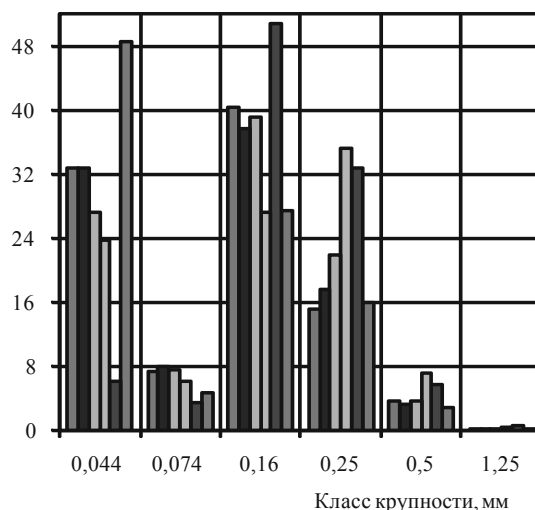


Рис. 13. Извлечение основных минералов в классы крупности исходной пробы 2

■ франколит ■ глауконит
 ■ гипс ■ кальцит
 ■ гидроксиды железа ■ кварц

Рис. 13. Извлечение основных минералов в классы крупности исходной пробы 2

Минералы в пробах по классам крупности распределены неравномерно. Наиболее обогащены франколитом классы менее 0,5 мм, что объясняется низкой селективностью обогащения мелких классов исходной руды, которое осуществлялось ранее на Верхнекамском руднике. Анализ степени раскрытия минералов показал, что фосфорные минералы находятся как в свободном состоянии, так и в сростках. Для обеих проб характерно полное высвобождение частиц, начиная с класса крупности $-0,16+0,074$ мм.

Удаление глауконита и гидроксидов железа целесообразнее осуществить магнитной сепарацией. Отделение франколита от немагнитных минералов (глинистого, кварца и др.) эффективнее провести флотационной технологией.

Полученные после извлечения франколита кварцевые и глауконитовые продукты можно использовать: первые – в стекольном производстве, вторые – в производстве калийных удобрений и зеленых пигментов. Однако эти вопросы нуждаются в дальнейших более детальных исследованиях.

Список литературы

1. Казак В.Г., Ангелов А.И. Оценка содержания экологически контролируемых примесей в фосфатном сырье и фосфорсодержащих удобрениях // Химическая промышленность. – 1998. – №28. – С. 32–37.
2. Ангелов А.И., Денисов П.А. Фосфатное сырье для производства минеральных