

**Республика Узбекистан  
Навоийский горно-металлургический комбинат  
Навоийский государственный горный институт**

**Курс лекций по предмету «Технология  
обогащения нерудных полезных ископаемых»  
для магистров по специальности  
5A540205 «Обогащение полезных  
ископаемых».**



**Навои – 2008**

**Составители:**

**доц. Абдурахманов Э.А.**

**ст. преп. Донияров Н.А.**

Курс лекций по предмету «Технология обогащения нерудных полезных ископаемых для магистров по специальности 5А540205 «Обогащение полезных ископаемых» / Нав. гос. гор. инс.

Сост. доц. Абдурахманов Э., Донияров Н.А.

Данный курс содержит 30 лекций по технологии обогащения нерудных полезных ископаемых.

Даны технологические характеристики основных типов нерудных полезных ископаемых, и изложены теоретические основы обогащения этих руд, описаны технологические схемы, реагентные режимы и оборудования, применяемые при обогащении нерудных полезных ископаемых, для магистров горных и горно-металлургических ВУЗов обучающихся по специальности «Обогащение полезных ископаемых» и «Металлургия».

Печатается по решению научно—методического совета Навоийского государственного горного института \_\_\_\_\_ протокол № \_\_\_\_\_

**Рецензенты:** Макоев Е.И. инженер ОМГТП НГМК

Холикулов Д.Б. к.т.н. зав. кафедры «Металлургия» НГГИ

## ВВЕДЕНИЕ

Современная технология переработки, обогащения и комплексного использования минерального сырья вплоть до безотходной технологии в горно-обогатительном производстве основана на применении методом обогащения полезных ископаемых, использующих различия в физических, магнитных, электрических, физико-химических и других свойствах разделяемых минералов. Эти методы позволяют также при грамотном их применении эффективно решать экологические проблемы горного производства: переработки и использования вскрышных пород, накопившихся отходов, вторичного сырья, кондиционирования оборотных, очистки сточных вод и т.д.

К настоящему времени сформированы новые представления в области теории и технологии обогащения полезных ископаемых, созданы более совершенные техника и технология, новые методы комплексной их переработки с учетом охраны окружающей среды.

Назначение курса лекций – дать студентам горных специальностей необходимые знания о технологических свойствах полезных ископаемых, основ теории обогатительных процессов и конструкций, наиболее распространенного оборудования для их осуществления. Ознакомить с современной технологией комплексной переработки и обогащения основных типов полезных ископаемых, технико-экономическими показателями, переработки и обогащения различных типов минерального сырья, создать необходимую основу для творческого решения, будущими горными специалистами вопросов оптимального совмещения технологических процессов добычи и обогащения, повышения комплексности использования сырья, технологических, экономических и экологических показателей переработки и обогащения полезных ископаемых.

## Лекция 1

### Значение неметаллических руд в народном хозяйстве

#### *План:*

1. Минеральное сырье, его применение и классификация.
2. Технические требования к неметаллическому минеральному сырью.
3. Сущность и цели обогащения неметаллических полезных ископаемых.

**Цель занятий:** Дать общие понятия магистрам о неметаллических рудах и их значениях в народном хозяйстве.

1. Среди различных видов сырья, используемого народным хозяйством, большую роль играют полезные ископаемые.

Ископаемое топливо представляет собой один из основных источников получения энергии. Разнообразные руды дают народному хозяйству металлы для производства машин и других изделий. Химическая промышленность выпускает различные химические продукты на основе переработки, преимущественно, неметаллического минерального сырья. Строительное дело основано на использовании большого количества нерудных ископаемых – известняка, песчаника, гранита, глины, песка и разнообразных материалов, изготовляемых из них. Сельское хозяйство немыслимо без минеральных удобрений, восполняющих уносимые из почвы соли калия, фосфора, азота и др.

Многочисленные руды и породы, используемые в народном хозяйстве, можно классифицировать по разным признакам.

Наиболее приемлемой основой для технологической классификации полезных ископаемых является не их химический состав, а способ применения, определяемый совокупностью химических, физических и механических свойств полезного ископаемого, а также экономическими соображениями.

На этой основе ниже дается технологическая классификация полезных ископаемых, представляющая собой несколько видоизмененную классификацию, предложенную акад. А.Е. Ферсманом.

#### ***Ископаемые источники энергии***

- 1) Угли (каменный, бурые, антрацит)
- 2) Нефть
- 3) Горючие газы

4) Горючие сланцы

5) Радиоактивные элементы

***Руды металлов и металлы, встречающиеся в естественном состоянии***

7) Железные руды.

8) Руды легирующих металлов - марганца, хрома, ванадия, никеля, вольфрама, молибдена, кобальта и др.

9) Руды тяжелых цветных металлов – меди, свинца, цинка, олова.

10) Руды легких металлов – алюминия, магния, бериллия.

11) Руды редких элементов–тантала, ниобия, церия, селена, теллура, таллия, германия, лития, и т. д.

12) Руды благородных металлов – золота, платины, серебра

***Неметаллические полезные ископаемые.***

13) Естественные строительные материалы и сырье, для искусственных строительных материалов (нерудные ископаемые) – гранит, сиенит, порфир, базальт, кровельный сланец, песчаник, известняк, кварцевый песок, глина, асбест.

14) Сырье для вяжущих строительных материалов - мергель, известняк, глина, магнезит, гипс, битумы.

15) Химическое сырье для удобрений– апатит, фосфориты, сильвинит, карналлит, сера, серный колчедан, поваренная соль, бокситы, борные руды, барит, плавиковый шпат, известняк, уголь, нефть, негорючие газы.

16) Флюсовое сырье – известняк, плавиковой шпат.

17) Керамическое, огнеупорное, кислотоупорное, стекольное сырье-глина, каолин, полевошпат, пегматит, андалузит, диаспор, кварц, кварцит, магнезит, доломит, тальково-магнезитовый камень, графит, андезит др.

18) Техническое минеральное сырье: природные абразивные (шлифовальные) материалы - алмаз, корунд, наждак, гранат, кварцевый песок, трепел; тепло-и электроизоляционные материалы - асбест, слюда, диатомит, мрамор и т. д; электротехнические материалы- графит, технические камни агат, литографический камень и т.д.

19) Наполнители, минеральные пигменты и адсорбенты - мел, барит, тальк, каолин, графит, железные глины, глауконит, бентонит, флоридин, диатомит, и т.д.

19 Руды драгоценных камней - алмаза, изумруда и т.д.

Для обозначения неметаллических полезных ископаемых еще в недавнее время пользовались термином «нерудные ископаемые». На самом деле нерудными ископаемыми называются только те из неметаллических полезных ископаемых, которые представляют собою породы и используются непосредственно без выделения из них полезных минера-

лов. Примером нерудных ископаемых могут служить естественные строительные материалы, а также сырье для них и вяжущих материалов.

2. Благодаря многообразию применения отдельных видов неметаллического минерального сырья, при использовании их для различных целей к ним предъявляются соответственно различные технические требования, зависящие от характера потребления.

Первое и основное требование состоит в том, чтобы содержание полезного компонента в сырье было достаточным. Нормы содержания полезного компонента в неметаллическом сырье по большей части очень высоки. Техническими требованиями к обогащаемым флюориту, апатиту, графиту, сере, андалузиту и т.д. предусматривается содержание полезных минералов в товарном сырье 90 – 95% и более.

Согласно другим техническим требованиям ограничивается содержание вредных примесей. Ничтожные количества последних, составляющие иногда десятые доли процента делают сырье, приемлемое по содержанию полезного компонента, непригодным для производства ответственных изделий. Так, содержание окислов железа в эмалевом сорте плавикового шпата или в стекольном песке не должно превышать 0,1 – 0,2%; содержание металлического железа в графите ограничивается сотыми долями процента.

3. При использовании полезных ископаемых в народном хозяйстве их приходится в большинстве случаев подвергать предварительной обработке. Последняя имеет цель увеличить содержание полезных компонентов в сырье и изменить его физические свойства для того, чтобы иметь возможность более выгодно использовать это сырье.

Так, например, из руды чешуйчатого графита, содержащей подчас всего 5 – 6% графита, не могут быть изготовлены плавильные тигли. Если содержание графита не увеличить до 86 – 90 %. Каолин нельзя применять в качестве наполнителя при производстве бумаги, если предварительно не снизить содержание в нем кварцевых частиц до 0,5 – 1,5 %. В каолине-сырце оно составляет десятки процентов. Только магнетитовый камень или медно – цинковая руда могут быть гораздо выгоднее использованы, если их предварительно разделить на отдельные компоненты.

Чистый мел, тальк или фосфорит нельзя использовать без предварительного измельчения, кварцевый песок с большим содержанием пылевидных частиц не годится для производства доброкачественного бетона.

Для повышения качества полезного ископаемого его подвергают обогащению. Обогащением называется совокупность операций механической обработки твердого полезного ископаемого, имеющих целью получить из него один или несколько продуктов с увеличенным содержанием полезных компонентов или уменьшенным содержанием вредных примесей. С помощью такой обработки состав полезного ископаемого изменяется за счет

удаления ненужных или вредных примесей. При этом состав самых полезных минералов, входящих в ископаемое, не подвергается изменению. Этим обогащение отличается от химической и металлургической обработки полезных ископаемых, когда состав полезного минерала претерпевает изменение. Иногда при обработке полезного ископаемого изменяют только его физические свойства - зернистость, влажность и т.д. Обработку без изменения состава ископаемого следует называть механической обработкой полезного ископаемого.

Иногда термин «Обогащение» понимается более широко и применяется для обозначения всех процессов, в которых происходит разделение руды по минеральному составу или изменения его физических свойств. Однако более точно следует называть такую обработку первичной обработкой полезных ископаемых. Обогащение, является частью совокупности процессов, в результате которых из полезных ископаемых получают продукты, годные для использования в народном хозяйстве.

***Вопросы для повторения:***

- 1) Какая разница между металлическими и неметаллическими рудами?
- 2) Технологическая классификация полезных ископаемых.
- 3) Основные технические требования при применении сырья
- 4) Каково значение обогащения полезных ископаемых?

**Лекция 2**

**Характеристика алмазов и методы извлечения алмазов**

***План:***

1. Общая характеристика алмазов.
2. Характеристика руд и россыпей месторождений алмазов.
3. Методы извлечения алмазов.

***Цель занятий:*** Ознакомить магистров с основными характеристиками и методами извлечения алмазов

1. Алмаз представляет собой одну из кристаллографических модификаций чистого углерода. Бесцветные разновидности алмазов содержат очень мало примесей (0,001—0,06 %), в окрашенных и непрозрачных алмазах их содержание может достигать нескольких процентов. Кристаллы алмазов правильной формы встречаются сравнительно редко, основная масса их имеет искаженную форму. Несмотря на высокую твердость (10 по шкале Мооса), алмаз хрупок. Средняя плотность алмазов равна  $3520 \text{ кг/м}^3$ .

Аполярный характер углерода предопределяет пониженную смачиваемость алмаза водой, т. е. его гидрофобность. Алмазы из коренных месторождений обычно имеют чистую поверхность, обладающую значительной гидрофобностью, алмазы из россыпных месторождений чаще покрыты пленкой, которой и объясняется хорошая смачиваемость их водой.

Абсолютно прозрачные алмазы — голубовато-белые кристаллы, или алмазы «чистой воды» — довольно редки и очень дорого ценятся. В настоящее время алмазы можно окрашивать в голубой цвет искусственно — путем соответствующей бомбардировки электронами или гамма-лучами.

Под действием некоторых лучей алмазы излучают видимый свет — люминесцируют. В обоганительной практике применяют в основном рентгеновские лучи, которые обеспечивают высокую селективность и почти полное свечение в них кристаллов алмаза.

Алмаз не магнитен, но отдельные его разновидности обладают слабыми парамагнитными свойствами, близкими к свойствам кварца.

Обычные алмазы не электропроводны, но некоторые разновидности обладают пирро и пьезоэлектрическими свойствами. В результате облучения отдельных кристаллов алмаза ультрафиолетовыми лучами или другими лучами они приобретают свойство фотопроводимости — начинают заметно проводить электричество. При трении кристаллов о сукно они электризуются положительным зарядом.

Алмазы не растворяются в кислотах и царской водке даже при нагревании. В расплаве соды или калиевой селитры или при кипячении со смесью двуххромового калия и серной кислоты поверхность алмаза окисляется. Алмаз хорошо проводит тепло. При нагревании без доступа воздуха до  $2000\text{—}3000^\circ\text{C}$  алмаз переходит в графит.

Крупность алмазов измеряется в метрических каратах; один метрический карат равен 0,2 г. Кристаллы крупнее 1 карата встречаются редко.

По назначению алмазы разделяют на ювелирные и технические.

Ювелирные алмазы должны иметь совершенную форму, высокую прозрачность, красивую и равномерную окраску без трещин и включений. После огранки ювелирные алмазы называют бриллиантами.



К техническим относят алмазы, непригодные для ювелирных целей. Среди них различают несколько сортов: борт, карбонадо, баллас. В число технических алмазов включают также алмазы ювелирного размера, но не обладающие качествами, позволяющими использовать их как ювелирные.

К *бортам* относят недостаточно чистые камни или сростки кристаллов. *Карбонадо* — разновидность алмазов мелкокристаллической структуры и темной окраски: от черного до темно-серого. *Балласы* — это те же борты, но шарообразной формы.

Исключительные оптические свойства алмазов поставили их на первое место среди других драгоценных камней.

Алмазы нашли широкое применение в машиностроительной, авиационной, автомобильной, станкостроительной, электронной, электротехнической, горно-добывающей и других отраслях промышленности, где требуется большая скорость и точность обработки металлов и других материалов, а инструмент из самой твердой легированной стали оказывается недостаточно прочным.

В настоящее время осваивается производство искусственных алмазов высокой прочности для изготовления алмазных инструментов, пригодных для резки особо твердых материалов.

2. Алмазы добывают из коренных и россыпных месторождений. Среди коренных месторождений различают два типа — кимберлитовый и перидотитовый. Все известные промышленные месторождения алмазов принадлежат к кимберлитовому типу. Кимберлиты залегают в месторождениях преимущественно в виде трубчатых тел, реже встречаются жилы и дайки. Диаметр трубок изменяется от 40 до 60 м.

Трубки заполнены ультраосновной глубинной плотной туфообразной породой — кимберлитом, главной составной частью которой является оливин. Помимо оливина, в состав кимберлита входят пироп (красно-фиолетовый гранат), хром-диопсид (моноклинный пироксен), шпинель, хромит, корунд, рутил, ильменит, кальцит, доломит, халцедон и другие изверженные, метаморфические и осадочные породы.

Содержание алмазов в отдельных частях трубок подвержено большим колебаниям. В наиболее богатых трубках оно достигает нескольких карат на 1 м<sup>3</sup> породы. С глубиной содержание алмазов обычно уменьшается.

Среди алмазных россыпей выделяют: элювиальные, делювиальные, ложковые и морские россыпи. Современные россыпи состоят большей частью из рыхлых пород — гравия, песка и глины.

Основным источником добычи алмазов из россыпей являются аллювиальные россыпи. Длина их обычно не превышает нескольких километров при ширине 100—200 м. Мощность

алмазоносного пласта небольшая: 0,2—0,8 м и редко более 1 м. Среднее содержание в разрабатываемых россыпях обычно не ниже 0,1 кар/м<sup>3</sup>.

Прибрежно-морские россыпи широко распространены вдоль атлантического побережья Африки. Содержание алмазов местами достигает 100—200 кар/м<sup>3</sup>. Обычно же в разрабатываемых россыпях оно находится в пределах 0,5 кар/м<sup>3</sup>.

Алмазы из каждого месторождения отличаются типичной формой кристаллов. Типичны также цвета и оттенки камней.

Важной характеристикой является содержание спутников в алмазоносном материале месторождения. К спутникам относят минералы и породы плотностью более 2950 кг/м<sup>3</sup>. Состав спутников влияет на выбор процессов и может влиять на степень концентрации при обогащении этими методами руд и россыпей.

3. Извлечение алмазов отличается от извлечения других полезных ископаемых некоторыми особенностями, обусловленными чрезвычайно низким содержанием ценного компонента, по сравнению с другими видами минерального сырья, и его свойствами. В рудах и россыпях одна часть алмазов приходится в среднем на 20 млн частей руды. В процессе обработки руды необходимо осторожно применять операции дробления и измельчения ввиду хрупкости алмазов и резкого снижения их ценности с уменьшением размеров кристаллов; алмазы нельзя нагревать в воздухе до высоких температур и, следовательно, для их извлечения не могут быть использованы процессы обжига, плавки, возгонки и др.

Большая стоимость алмазов требует применения таких процессов, которые обеспечили бы высокую степень извлечения. Иногда один только кристалл высокого качества, оставшийся в хвостах, представляет собой крупные потери.

Технология извлечения алмазов обычно включает процессы: дезинтеграции исходного сырья для освобождения алмазов от их связи с другими компонентами; получения первичных концентратов, в которых сконцентрированы алмазы; извлечения алмазов из первичных концентратов. При обогащении кимберлитов и песков россыпных месторождений применяют в основном одни и те же процессы.

Для получения грубых концентратов используют *гравитационные процессы*, основанные на несколько большей плотности алмаза, по сравнению с минералами пустой породы.

Обработка гравитационных концентратов для сокращения их объема и извлечения алмазов осуществляется различными методами. Для этой цели используют обогащение на липких поверхностях (жировой процесс), электрическую сепарацию, избирательное измельчение, рентгенолюминесцентную сепарацию, пленочную флотацию, разделение в тяжелых жидкостях, ручную сортировку и другие методы обогащения.

*Жировой процесс* основан на способности алмазов прилипать к мазням, которыми покрыта улавливающая поверхность. Этот процесс позволяет извлекать алмазы крупностью от 16 до 0,5 мм. Для кристаллов с загрязненной поверхностью эффективность процесса резко падает. Если в обогащаемом материале содержится много тяжелых минералов, степень концентрации значительно снижается.

*Электрическая сепарация* использует разницу в электропроводности алмазов, пустой породы и сопутствующих минералов. Она применяется для извлечения алмазов крупностью от 6 до 0,1 мм. Этот процесс не всегда дает достаточно высокую степень концентрации и не является окончательным. Кроме того, при содержании в концентрате алмазов с железистой поверхностью эффективность процесса снижается.

*Избирательное измельчение* основано на различном сопротивлении истиранию алмазов и сопутствующих минералов. Этот процесс широко используется при доводке первичных концентратов. Он не только позволяет достигнуть значительного сокращения объема концентратов, но и повышает эффективность последующих процессов в результате очистки поверхности алмазов.

*Рентгенолюминесцентная сепарация* — процесс, использующий способность алмазов избирательно светиться в рентгеновских лучах — эффективна при незначительном содержании люминесцирующих минералов пустой породы, а также при отсутствии в обогащаемом материале алмазов сорта карбонадо и слабосветящихся кристаллов. При обработке этим способом алмазов мельче 1 мм степень извлечения очень низкая, а производительность аппаратов мала.

*Пенная и пленочная флотация, пенная сепарация* применяются для извлечения алмазов мельче 0,5 мм. Пока они не получили широкого промышленного применения.

*Разделение в тяжелых жидкостях* имеет ограниченное применение, но перспективы его использования как в виде самостоятельного процесса, так и в комбинации с процессом обогащения в тяжелых суспензиях очень большие.

*Ручная сортировка* широко применяется для окончательного извлечения алмазов, *радиометрическая сепарация* — для выборки пустой породы и алмазов из исходной руды.

Ни один из указанных выше способов не является универсальным. Достаточно полное извлечение алмазов может быть достигнуто только в результате использования многих методов.

### ***Вопросы для повторения:***

- 1) Охарактеризуйте алмазы.
- 2) Применение алмазов.
- 3) Отличительная особенность извлечения алмазов.

- 4) На чем основано избирательное измельчение алмазов?
- 5) Перечислите способы обогащения алмазных руд.

### **Лекция 3**

#### **Дезинтеграция песков алмазных руд коренных месторождений**

##### ***План:***

- 1) Дезинтеграция песков алмазных руд.
- 2) Гравитационные процессы.

***Цель занятий:*** Ознакомить магистров с процессами дезинтеграции песков алмазных руд коренных месторождений и гравитационными процессами переработки.

**1.** В песках россыпных месторождений составляющие компоненты находятся в свободном состоянии. Поэтому при обработке ограничиваются обычно простыми способами дезинтеграции — в скрубберах, бутарах, реже в галечных мельницах.

Дезинтеграция песков совмещается с операцией классификации по крупности (перед обогащением их на отсадочных машинах, на жировых столах и др.) с одновременным выделением из обогащаемого материала непродуктивных (отвальных) классов — крупной галли и шламов. Для этой цели применяют вибрационные, барабанные и колосниковые грохоты. Дезинтеграция коренных пород более сложный процесс, так как кристаллы алмазов прочно связаны с пустой породой. Известны два способа дезинтеграции коренных пород: выветривание и механическое дробление. В зависимости от крепости пород продолжительность процесса выветривания колеблется в пределах от нескольких недель до полутора лет. Выветривание в целях дезинтеграции широко использовалось в практике обработки кимберлитовых руд Южной Африки, особенно для руд верхних горизонтов трубок. По истечении определенного времени руда разрушается и превращается в рыхлую смесь. Дезинтеграция коренных пород выветриванием гарантирует целостность алмазов и обеспечивает достаточно полное освобождение алмазов от связи с другими минералами. Метод выветривания является наиболее эффективным, но он малопроизводителен и на предприятиях большой мощности не

применяется. Дробление связано с риском появления на алмазах трещин и их измельчения. Чтобы не повредить алмазы, не допускают большой степени дробления и она колеблется от 2 до 5. Необходимость полной сохранности кристаллов алмаза заставляет проводить дробление в несколько стадий с включением после каждой из них обогатительных операций, благодаря которым из дальнейшей обработки исключается часть материала. Как правило, дробление трехстадиальное. Для крупного и среднего дробления обычно используют конусные дробилки. Мелкое дробление осуществляют в конусных и валковых дробилках. При дроблении на валках степень дробления принимается минимальной — не более 1,5—2.

Кимберлитовая порода при дроблении раскалывается по плоскостям спайности отдельных компонентов, в результате чего алмазы легко выкрашиваются из нее. Но не всегда поверхность алмазов после дробления оказывается чистой. Измельчение в барабанных мельницах используют как для дезинтеграции исходной руды, так и для обработки концентратов. В обоих случаях режим измельчения должен обеспечивать сохранение целостности алмазов. Вследствие хрупкости алмазов обычное измельчение не применяют.

Алмаз, являясь наиболее твердым из всех минералов, хорошо сопротивляется истиранию, тогда как пустая порода и сопутствующие минералы представляют собой более мягкий материал, легко поддающийся истиранию. Эта разница в свойствах минералов используется для избирательного измельчения при истирающем режиме. Такой режим достигается при снижении числа оборотов мельницы до 30—50 % критического и измельчении в более плотной пульпе. В качестве измельчающих тел используют металлические шары небольших размеров, гальку и куски более твердых компонентов самой руды.

Применение избирательного измельчения исходного материала с последующей отмывкой образовавшихся шламов обеспечивает, помимо сохранения материала и очистки поверхности алмазов от пленок минеральных солей, дополнительное раскрытие мелких алмазов и более благоприятные условия для обогащения в тяжелых суспензиях.

Для избирательной дезинтеграции алмазосодержащих руд в России предложены: установка с применением в качестве измельчительных аппаратов последовательно установленных струйных мельниц с противоточным расположением инжекторов.

Разгрузочное устройство каждого предыдущего измельчителя встроено в качестве питающего устройства в последующий измельчитель. Рабочие поверхности аппаратов, входящих в установку, футеруют эластичным материалом — резиной или пластмассой; центробежная мельница. Мельница состоит из верти, калено, расположенного цилиндра со вставленным в него ротором, в ячейках которого установлены измельчающие тела в виде стальных роликов, осуществляющие разрушение породы под действием центробежных сил, развиваемых при вращении ротора. Рабочая поверхность цилиндра футеруется резиной.

2. Из гравитационных процессов для извлечения алмазов применяют отсадку и обогащение в тяжелых средах. Для извлечения мелких алмазов могли бы быть использованы винтовые сепараторы, вибрационные шлюзы и концентрационные столы. Однако для эффективного обогащения этими способами разница в плотности алмазов и пустой породы недостаточно велика.

Обогащаемый материал перед отсадкой подвергают классификации по узкой шкале. Коэффициент шкалы классификации обычно не превышает 2, что обусловлено очень малой разницей в плотности алмаза и минералов пустой породы.

При отсадке в концентрат выделяют все минералы плотностью более  $3000 \text{ кг/м}^3$ .

Значительное влияние на показатели отсадки оказывает диаметр отверстий решет в камерах отсадочных машин; он должен быть лишь немного больше верхнего предела крупности обогащаемого материала. Так, для классов  $-16 + 8$ ,  $-8 + 4$ ,  $-4 + 2$  и  $-2 + 0,5$  мм диаметр отверстий решета должен быть соответственно 20, 10—12, 6—8 и 3—4 мм. С увеличением диаметра отверстий концентрат обычно получается более бедным.

В настоящее время на многих фабриках получил применение процесс обогащения в тяжелых суспензиях. Благодаря простоте, высокой эффективности и экономичности этот процесс во многих случаях вытеснил отсадку и концентрацию в чашах. При обогащении в тяжелых суспензиях обычно выделяют в тяжелую фракцию все минералы плотностью больше  $3000 \text{ кг/м}^3$ .

Обычную сепарацию в статических условиях применяют до крупности 1,5—2 мм. Обогащение в тяжелых суспензиях более мелкого материала осуществляют в гидроциклонах. В качестве утяжелителя используют молотый или гранулированный ферросилиций плотностью  $6700—7200 \text{ кг/м}^3$ . Крупность измельчения ферросилиция для статических условий сепарации должна составлять примерно 80 % -80 мкм. Вязкость суспензии не должна превышать 20 мПа·с при сепарации в статических условиях и 30 мПа·с — в гидроциклоне. Добавка до 1 % бентонитовой глины к ферросилициевой суспензии повышает ее устойчивость в 3—4 раза без значительного увеличения вязкости.

Обогащение в тяжелых суспензиях может проводиться в сепараторах различной конструкции, из которых наибольшее распространение получили конусные и барабанные. Выход тяжелой фракции обычно колеблется от долей до нескольких процентов от питания. При обогащении мелкого материала (меньше 1,5—2 мм) в гидроциклонах для получения плотности разделения, равной  $3200 \text{ кг/м}^3$ , достаточна плотность суспензии в пределах  $2150—2200 \text{ кг/м}^3$ . Гидроциклоны успешно применяют также для обогащения песков, добытых со дна моря. В отличие от других аппаратов на процесс

в гидроциклонах не влияют движение и качка судна, так как центробежные силы, действующие в гидроциклонах, значительно превосходят силы тяжести.

Процесс обогащения в тяжелых суспензиях вследствие малого удельного расхода воды имеет преимущество при добыче алмазов из руд и россыпей в районах, где трудно обеспечить обогатительные фабрики водой.

#### ***Вопросы для повторения:***

- 1) Что такое дезинтеграция пород и их методы осуществления?
- 2) Какие свойства алмазных минералов дают возможность избирательного измельчения руд?
- 3) Какие гравитационные процессы применяются при извлечении алмазов?
- 4) В чем преимущество обогащения в тяжелых суспензиях алмазов?

### **Лекция 4**

#### **Основные процессы переработки алмазов**

##### ***План:***

1. Жировые процессы обогащения.
2. Электрическая сепарация алмазов.
3. Фотометрическая и рентгенолюминесценционная сепарация алмазов (РЛС).
4. Флотация алмазов.

***Цель занятий:*** Ознакомить магистров с основными процессами переработки алмазов.

**1.** При поступлении пульпы, содержащей алмазы, на жировую поверхность частицы гидрофильных минералов (кварца, кальцита и др.) не прилипают к ней и сносятся потоком воды, тогда как гидрофобные алмазы при контакте с жировой поверхностью прочно прилипают и удерживаются на ней.

Для увеличения гидрофобности алмазов рекомендуется применение реагентов-собирателей гетерополярного и аполярного типов.

Алмазы, которые называют упорными, встречаются главным образом в аллювиальных месторождениях. Они не прилипают к жиру потому, что их поверхность покрыта тонкой пленкой гидрофильного оксида железа, гидратов оксида кальция и силикатных соединений. Удаление таких соединений с поверхности алмазов (растворением, оттиркой и др.) или обработка реагентами повышает их извлечение. Наиболее подходящим реагентом для этой цели является талловое масло. Например, наиболее доступным реагентом для условий Южной Африки оказалась китовая ворвань с содержанием от 40 до 80 % свободной жирной кислоты.

Материал из питателя двигается перпендикулярно направлению движения ленты. Алмазы прилипают к жиру и выносятся лентой к скребку, а хвосты смываются водой и удаляются в отвал.

Непрерывный съем алмазов и восстановление слоя жира выполняют скребком, под которым установлен металлический ящик со вставленной в него съемной сеткой. Срезаемый тонкий слой жира с алмазами подается в приемник, под которым установлена электрическая грелка для растапливания снятого с ленты жира. Освободившиеся от жира алмазы и частицы сопутствующих минералов остаются в сетке, которую по мере накопления в ней минерала заменяют другой.

**2.** Электрическую сепарацию применяют для извлечения алмазов из грубых концентратов, полученных гравитационными процессами или на липких поверхностях. Она основана на использовании небольшой разницы в электропроводности алмазов и сопутствующих минералов. Алмаз обладает плохой проводимостью, тогда как большинство минералов породы являются сравнительно хорошими проводниками.

Для обогащения алмазов получила распространение преимущественно сепарация в поле коронного разряда на барабанных сепараторах, работающих при напряжении 20—25 кВ. В связи с тем, что при однократном прохождении частиц полного разделения не происходит, в процессе сепарации получают промежуточные продукты, которые необходимо перечищать. Поэтому в одних случаях пользуются двух-, трех- или многоступенчатыми сепараторами, а в других — материал пропускают многократно через одноступенчатый сепаратор.

Для повышения эффективности процесса перед электросепарацией используют: регулирование влажности материала. Оптимальная влажность, при которой различие в электропроводности разделяемых минералов достигает максимальных значений, имеет довольно узкие пределы.

Температура подогрева зависит от свойств обогащаемого материала; обработки материала перед электросепарацией различными реагентами. Так, при обработке концентрата отсадки россыпного месторождения «Бакванга» (Конго, Киншас) крупностью 6,68—2,84



мм лучшее разделение алмазов и пустой породы достигается при использовании растворов, содержащих 0,5 % NaCl; предварительную обработку материала в мельнице, работающей на истирающем режиме, улучшающем процесс электросепарации.

**3.** При фотометрической сепарации используется высокая отражательная и рассеивающая способность алмазов, резко отличающая их от сопутствующих минералов. При сепарации на алмазосодержащий материал направляется пучок света, или луч лазера, который, отражаясь, попадает на фотоэлемент, представляющий собой часть электрической цепи. В цепи возбуждается ток и срабатывает автоматическое устройство, позволяющее отделить алмазы с некоторым количеством зерен пустой породы от материала, не содержащего алмазы.

Фотометрический метод сепарации может быть использован как самостоятельный процесс извлечения в тех случаях, когда содержание темных алмазов невелико.

Цвет и интенсивность рентгенолюминесценции у различных алмазов разные. Цвет изменяется от голубого и желтого до розового. С увеличением размера кристаллов алмаза интенсивность свечения повышается, но встречаются алмазы, не подчиняющиеся этой закономерности. Черные, непрозрачные алмазы (баллас, карбонадо), состоящие из мелких, беспорядочно ориентированных кристаллов, не люминесцируют.

Наряду с алмазами люминесцируют и некоторые сопутствующие минералы (циркон, шеелит, разновидности кальцита и др.). В случае большого количества других люминесцирующих минералов этот метод извлечения алмазов становится непригодным.

**4.** Для извлечения мелких алмазов в настоящее время начинают применять флотацию: пенную сепарацию и обычную пенную флотацию. Процесс флотации основан на том, что чистые алмазы гидрофобны и при размере до 1,65 мм хорошо флотируются. Иногда для повышения активности алмазов и депрессии минералов пустой породы используют хлористый натрий и жидкое стекло.

В Республике Гане в промышленном масштабе применяется процесс пленочной флотации алмазов крупностью до 1 мм.

#### ***Вопросы для повторения:***

- 1)** Изложите сущность жирового процесса при обогащении алмазных руд?
- 2)** На чем основана электрическая сепарация при извлечении алмазов?
- 3)** На чем основана фотометрическая сепарация алмазов?
- 4)** На чем основан процесс флотации алмазов?

## Лекция 5

### Технологические схемы извлечения алмазов

#### *План:*

1. Технологические схемы обогащения алмазосодержащих руд
2. Практика действующих обогатительных фабрик

**Цель занятий:** Ознакомить магистров с технологическими схемами извлечения алмазов.

1. Технологические схемы обогащения алмазосодержащих руд и песков включают четыре этапа. Дезинтеграцию или дробление и измельчение исходного сырья, первичное обогащение с целью получения грубого концентрата с максимальным извлечением в него всех ценных компонентов, доводку первичных грубых концентратов и получение природных кристаллов алмаза очистку и классификацию кристаллов алмаза по крупности, цвету и т.д.

Различия в схемах извлечения алмазов из песков россыпных месторождений и кимберлитов имеются главным образом в начальных стадиях процесса: при обогащении песков для раскрытия минералов применяют дезинтеграцию и промывку, а при обработке плотных кимберлитов — дробление и измельчение. Для песков россыпных месторождений, в которых алмазы находятся в свободном состоянии, первичное обогащение может быть достигнуто за счет удаления в отвал значительной части материала в виде крупной гальки и тонких шламов с помощью простейшего метода грохочения.

Для кимберлитов же требуются более сложные процессы. Пески с небольшим содержанием глины направляют непосредственно на грохочение. Глинистые пески подвергают промывке, при которой происходит отделение песчано-галечного материала от глины и одновременно выделяется крупная галька. Верхний предел крупности при переработке песков россыпных месторождений определяется необходимостью свободного прохождения через сито самых крупных алмазов. Максимальная крупность обогащаемых песков обычно не превышает 25 мм. Нижний предел крупности обусловлен экономическими факторами. Для извлечения мелких алмазов необходима сложная схема с использованием специальных процессов и дополнительной аппаратуры. Большинство зарубежных фабрик обычно ограничиваются мини-

мальным размером извлекаемых алмазов в 1 мм, однако на некоторых предприятиях этот размер меньше, например на руднике «Премьер» он составляет 0,59 карата.

Продуктивный класс поступает на дальнейшее обогащение, непродуктивные классы — крупную гальку и шламы — направляют в отвал.

В схемах переработки кимберлитов, в отличие от песков россыпных месторождений, раскрытие достигается дроблением и измельчением или самоизмельчением в несколько стадий обычно с небольшими степенями измельчения.

Комбинация методов обогащения и их последовательность в технологической схеме зависят от характера перерабатываемого алмазсодержащего сырья.

Для получения высоких степеней обогащения, достигающих 20 000 000 и более при условии сохранения целостности кристаллов алмаза, его осуществляют стадийно. В каждой стадии материал, содержащий алмазы, отделяется от пустой породы, которая удаляется в отвал, а обогащенная фракция поступает на следующую стадию обработки.

По сравнению с отсадкой и обогащением на винтовых сепараторах, жировой процесс обеспечивает исключительно высокую степень обогащения. Так, на фабрике рудника «Ягерс-фонтейн» обогащение кимберлита по сравнительно простой схеме, включающей три стадии обогащения (концентрацию в чашах, жировой процесс и ручную сортировку для выборки алмазов) обеспечивало высокую степень обогащения — 60 000 000.

Перед обогащением на жировых столах в схемы включают операции классификации по крупности. Каждый класс обрабатывается отдельно. При извлечении упорных алмазов в схемах предусматривают операцию кондиционирования перед жировым процессом.

Включение в схему процесса обогащения в тяжелых суспензиях позволяет более выгодно с экономической точки зрения перерабатывать пески бедных по содержанию алмазов месторождений, эксплуатация которых до этого считалась нерентабельной, а использование для обогащения в тяжелых суспензиях гидроциклонов — дешево и эффективно извлекать мелкие алмазы. Комбинация процессов обогащения в тяжелых суспензиях и на усовершенствованных жировых столах позволяет, в свою очередь, снизить себестоимость переработки и обеспечить эффективный контроль процесса.

В зависимости от состава сырья процесс обогащения в тяжелых суспензиях может осуществляться в две стадии. Во второй стадии концентрат перечищают в сепараторах меньших размеров с применением суспензии большей плотности. При этом алмазы

могут выделяться в тяжелую или легкую фракцию в зависимости от относительного содержания в первичном концентрате минералов плотностью больше или меньше  $3,5 \text{ г/см}^3$ .

2. Конкурирующим процессом разделения в тяжелых суспензиях является радиометрическая (фотометрическая, рентгенолюминесцентная) сепарация. Она используется также в схемах доводки алмазосодержащих концентратов наряду с процессом обогащения на липких поверхностях и электрической сепарацией, применяемой для материала крупностью до 6 мм. Концентрат перед доводкой предварительно подвергают избирательному измельчению, промывке, сушке и обеспыливанию.

На рис. 5.1 приведена принципиальная схема доводки, включающая жировой процесс, электрическую сепарацию и ручную сортировку.

Схемы отделений промывки и отсадки (я), обогащения в тяжелых суспензиях (б) и доводки концентрата (в) на алмазоизвлекательной фабрике «Премьер» (ЮАР) приведены на рис. 5.2, а на обогатительных фабриках «Якуталмаза» — на рис. 5.3.

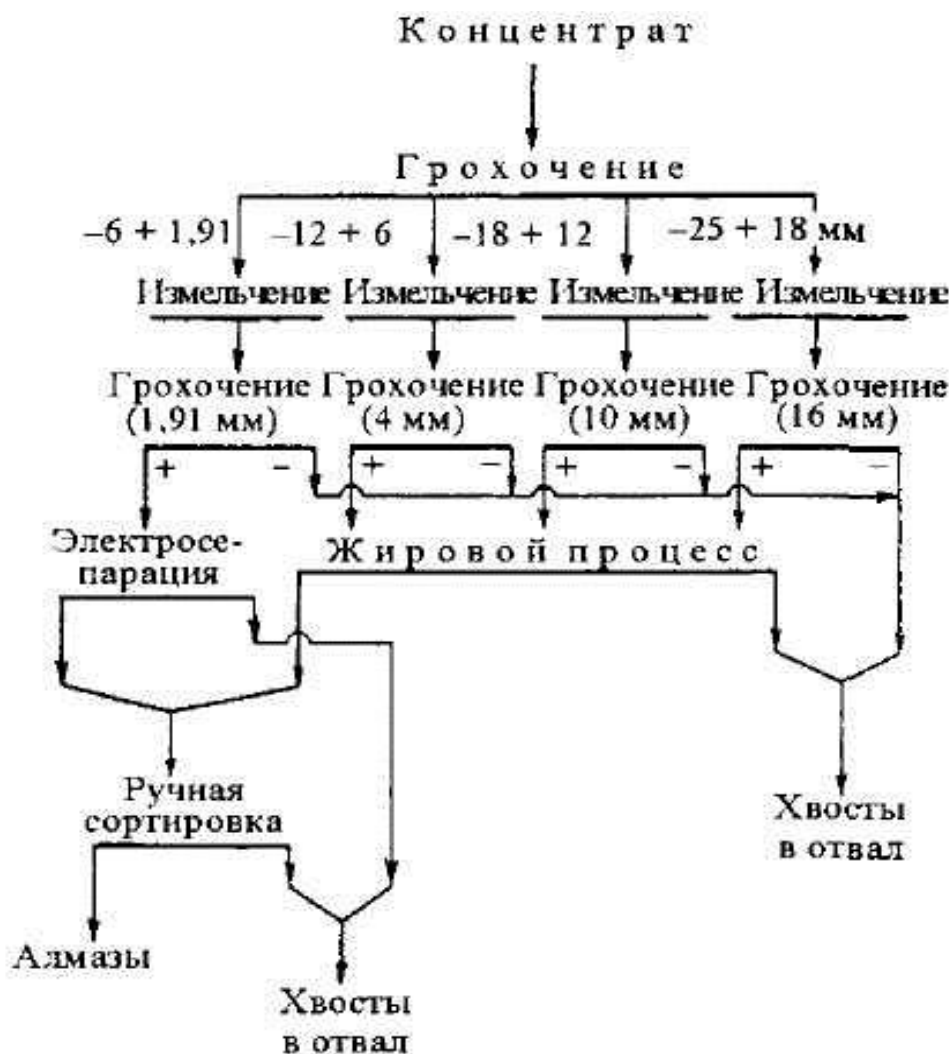


Рис. 5.1 Схема доводки концентрата с применением жирового процесса, электросепарации и ручной сортировки

2. Конкурирующим процессом разделения в тяжелых суспензиях является радиометрическая (фотометрическая, рентгенолюминесцентная) сепарация. Она используется также в схемах доводки алмазсодержащих концентратов наряду с процессом обогащения на липких поверхностях и электрической сепарацией, применяемой для материала крупностью до 6 мм. Концентрат перед доводкой предварительно подвергают избирательному измельчению, промывке, сушке и обеспыливанию.

Схемы отделений промывки и отсадки (я), обогащения в тяжелых суспензиях (б) и доводки концентрата (в) на алмазоизвлекающей фабрике «Премьер» (ЮАР) приведены на рис. 5.2, а на обогатительных фабриках «Якуталмаза» на рис.5.3

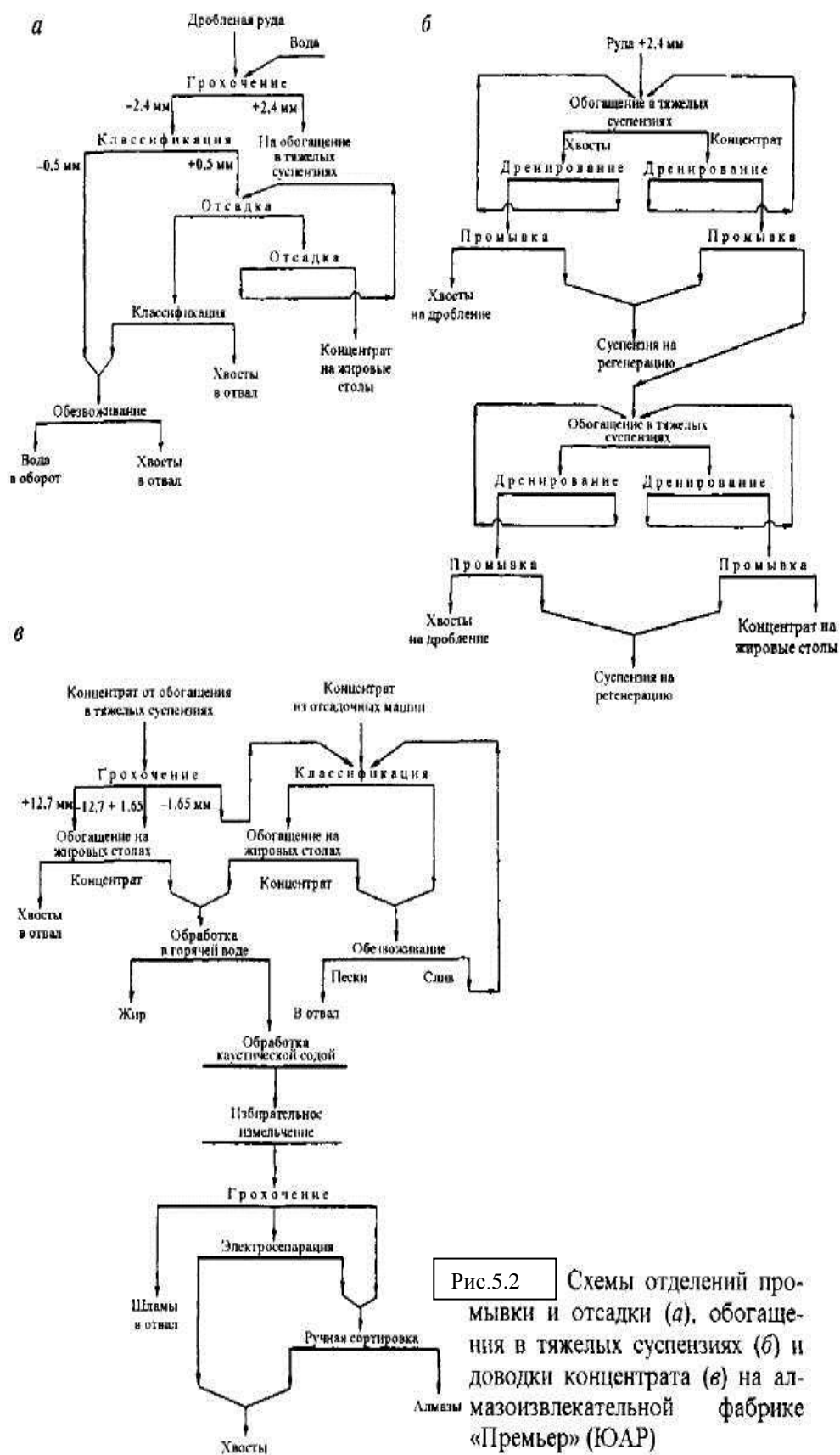


Рис.5.2 Схемы отделений промывки и отсадки (а), обогащения в тяжелых суспензиях (б) и доводки концентрата (в) на алмазоизвлекающей фабрике «Премьер» (ЮАР)



## Лекция 6

### Значение асбеста в народном хозяйстве

#### *План:*

- 1) Свойства асбеста.
- 2) Типы асбестовых руд.
- 3) Применение асбеста и технические требования к нему.

**Цель занятий:** Дать общие понятия о значении асбеста в народном хозяйстве

1. Асбестом называется минералы волокнистой текстуры, относящиеся к группе серпентина (змеевик –  $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ) или амфибола. Название «змеевик» дано по цвету, напоминающему цвету змеиной кожи) и амфибола (плотные или сланцеватые породы, состоящие в основном из роговой обманки и полевого шпата, в них могут присутствовать кварц, эпидот, гранат и др. минералы). Основное свойство, определяющее промышленную ценность этих минералов, - это их способность расщепляться на гибкие тончайшие и прочные волокна, которые можно прядь или использовать в специальных композициях в виде армирующего каркаса. Помимо этого, асбестовое волокно обладает низкой теплопроводностью, а также термической и химической стойкостью.

Добыча и обогащение асбеста представляют собой крупную, полностью механизированную отрасль горного дела.

Единственным представителем группы волокнистого серпентина является хризотил. Хризотил-асбест имеет наибольшее промышленное значение и на его долю приходится около 95% мировой добычи асбеста. Химический состав хризотил-асбест близок к  $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$  (хризотил-асбест -  $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ). В виде примесей в нем присутствует магнезит, хромит, магнетит и другие минералы. В переводе с греческого «хризотил» - золотое волокно, «асбесту-с» - не горячий. Хризотил-асбест обычно встречается в серпентинитах (змеевиках) в виде тонких поперечно волокнистых прожилков. Цвет светло-зеленый, иногда золотистый. Блеск шелковистый. Твердость 2-3. Плотность 2,2. Длина волокон от долей миллиметра до 10-16 см. Волокна мягкие, гибкие, в распушенном виде белого цвета). В виде примесей в нем присутствуют магнезит, хромит, магнетит и другие минералы.



Группа амфиболовых асбестов представлена антофиллитом, амозитом, крокидолитом и тремолитом. Наиболее ценные из них антофиллит-асбест и крокидолит-асбеста.

Недеформированное волокно асбеста отличается высокой прочностью на разрыв. Для хризотил-асбеста сопротивление разрыву равно  $317 \text{ кг/мм}^2$  (для стали оно равно  $40-70 \text{ кг/мм}^2$ ), для крокидолит-асбеста оно составляет  $330 \text{ кг/мм}^2$ .

**2.** Асбест обычно образует жилы во вмещающих породах. В зависимости от расположения волокна относительно, границ жил различают: поперечно-волокнистый асбест, волокна которого расположены поперек жилы под прямым углом к ее стенкам; продольно - волокнистый асбест с волокнами вдоль жилы; путано волокнистый асбест с беспорядочным распределением волокон.

Промышленное значение имеет только поперечно-волокнистый хризотил-асбест. В результате горных работ на асбестообогатительную фабрику поступают следующие сорта руд, представленные в таблице 1.

В виду близости химического состава хризотил-асбеста и вмещающих пород химический анализ не может быть использован для определения содержания волокна в руде и товарной продукции. Для этой цели выделяют волокно и после некоторой чистки взвешивают его.

**Таблица 6.1 Примерный сортамент руд хризотил-асбеста**

Сорт руды	Получаемая продукция	Длина волокна, мм	Прочие- условия
<b>Рядовые руды</b>			
Необогащенная	Средние и низкие сорта полужесткой и мягкой текстуры	Должно быть волокно, остающееся на сите с отверстиями 4,8 мм	Влажность не более 6%
Просевная	Высшие сорта полужесткой текстуры	Остаток на сите с отверстиями 4,8 мм более 5%	Влажность не более 5%
<b>Высокосортные руды</b>			
Отборная	Высшие сорта жесткой текстуры	Не меньше 4% волокна более 12,7%	Распущенного Волокна, не более 3%

Отбойная	Высшие и средние сорта жесткой текстуры	Не менее 10% волокна длиннее 4,8 мм	
----------	--	---	--

Так как для установления технической принадлежности и ценности асбестовой руды должна быть тщательно изучена, помимо прочности волокон и способности их расщепляться, так же длина асбестовых волокон, то последняя подвергается специальному определению.

Длину волокна кускового асбеста можно легко определить непосредственным измерением. Последние невозможно для асбеста расщепленного или распущенного и тем более определения длины волокна.

В большинстве случаев прибегают к ситовому анализу.

**3. Асбест** применяется в качестве основного компонента в многочисленных и различных изделиях и минералах.

Из длинноволокнистого асбеста изготавливаются текстильные материалы и изделия огнезащитной ткани и костюмы, тормозные ленты и тканые диски сцепления с весьма высоким коэффициентом трения, а также прокладки. Эти изделия имеют большое значение для автомобильной промышленности.

Следующей весьма важной областью применения асбеста является производство асбестоцементных изделий. Из них в наибольшем количестве производятся асбестоцементные кровельные плиты и волокнистые листы, превосходящие по качеству и долговечности другие кровельные материалы, а так же асбестоцементные водопроводные, канализационные, газовые трубы. Кроме того, асбест применяется для производства асбестового картона и бумаги, которые широко используются в строительстве и в промышленности в качестве огнеупорных, огнезащитных обшивок, хорошо тепло-, звука-, и электроизоляционных материалов. Пропитанная битумами асбестовая бумага применяется для гидроизоляции подземных сооружений (туннелей метро и т.д.).

Большое значение для химической промышленности имеют фильтровальный картон и бумага из кислотостойкого асбеста. Важной областью применения асбеста является производство материалов, используемых для защиты от потерь тепла горячих поверхностей (котлов, печей, паропроводов и т.д.).

#### ***Вопросы для повторения:***

- 1) Какими свойствами обладает асбест?
- 2) Какова формула хризотил-асбеста?
- 3) Что такое недеформированное волокно?
- 4) Укажите краткую характеристику асбестовых руд, поступающих на

обоганительную фабрику?

5) В каких областях применяется хризотил-асбест?

6) Значение асбеста в различных областях промышленности.

## **Лекция 7**

### **Руды хризотил асбеста и их характеристика**

#### ***План:***

1) Методы обогащения асбеста.

2) Схема обогащения руд хризотил-асбеста.

***Цель занятий:*** Дать общие понятия о рудах хризотил асбеста и их характеристике.

1. Обогащение асбестовых руд практически сводится к разделению асбестового волокна и серпентинита, который в основном и является вмещающей породой. Это разделение затрудняется, во первых, близостью удельных весов асбеста и серпентинита и, во вторых, стремлением получить как можно больше длинноволокнистого асбеста.

Ценность асбестового волокна резко возрастает с увеличением его длины. Длинноволокнистый асбест в сотню раз дороже коротковолокнистого. Поэтому методы горных работ и методы обогащения подчинены задаче сохранения природной длины волокна и сведения к минимуму его потерь.

Близость свойств асбеста и породы ограничивает число методов, которые могут быть применены для обогащения асбестовых руд. В промышленности до сих пор использовались только два различия свойств волокна и породы, вытекающие из особенностей их строения.

Во-первых, это небольшое различие коэффициента трения при движении по наклонной плоскости. Частицы пустой породы, катящиеся по наклонной плоскости, испытывают меньшее сопротивление, чем скользящие при этом агрегаты волокон. Коэффициент трения асбестового волокна колеблется в пределах от 0,7 до 0,9, а серпентинита – от 0,3 до 0,5. Для мелких частиц разница в сопротивлении трению меньше, чем для крупных; при движении дробленой руды под действием силы тяжести разницу в трении практически трудно использовать для частиц мельче 1 мм.

Во-вторых, это гораздо большее сопротивление движению в воздухе и в воде, оказываемое волокном по сравнению с частицей вмещающей породы той же массы и плотности. Это свойства, связанное с формой частиц, приводит к тому, что волокно падает медленнее, чем порода. Если же руду, содержащую распушенное волокно, подвергнуть действию потока, направ-

ленного вверх, этот поток гораздо легче начинает увлекать волокно. К этому следует добавить, что объемный вес комков, которые образуются от свойлачивания волокон, много меньше единицы, а объемный вес породы – около  $2,7 \text{ т/м}^3$ .

Указанные особенности асбестовых руд дают возможность использовать для их обогащения гравитационные процессы – воздушную классификацию, а также воздушную и водную отсадку и др.

Таким образом, асбестовые руды обогащают пневматическим методом с помощью отсасывания. Этот метод основан на различии в удельной поверхности (объемного веса) асбестовых волокон и породы, благодаря чему волокна асбеста увлекаются потоком воздуха и выделяются из общей массы руды.

Промышленное обогащение руд хризотил – асбеста основывается, главным образом, на использовании различия объемного веса распушенного асбеста и пустой породы.

Кратко изложим основные требования, которые предъявляются промышленностью к схемам и методу обогащения асбестовых руд.

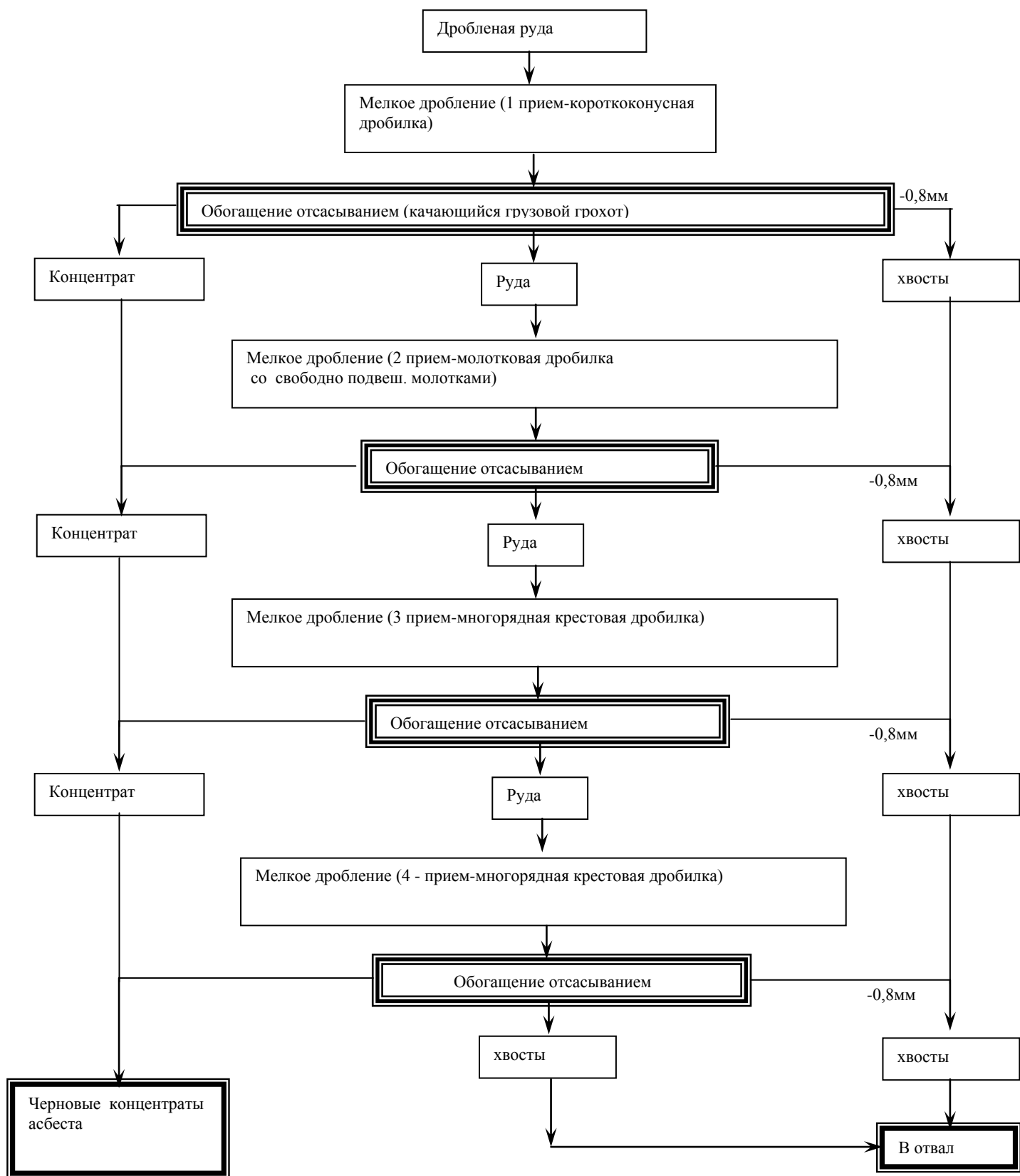
Первое требование – сохранение природных физико-механических свойств асбеста. Метод и схема обогащения оцениваются в зависимости от возможности сохранить природную длину асбестового волокна, его природную прочность.

Второе требование к схемам обогащения асбеста заключается в возможно более полном извлечении волокна из руды. Точное определение показателей извлечения асбеста встречает затруднения, так как современные методы контроля и анализа асбестового волокна основаны на еще недостаточном ситовом анализе.

Третьим требованием к схеме обогащения асбеста является обеспечение полного удаления гали и возможно более совершенное обеспыливание асбестового волокна.

Четвертое, последнее требование к схемам обогащения асбеста заключается в возможно большей однородности сортового асбеста по длине волокна.

**2.** Современная схема обогащения рядовых асбестовых руд сложна не по своей физической основе, а по аппаратному оформлению.



**Рис. 7. 2 Типичная схема мелкого дробления и первичных операций обогащения руды хризотил - асбеста**

Стремление сохранить текстуру волокна и добиться максимального выхода жестких и полужестких сортов приводит к тому, что приходится отдельно обрабатывать волокно, вскрытое в отдельных приемах дробления. Его не следует смешивать в одну массу, так как при этом сортовой асбест получается пониженного качества. Раздельная же обработка волокна усложняет схемы.

Общий ход обогащения асбеста можно разделить на следующие этапы:

- крупное и среднее дробление асбестовых руд,
- сушка дробленной руды,
- мелкое дробление руды и вскрытие волокна,
- обогащение дробленной руды с извлечением асбестового волокна в первичные концентраты.
- очистка концентратов (удаление из них гали и пыли) и их классификация (сортировка по длине волокна),
- очистка транспортирующего асбест воздуха от мелкого волокна и пыли и аспирация производственного оборудования.

Перед обогащением руду сушат для снижения содержания в ней влаги до 1,5-2%. С ростом влажности руды падает производительность грохотов. Распределение влаги в различных по крупности классах руды неравномерно до 5-6% (+25мм содержание влаги меньше). Температура сушки не должно превышать 400<sup>0</sup> во избежание необратимых изменений волокна. Обработка неостывшей руды нецелесообразно, так как горячие волокно менее прочно, а конденсирующая при этом влага, адсорбируясь на мелких частицах, способствует загромождению сетки и воздухопроводов. Для сушки применяют вращающиеся прямоточные и противоточные барабанные сушилки.

### ***Вопросы:***

- 1) Охарактеризуйте поэтапный общий ход обогащения асбеста.
- 2) Перечислите требования к методу обогащения асбеста?
- 3) С какой целью проводится сушка асбеста перед обогащением руды?

## Лекция 8

### Технология получения черновых асбестовых концентратов

#### *План:*

- 1) Схемы и режимы обогащения асбестовых руд.
- 2) Обогащение рядовых руд хризотил-асбеста.

**Цель занятий:** Дать общие понятия о технологии получения черновых асбестовых концентратов.

1. Обогащение асбестовых руд состоит из следующих основных процессов: дробление руды, отделение свободного волокна от породы, очистка концентратов и разделение волокна на сорта.

Для сохранения естественной длины волокон высокосортного асбеста и максимального их извлечения широко применяется стадийное дробление с извлечением волокон асбеста по мере их освобождения от связи с включающими породами. В процессе дробления волокна асбеста распугиваются и частично разрушаются. Степень разрушения волокна асбеста в значительной степени зависит от типа применяемых дробильных машин. Установлено, что в дробилках, действующих раздавливанием, разрушение волокон значительно меньше, чем в ударно-действующих дробилках.

Для обогащения асбестовых руд применяют обогащение по трению, воздушную сепарацию и мокрые процессы.

Первый метод основан на разнице в силах трения, возникающих у волокон асбеста и частиц породы при их движении по наклонной плоскости. Для обогащения этим методом руду дробят и подсушивают в сушилках, после чего ее классифицируют на барабанных грохотах на несколько классов с отделением пыли и мелочи. Каждый класс поступает на наклонные плоскости, установленные под углом 40—45°. Материал, поступая на наклонную плоскость, под влиянием силы тяжести движется вниз. Благодаря большому трению, возникающему между волокнами и поверхностью, асбест перемещается с небольшой скоростью и в конце наклонной плоскости падает почти вертикально вниз в отличие от породы, которая перемещается с большой скоростью и, дойдя до конца наклонной плоскости, падает на значительном расстоянии от нее. В результате получают два продукта — концентрат, обогащенный асбестом, и хвосты, содержащие некоторое количество не освобожденного асбеста. Этот метод применяют в настоящее

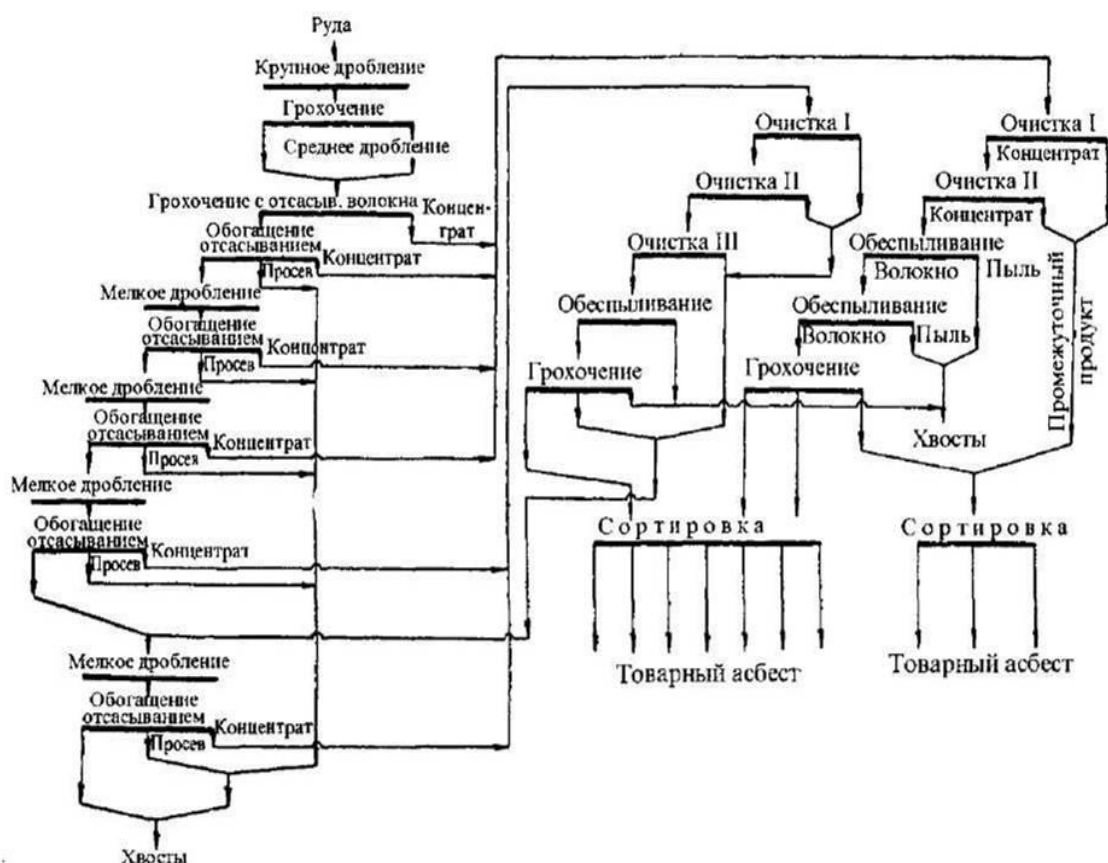
время в схемах обогащения руд длинноволокнистого асбеста обычно в комбинации с пневматическим обогащением

Пневматическое обогащение (отсасывание) является наиболее распространенным методом обогащения асбестовых руд. Благодаря большой удельной поверхности волокон асбеста, по сравнению с удельной поверхностью минерала породы, они увлекаются потоком воздуха и отделяются от последних. При этом полнота разделения в значительной степени зависит от влажности руды и количества мелких частиц породы.

**2.** При обогащении руд механизированной добычи руду дробят до 25 мм в две-три стадии с предварительным грохочением. Извлечение свободного волокна обычно не производится ввиду незначительного его освобождения. Перед последующим мелким дроблением руду сушат в барабанных или шахтных сушилках для снижения в ней влаги до 1,5—2 %.

Температура сушки не должна быть выше 400. °С во избежание снижения прочности волокна асбеста. Руду после сушки необходимо выдерживать несколько суток на складе для ее остывания. Обработка неостывшей руды может привести к разрушению волокна, так как горячее волокно менее прочно. Мелкое дробление осуществляется в четыре-пять стадий. На первых стадиях мелкого дробления применяют валковые, конусные и молотковые дробилки. На последних стадиях чаще всего используют специальную молотковую дробилку.





**Рис. 8.1** Схема обогащения рядовых руд хризотил – асбеста

После каждой стадии дробления осуществляется извлечение освобожденного волокна асбеста. Для этого руда поступает на качающийся грохот, где освобожденные волокна располагаются в верхнем слое над рудой. У разгрузочного конца грохота, перпендикулярно движению руды, устанавливается сопло с узкой щелью, соединенное с циклоном, эксгаустером и пылевой камерой. Благодаря вакууму, создаваемому эксгаустером, поток наружного воздуха всасывается соплом, увлекая за собой свободные волокна асбеста, которые затем осаждаются в циклоне. Воздух из циклона, пройдя эксгаустер, поступает в пылевую камеру, где из него оседают короткие волокна асбеста и пыль.

Скорость воздуха в сопле, необходимая для отсасывания волокна, колеблется в зависимости от длины и текстуры асбеста от 12 до 20 м/с. Чем жестче и длиннее волокно, тем больше должна быть скорость потока воздуха.

Получаемые первичные концентраты содержат 25—40 % волокна. Первые три стадии дают основное количество волокна средней длины. Концентраты, полученные на последних стадиях отсасывания, содержат главным образом короткое волокно. Все концентраты подвергают очистке от частиц породы и пыли.

Очистка первичных концентратов от пыли достигается грохочением. Для длинно- и средневолоконистых продуктов хорошая очистка от пыли достигается на барабанных грохотах специальной конструкции. Коротковолокнистые продукты хорошо обеспыливаются на вибрационных грохотах. Очищенное волокно разделяется на сорта по крупности на барабанных грохотах.

Обогащение высокосортных руд ручной добычи принципиально не отличается от обогащения руд механизированной добычи, за исключением сорта крьод, обогащение которого заключается в ручной отбойке от кускового асбеста породы, проверке длины волокна и отсутствии просечек.

При обогащении высокосортных асбестовых руд применяют комбинированные схемы, в которых сочетаются методы обогащения отсасыванием и по трению. При этом возможны две принципиальные схемы. По одной из них руда подвергается трем-четырем стадиям дробления, классификации и обогащению отдельных классов на наклонных плоскостях. После этого проводятся еще две-три стадии дробления и обогащение руды отсасыванием.

По второй схеме получение первичных концентратов после всех стадий дробления осуществляется отсасыванием, а очистку концентрата первых стадий обогащения после классификации проводят на наклонных плоскостях.

На рис. 4.1. приведена схема обогащения высокосортных руд хризотил-асбеста. Выход хвостов при обогащении асбестовых руд составляет около 95 %. Основная масса их представлена серпентинитами различной крупности. Классы крупнее 3 мм используются в качестве балласта для железных дорог. Более мелкий материал используется как посыпочный материал при производстве рубероида и толя. Серпентинитовые хвосты могут быть использованы также как сырье для производства огнеупоров и в молотом виде для удобрения почвы.

Сортовой асбест по текстуре (по степени распушенности) разделяют на четыре группы; по длине волокна — на восемь сортов, каждый из которых включает несколько марок

#### ***Вопросы для повторения:***

- 1) Какие компоненты входят наряду, с волокном, в состав первичного концентрата асбеста?
- 2) В чем заключается задача очистки первичного асбестового концентрата?
- 3) Чем отличается обогащение высокосортных асбестовых руд от обогащения рядовых руд?
- 4) Какие отходы обогащения асбеста находят применение в промышленности?
- 5) Объясните типичную схему обогащения рядовых руд хризотил-асбеста.

## Лекция 9

### Графит, его свойства и классификация

#### *План:*

- 1) Основные свойства графита.
- 2) Классификация графитовых руд.
- 3) Применение графита и технические требования к нему.

**Цель занятий:** Дать общие понятия о графите его свойствах и классификации.

**1.** Графит представляет собой одну из кристаллических форм углерода, отличающуюся слоистой кристаллической решеткой.

Графит обладает высокой электропроводностью и теплопроводностью, которые близки по величине к аналогичным свойствам металлов. Очень важна так же способность графита давать, отчетливую темную черту на бумаге. Некоторые значения имеет также его высокая термическая устойчивость: температура плавления – 3580 – 3630 °. Графит химически устойчив и крепкие кислоты его не растворяют; соединяется с кислородом воздуха значительно медленнее и при более высокой температуре, чем уголь.

Очень важны для промышленного использования графита его жирность и пластичность. Первое связано с весьма малым коэффициентом трения и тем заметнее, чем он меньше. Чем крупнее кристаллики (чешуйки) графита, тем жирнее графит и тем легче он прилипает к поверхности металла и других материалов, как бы смазывая их.

Классификация графита по размерам кристаллов и характеру их строения позволяет их выделить отдельные разновидности, обладающие общими техническими свойствами и установить также связь графита с близкими по свойствам углями.

Промышленно ценные графиты делятся на следующие группы:

1. Явнокристаллические графиты:
  - а) чешуйчатые,
  - б) плотно кристаллические
2. Скрытокристаллические (плотные)
3. Графитоиды (графитистые антрациты),
4. Угли.

2. Графитовые руды в зависимости от структуры содержащегося в них графита разделяются на три типа: руды чешуйчатого, плотно кристаллического и скрытокристаллического графитов.

Наиболее ценными являются руды чешуйчатого графита, которые в связи с этим рассматриваются как промышленные даже при невысоком содержании графита (5-6 %), а для месторождений с большими запасами ещё меньше.

Плотнокристаллические графитовые руды характеризуются не редко более высоким содержанием графита, достигающим до 60-70 % и больше.

Руды скрытокристаллического графита представляют собою метаморфизованные угли, которые образуют ряд переходных форм от слабо изменённого антрацита до типичного скрытокристаллического графита. Иногда в одном и том же месторождении встречаются одновременно графит и антрацит. Месторождения руд этого типа характеризуются большими запасами. Содержание графита высокое- 70-80% и больше. Руды с меньшим содержанием скрытокристаллического графита разрабатываются редко.

В промышленности используется также искусственный графит, специально приготовляемый из угля нагреванием в электропечах до 2200-2500<sup>0</sup>, и доменный, являющийся одним из продуктов доменного процесса. Качество графита, полученного в результате термической обработки угля, зависит от сорта угля и условий нагревания. Обычно он очень чист и отличается высокими качествами.

3. Графит относится к материалам, используемым в многочисленных и разнообразных областях народного хозяйства. Термическая и химическая стойкость, а также высокая теплопроводность графита позволяют использовать его в качестве огнеупорного материала. Малые коэффициенты трения дают возможность применить его как смазочный материал, а высокая электропроводность и пластичность обуславливают использование графита в электротехнике.

Ниже мы кратко перечислим некоторые из важнейших областей применения графита - литейное дело. Графит входит в состав противопопригарной краски для покрытия поверхности литейных форм.

Он применяется также для подмазки литейных форм, заполнения щелей, исправления дефектов и как составная часть специальных лаков и красок для покрытия постоянных литейных форм.

#### ***-графит - керамическое производство***

Наибольшее значение имеет производство графита – керамических тиглей для плавки цветных металлов и приготовления их сплавов. В данном случае большую роль играют огнеупорность графита, высокая его теплопроводность и малая окисляемость при нагреве. В связи с

этим для производства тиглей, применяется только крупночешуйчатый графит (+0,2 мм) с малым количеством примесей, способных понизить его огнеупорность.

#### ***-производство электромеханических изделий***

Графит используется для изготовления деталей гальванических, элементов и щелочных аккумуляторов. Другой важной областью применения графита в электротехнике являются элементы и электродов.

Важной областью применения графита является производство скользящих контактов (щеток) для электромашин, электроаппаратов и приборов.

#### ***-производство карандашей и красок***

Графит входит в состав массы карандашного стержня как обычного на керамической связке, так и чернильного на клеевой связке.

Для той и другой цели пригодны наиболее жирные сорта графита с малым количеством примесей и весьма тонко измельченного. Вредными примесями являются соединения железа, способные при обжиге образовывать карбиды железа (царапающие карандаши).

Тонко измельченный графит входит в качестве пигмента в состав красок.

#### ***-Производство смазочных материалов***

Из графита изготавливаются смазочные мази, они применяются для смазки машин, работающих в тяжелых условиях, и для смазки форм при волочении проволоки и изготовлении цельно - тянутых изделий. Графит входит также в состав работающих без смазки, металла - графитовых втулок, вкладышей, подшипников и других антифрикционных изделий.

Основным требованием к графиту является его чистота и зернистый состав. Тигельный графит должен состоять из возможно более крупных чешуек, и в нем нормируется допустимое содержание мелочи. Все остальные сорта графита применяются в тонко измельченном виде в них, нормируется допустимое содержание крупных частиц.

Чистота графита, как и углей, характеризуется количеством остатка после его сжигания, так называемой зольностью. Для пересчета зольности на содержание углерода необходимо определить ещё содержание и влаги.

Содержание углерода в графитовом продукте равно:

$$\alpha = 100 - (A + C),$$

где: А-зольность, %, С-сумма летучих веществ и влаги, %

#### ***Вопросы для повторения:***

- 1) Каковы особенности строения графита?
- 2) Назовите основные физические и химические свойства графита?
- 3) На какие группы делятся промышленные графиты?

- 4) Как изготавливается искусственный графит и каково его качество?
- 5) Где применяется графит?
- 6) Каковы технические требования, предъявляемые к графиту?
- 7) Как рассчитать содержание углерода в графите?
- 8) Что такое зольность графита?

## **Лекция 10**

### **Способы обогащения графитовых руд**

#### ***План:***

- 1) Технологическая типизация графитовых руд
- 2) Основы обогащения графитовых руд

***Цель занятий:*** Дать общие понятия о способах обогащения графитовых руд.

**1.** Современные требования различных отраслей промышленности к графитовому продукту предусматривают нормирование (допуск) ряда качественных и структурных показателей, основными из которых являются содержание золы и других вредных и балластных примесей, крупность зерен графита и его кристаллическое строение.

Обычно графитовые руды содержат повышенные количества балластных примесей и, следовательно, нуждаются в обогащении; без сложного предварительного обогащения могут использоваться руды, в которых содержание графита и примесей соответствует требованиям кондиций, как, например, руды Ногинского месторождения (Красноярский край).

В промышленности без обогащения используются явнокристаллические и скрытокристаллические графиты с содержанием углерода около 70% и выше. Руды явнокристаллического графита, поддающиеся обогащению, могут использоваться при содержании в них 3-5% графита, а для крупных месторождений и 1-2%.

Руды, содержащие скрытокристаллический графит, относятся к проблемным: при флотации таких руд более 50% графита могут составлять потери с хвостами, а доводка пенную

продукцию, а до требуемого качества сопряжена с определенными трудностями. Поэтому хотя и существуют примеры использования подобных руд с содержанием графита 25-60%, в промышленной практике, в основном, находят применение руды с высоким содержанием графитного углерода (70-80%), которые не требуют предварительного обогащения.

Способы и задачи первичной переработки графитовых руд различны и определяются многими факторами. В первую очередь технологические свойства графитовых руд зависят от величины, формы и кристаллического строения выделений графита. По этим признакам различные по составу и генезису руды можно объединить в три технологических типа (табл.6.1)

- руды, содержащие явнокристаллические и (чешуйчатый и плотно кристаллический) графит;
- руды, содержащие явно и скрытокристаллический графит;
- руды, содержащие скрытокристаллический графит;

Первый (явнокристаллический) технологический тип руд наиболее благоприятен для обогащения и получения высококачественного графита. Извлечение углерода при обогащении этих руд составляет около 90%. К этому типу относятся руды явнокристаллического чешуйчатого графита месторождений метаморфогенного и магматогенного генезиса, которые связаны с породами протерозойского и верхнепалеозойского возраста - кристаллическими сланцами, гнейсами и кварцитами.

Содержание углерода в рудах колеблется от 1 до 6%. Преобладающий размер чешуек графита - 0,08-1,0 мм. К этому же типу относятся руды с чешуйчатым и плотно - кристаллическим графитом месторождений магматического генезиса, в котором размер чешуек составляет 0.01-0.015 мм. а агрегатов плотно- кристаллического графита - 1,0-2.5 мм. Вмещающие породы представлены гранитами и габбро. (Порфирит – средне – или крупно зернистая плотно кристаллическая порода черного цвета)

**Таб. 10..1 Основные факторы технологической классификации графитовых руд**

Тип руды по основным разностям графита	Содержание и характеристика графита	Вмещающие породы	Обогатимость флотацией
Явнокристаллический	От 1 до 6%, редко до 10-12%. Имеются чисто чешуйчатые и смешанные руды с чешуйчатым и плотнокристаллическим графитом	Кристаллические сланцы, гнейсы, кварциты, граниты и габбро	Высокое извлечение углерода (более 90%) и высокая степень обогащения в основной и первых перерасчетных флотациях
Явнокристаллический и скрытокристаллический	От 0,5 до 12%, редко до 60-90%. Преобладает графит чешуйчатый и плотнокристаллический, в подчиненном количестве – скрытокристаллический.	Нефелиновые сиениты и сланцы	Меняющаяся степень обогащения от средней до незначительной. Возрастают потери углерода.
Скрытокристаллический	От 1 до 90% в виде распыленной и плотной разностей	Кварциты и сланцы кремнисто-слюдистые, глинисто-карбонатные, углесто-глинистые	Большие потери углерода с хвостами (50-90%), незначительная степень обогащения

Второй технологический тип охватывает руды с явно, скрыто кристаллическим графитом. По мере увеличения доли скрытокристаллических графитов обогатимость руд ухудшается, возрастают потери углерода, и снижается степень обогащения при флотации. Руды связаны с магматическими породами сиенитами и гранитами, а также со сланцами различного состава. Графит с преобладающим размером кристаллов 0,008-0,25 мм тесно сростается с нерудными минералами.



В рудах третьего технологического типа графит находится в виде точечных выделений (менее 0,001 мм) или мельчайших агрегатов (0,04-0,3 мм) и скоплений неправильной формы с расплывчатыми очертаниями; в метаморфизованных углях графит образует плотные скопления. При механическом обогащении трудно высвободить топки кристаллы графита, поэтому флотация сопровождается большими потерями графита с хвостами и невысокой степенью концентрации в пенном продукте. Руды скрытокристаллического графита связаны с различными сланцами как древнего докембрийского, так и более молодого девонского и карбонового возраста.

Скрытокристаллические графиты подразделяются на плотные и распыленные. В промышленности используются плотные разновидности.

Трудности, возникающие при флотации руд аморфизованных графитов и обусловленные наличием зольных примесей с содержанием выше 25%, вызывают технологические ограничения в их переработке.

В СНГ технология получения аморфизованных графитов предусматривает двухстадийное дробление, сушку и измельчение

За рубежом они подвергаются обогащению. Использование в качестве измельчительного оборудования вибрационных мельниц с применением модифицирующих добавок позволяет приблизить их по свойствам к малоактивным садам.

Как показывает мировой опыт, наиболее приемлемым методом обогащения графитовых руд является флотационный. Находят применение также и другие методы - ручная рудо разборка, избирательное измельчение, магнитная сепарация, химический, термический, электростатический, электроосмотический и другие.

**2.** Способы и задачи первичной обработки графитовых руд различны и зависят от, структуры содержащегося в рудах графита. Чешуйчатые и кристаллические графиты могут применяться только при высоком содержании полезного компонента, ввиду чего бедные руды необходимо подвергать обогащению.

Основным свойством графита, используемым при обогащении руд, является малая его смачиваемость и, следовательно, высокая флотируемость. Последняя также зависит от дисперсной его структуры. Чешуйчатый графит обладает наибольшей флотируемостью, скрытокристаллический — наименьший.

Графит легко флотируется при использовании углеводородов в качестве собирателя и обычных вспенивателей. Простой состав реагентной смеси обеспечивает удовлетворительную избирательность флотации в отношении силикатов и окислов, к которым относится большинство минералов пустой породы в графитовых рудах.

Интересно отметить, что графитовые руды были первым объектом промышленной флотации. Первое время флотация велась примитивно, быстрым перемешиванием в бочках смоченной керосином руды с водой вручную. Пену сгребали черпаками, сушили и получали концентрат.

В 1906 г. был введен более совершенный метод флотации и кипячение в котлах смоченной керосином и погруженной в воду графитовой руды. Пену сгребали черняками и обрабатывали обычным путем.

В настоящее время обогащение графитовых руд ведется посредством пенно-воздушного флотационного процесса.

Другое свойство, используемое при обогащении графитовых руд, это — трудная измельчаемости графита, также зависящая от его структуры и наиболее ярко проявляющаяся у чешуйчатой графита. При измельчении графитовых руд в тонкой фракции обычно концентрируются минералы пустой породы. Однако показатели обогащения методом избирательного измельчения графитовых руд, особенно чешуйчатых и плотно кристаллических, много ниже, чем при флотации.

Для обогащения графитовых руд, могут быть также использованы химическая устойчивость графита при невысоких температурах и термическая устойчивость, в восстановительной среде. Первая положена в основу химического, а вторая в основу термического обогащения.

Химическое обогащение графита заключается в кислотной обработке руды, причем природа и концентрация кислоты зависят от растворимости загрязняющих графит примесей. Слабые растворы серной и соляной кислот удаляют только углекислые минералы, крепкие растворы с добавкой окислителей (хромпика или азотной кислоты) — пирит, магнетит.

Недостатки химической обработки (вредные для здоровья условия работы, дороговизна, малая эффективность) привели к тому, что этот метод применяют только для повышения качества концентратов механического обогащения.

Термическое обогащение заключается в нагревании измельченного графита в электрической печи до температуры несколько выше  $2200^{\circ}$ , при которой основная масса золообразующих примесей испаряется.

Зольность концентратов термического обогащения 0,1-1%.

Одновременно с обогащением при термической обработке, происходит изменение дисперсной структуры графита в результате укрупнения кристаллов, ввиду чего улучшаются свойства графита (рафинирование). Однако такие же продукты могут быть получены в результате термического рафинирования более дешевого угля, поэтому термическое обогащение графитов применяется редко.

Скрытокристаллитичский графит большей частью применяется в виде продуктов зольностью 10-20% и более, в связи, с чем его руды только иногда обогащаются, в большинстве же случаев лишь измельчаются.

Измельчение скрытокристаллических графитов и связанная с ним классификация по крупности ведутся сухим путем.

Графит большинства месторождений применяется потребителями, предъявляющими различные к нему требования, и поэтому выпускается в виде нескольких сортов, различающихся по зольности и зернистому составу или по одной из этих характеристик. Много сортность продукции значительно влияет на схему первичной обработки графитовых руд.

### ***Вопросы для повторения:***

- 1) Охарактеризуйте три технологических типа по составу и генезису графитовой руды?
- 2) Охарактеризуйте основные факторы технологической классификации графитовых руд?
- 3) Почему необходимо обогащать графитовые руды?
- 4) На каком свойстве графита основано обогащение его флотацией?
- 5) Какие другие методы, кроме флотации, применяют для обогащения графитовых руд и в чем недостатки этих методов?

## **Лекция 11**

### **Технология получения крупночешуйчатого графита**

#### ***План:***

- 1) Флотационное обогащение графитовых руд.
- 2) Типичная схема флотации крупночешуйчатой графитовой руды.

***Цель занятий:*** Дать общие понятия о технологии получения крупночешуйчатого графита.

1. Интересно отметить, что графитовые руды были первым объектом промышленной флотации в СНГ. В 1904 г. была введена в действие первая в СНГ графитовая обогатительная фабрика в Мариуполе на базе руд Старо - Крымского месторождения, содержащих около 14% графита, и Петровского месторождения. В первое время флотация представляла собой примитивный процесс, заключающийся в быстром ручном перемешивании в бочках с водой смоченной керосином руды, снятии пены черпаками и сушке. В 1906 году был введен более совершенный метод флотации кипячение в котлах с водой смоченной керосином графитовой руды с аналогичными последующими стадиями, В 1912 году работали уже две фабрики, и на одной из них с 1923 г. флотация уже велась пузырьками углекислого газа, образующимися в результате взаимодействия вводимых в пульпу мела и серной кислоты.

К 1935 г, в СНГ были построены Завальевский комбинат (Кировоградская обл. Украины), Кыштымский комбинат (Челябинская обл.), Игарская фабрика (Красноярский край). Красноярская фабрика. В 1942 г. был введен графитовый рудник в Бухарской обл. К началу 1980-х годов основная добыча и флотационное обогащение графитовых руд в СНГ были сосредоточены на Украине {Завальевское месторождение) и на Урале (Тайгинское); ведется добыча высококачественных руд скрытокристаллического графита в "Эвенском автономном округе. В 1982 г на территории страны действовали шесть предприятий по добыче и переработке графитовых руд. В настоящее время обогащение графитовых руд ведется посредством пенной флотации.

Флотационное обогащение является наиболее эффективным и распространенным способом механического (физического) извлечения графита из руд. Степень обогащения после основной флотации руды достигает для отдельных типов руд 20-40 .

Хорошо кристаллизованный графит обладает высокой природной (естественной) флотирuemостью и может извлекаться пенный продукт, с применением только одного пенообразователя, однако четкого его отделения от породы при этом не достигается, если уделяется недостаточно внимания такому немаловажному фактору, как обеспечение эффективной степени раскрытия графита на стадии рудо подготовки.

Трудности измельчения графитов в значительной степени определяются их структурами и наиболее ярко проявляются при раскрытии руд чешуйчатых графитов. Как показывает практика, оптимальная крупность измельчения графитовой руды перед флотацией составляет 50-60% класса -0,074 мм; в отдельных случаях она может изменяться в пределах 40-95% класса - 0,074 мм. Увеличение крупности материала ведет к повышению зольности пенного продукта, а переизмельчение - к шлакообразованию и увеличению потерь графита с хвостовым материалом. В связи с этим операции рудо подготовки графитовых руд обычно включают 1-2 стадии дробления и измельчения с направлением измельченной руды на флотацию.

Относительно полное раскрытие графитовой составляющей в руде и снижение крупности осуществляется постепенно, на стадиях доизмельчения.

Дробление обычно проводят в щековых дробилках; для измельчения и доизмельчения применяют стержневые мельницы, работающие в замкнутом цикле с речными классификаторами. Флотация ведется в механических само аэрационных или центробежных машинах. На рис.7.1 представлена типичная технологическая схема флотационного обогащения графитовых руд, которая может изменяться на различных предприятиях в зависимости от свойств перерабатываемой руды и применяемого оборудования.

Обычно процесс флотации включает основную операцию, контрольную и несколько (5-7) перечистных с 3-4-мя промежуточными стадиями доизмельчения получаемых концентратов. Целью многократного доизмельчения является, как уже упоминалось, раскрытие графита, снижение его крупности, а также восстановление флотаактивности графитовой поверхности.

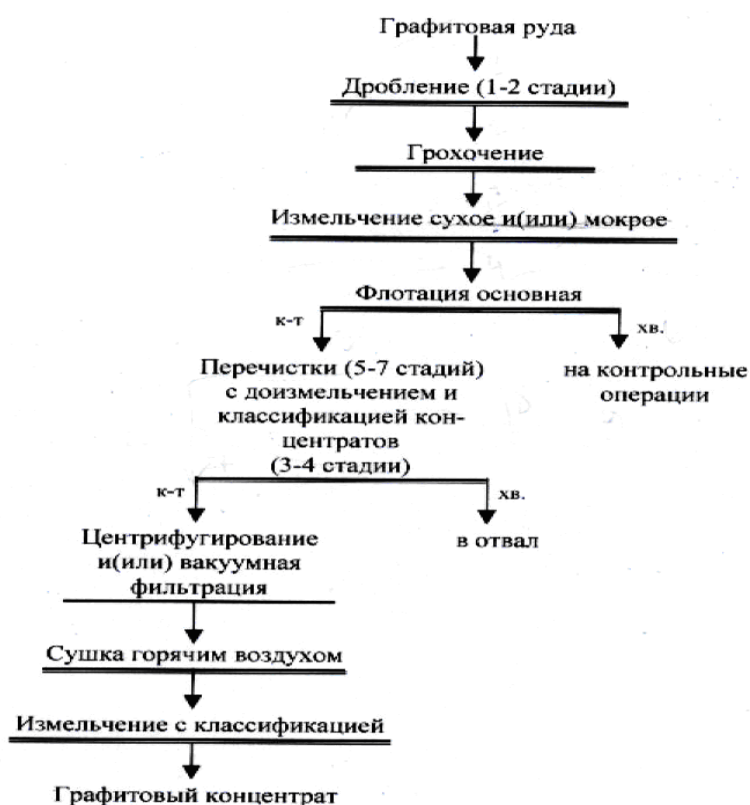


Рис. 11.1 Принципиальная технологическая схема флотационного обогащения графитовых руд

На отдельных промышленных предприятиях (Кыштымский каолина - графитовый завод) в схеме флотационного обогащения графитовой руды насчитывалось до 12-19 перечисток с 6-8-мью стадиями доизмельчения. На других предприятиях (Завальевский комбинат) ограничиваются шестью перечистками и двумя операциями доизмельчения с последующей химической доводкой флотационных концентратов.

В промышленной практике флотации в качестве собирателя графита наиболее широкое применение находят аполярные реагенты керосин и другие углеводороды, например, окисленный керосин. Расход керосина зависит от особенностей руды и колеблется в пределах от 0,5 до 12,5 кг/т руды. Флотацию ведут в щелочной среде (рН 8,8-10).

Ассортимент применяемых при флотации пенообразователей широк и включает сосновое масло, легкие и тяжелые древесно-смоляные масла, фло-тол, смеси спиртов пиранового и диоксанового ряда, Т-80, ОПСБ и др.

В качестве депрессоров пустой породы обычно используется жидкое стекло, регуляторов среды - известь, сода или гидроксид натрия. Для улучшения селекции в некоторых случаях подают алюмосиликат калия и кремнистый натрий, а также кремнефтористый натрий для депрессии слюд.

При флотации руд чешуйчатого графита могут быть получены хорошие показатели и без применения реагентов-депрессоров; последние необходимы, например, при флотации руд со значительными количествами легко флотируемых минералов - кальцита и др. Без депрессии эти минералы вытесняют из пенного продукта часть графита, снижая его извлечение в концентрат и селективность разделения. Подбор номенклатуры реагентов и реагентных режимов требует оптимизации для конкретных руд.

Исходя из требований к конечному графитовому продукту, путем регулирования числа флотационных перемешиваний могут быть получены графитовые концентраты с содержанием зольных примесей от 3 до 14% (масс), причем со снижением крупности графитовых частиц в 2-2,5 раза.

Схемы флотации чешуйчатого и плотно кристаллического графита аналогичны после основной флотации и нескольких стадий перемешиваний с доизмельчением может быть получен графитовый концентрат зольностью 3-5%. Однако флотация плотно кристаллической разновидности идет несколько медленнее, чем чешуйчатой, что в частности, объясняется наличием в рудах плотно кристаллического графита некоторого количества (до 15- 25%), медленно флотирующегося скрыто кристаллического графита. Для флотации последнего характерен повышенный расход собирателя - до 1,5-2,5 кг/т, что в свою очередь объясняется высокой площадью поверхности такого графита, требующего весьма тонкого измельчения, и отрицательным влиянием содержащихся органических веществ. Для улучшения процесса флотации в таких случаях рекомендуется проведение обжига руды при небольшом доступе воздуха.

Хвосты флотации руд скрытокристаллического графита в силу невысокой селективности процесса обычно богаты графитом и требуют дальнейшего обогащения либо могут быть использованы в качестве низкосортного литейного графита.

Для обезвоживания концентратов в графитовой промышленности получили распространение центрифуги периодического действия с достижением конечной влажности графита 24-28%. Сушка производится в барабанных сушилках бесконтактным способом. Для улавливания выносимого с отходящими парами графита используются осадители.

Грохочение графита производят на герметизированных призматических барабанных и вибрационных грохотах, в воздушных сепараторах и пневмо-классификаторах.

2. Типичная схема флотации руды чешуйчатого графита с шестикратной очисткой трехкратным измельчением чернового концентрата представлена на рис. 7.1 Число очисток и измельчений может быть уменьшено в зависимости от особенностей руды требуемого качества концентрата.

Увеличивая число приемов измельчения и очисток концентрата, можно получить продукт с малой зольностью (порядка 4—5%) для чешуйчатых и плотно-кристаллических графитов, однако, при этом происходит заметное понижение крупности чешуек графита, вообще измельчаемого с трудом.

Изменение качества концентрата по ходу флотационного процесса при обогащении той же пробы руды мелкочешуйчатого графита показано на рис. 7.1. Измельчение концентрата велось после I, III и V очисток, всего было шесть очисток. Из руды зольностью 82,8% получен концентрат зольностью 7,5%. Эти данные типичны для чешуйчатых руд. Так же, как это имеет место для руды мелкочешуйчатого графита.

Зависимость качества графита от крупности оказывает влияние на схемы обогащения графита. Отдельные классы (по крупности) графита являются исходным материалом для получения различных его сортов, что и заставляет обрабатывать их по разным схемам. В некоторых случаях оказывается необходимым для получения тонкого концентрата высокого качества продолжить обогащение концентрата после отделения достаточно обогащенной крупной фракции.

Флотация плотнокристаллического графита ведется так же, как и чешуйчатого. После нескольких интенсивных приемов измельчения чернового концентрата можно получить довольно чистые концентраты зольностью 3 – 5%.

Флотация плотнокристаллического графита идет несколько медленнее, чем чешуйчатого. Возможно, что это связано с наличием в рудах плотнокристаллического графита некоторого количества (до 15-20%) медленно флотирующегося скрытокристаллического графита. Для флотации последнего характерен повышенный расход собирателя (до 1,5 – 2,5 кг/т), что можно объяснить большой его удельной поверхностью.

Трудность флотации руд скрытокристаллического графита определяется тем, что их необходимо измельчать весьма тонко, а кроме того, депрессирующим влиянием органических

веществ, содержащихся в таких рудах. В последнем случае обжиг руды улучшает флотацию графита.

Хвосты при флотации руд скрытокристаллического графита ввиду недостаточного извлечения обычно богаты графитом и не являются отвальным продуктом. Они могут быть использованы в качестве низко сортного литейного графита.

### ***Вопросы:***

- 1) Какой собиратель применяется при флотации графитовых руд и каков его обычный расход?
- 2) В каких случаях при флотации графитовых руд применяются депрессоры?
- 3) Какова примерная схема обогащения графитовых руд?
- 4) Зачем вводят в схему флотации чешуйчатых графитовых руд дополнительное измельчение концентрата?

## **Лекция 12**

### **Обогащение тальковых руд**

#### ***План:***

- 1) Свойства и применение талька.
- 2) Первичная обработка богатых талькитов.
- 3) Обогащение талько-магнезитовой породы.

***Цель занятий:*** Дать общие понятия об обогащении тальковых руд.

1. Тальк представляет собой водный силикат магния. Химический состав талька близок к  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{Mg}_5(\text{OH})_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}])$ ; но обычно имеются примеси глинозема, закиси железа, окиси никеля и др.



Промышленную ценность талька определяют в основном его физические свойства. Важнейшие из них связаны с его слоистой структурой: жирность и скользкость, способность прилипать к другим веществам, малая смачиваемость водой и мягкость. Из других его свойств весьма ценным является белый цвет в порошке, высокие электроизоляционные свойства и твердость при прокаливании.

Цвет талька может быть различным: от яблочно – зеленого и белого до серо – зеленого. Жирность талька зависит от его дисперсной структуры: наименее жирным является мелкозернистый кристаллический и скрытокристаллический тальк.

При нагревании до 800-900 ° тальк теряет воду и превращаясь в другие минералы.

(Клиноэнстатит, и энстатит другие), приобретает высокие электроизоляционные свойства и твердость.

Как керамический материал, тальк обладает ценными свойствами: термической стойкостью, малой усадкой, химической стойкостью.

Чистый тальк в природе редок. Обычно ему сопутствуют минералы: серпентин, хлорит, слюда, магнезит, доломит, пирит и др.

По содержанию талька и характеру сопутствующих минералов тальковые породы можно разделить на две группы – талькиты и тальковые камни.

К талькитам относят породы, содержащие 75% и более талька. В зависимости от текстурных особенностей различают плотную разновидность талькитов – стеатит и тальковый сланец.

Тальковые камни, содержащие от 45 до 60% талька, в зависимости от преобладания тех или иных минералов делятся на талькомагнезитовые камни (содержащие тальк, магнезит, серпентин, магнетит гематит и др.)

Тальк широко применяется в народном хозяйстве. Талькит с высоким содержанием талька (98 - 99%) характеризуется чистым белым цветом. При применении талька в керамической промышленности контролируется содержание в нем окисей кальция и магния.

В качестве наполнителя для бумаг, бумажная промышленность применяет тальк нескольких сортов (группы «А») используя его белый цвет способность прилипать к волокнам бумаги малую смачиваемость и жирность. Тальк, используемый при производстве бумаги, должен быть светлым и тонко измельченным.

В лакокрасочной промышленности тальк применяется для производства высоковольтных изоляторов, авто и авиасвечей, радиоизоляторов, деталей нагревательных приборов и т.д.

## **2. Первичная обработка богатых талькитов и обогащение.**

Основная масса тальцитов применяется в виде талька измельченных продуктов. Главной задачей обработки тальцитов является измельчение до разной крупности отдельных сортов полученных в результате ручной разборки и автоматизации процесса сортировки.

Дробление талька ведут в машинах раздавливающего действия, большей частью - щековых. Во втором приеме дробления чаще всего применяют молотковые дробилки.

Измельчение талька производят в галечных мельницах, работающих в замкнутом цикле с воздушным сепаратором.

Для тонкого измельчения талька шире всего используется маятниковые мельницы (Высокобортные). Они дают тонкий материал (мельче 0,06мм). Для более грубого измельчения применяют маятниковые мельницы, (скорость вращения вала 88 об / мин).

Увеличение влажности талька резко сокращает эффективность измельчения. Так при росте влажности с 1% до 6% производительность мельницы снизилась с 3 до 1,8 т/г. Для удаления металлического железа (из ударных мельниц) применяется магнитная сепарация.

Из свойства талька нормируются: белизна (светлота) определяемая путем сравнения в фотометре со стандартным белым образцом или же химическим контролем содержания красящих окислов железа (магнитное соединение). Последние особенно вредны в другом отношении – они понижают электроизоляционные свойства тальковых изделий.

Химический состав тальковых продуктов в большинстве случаев контролируется по нерастворимому остатку в соляной кислоте после кипячения.

### ***Месторождения***

СНГ на Урале около Свердловска, в Узбекистане – Нурате (Синтоб) в Казахстане Зиналбулок.

### ***Сортировка талька***

В виду большого значения тех или иных физических свойств талька сырье подвергается сортировке.

Наиболее эффективной является сортировка в три стадии: предварительная сортировка на руднике; окончательная сортировка на фабрике; после предварительного дробления крупных кусков до 150 мм с получением отдельных сортов талька;

В результате сортировки получают:

Косметический тальк высшего сорта молочно - белого и яблочно зеленоватого оттенка.

- тальк 1 сорта однородной – от светлой до темно-зеленой окраски

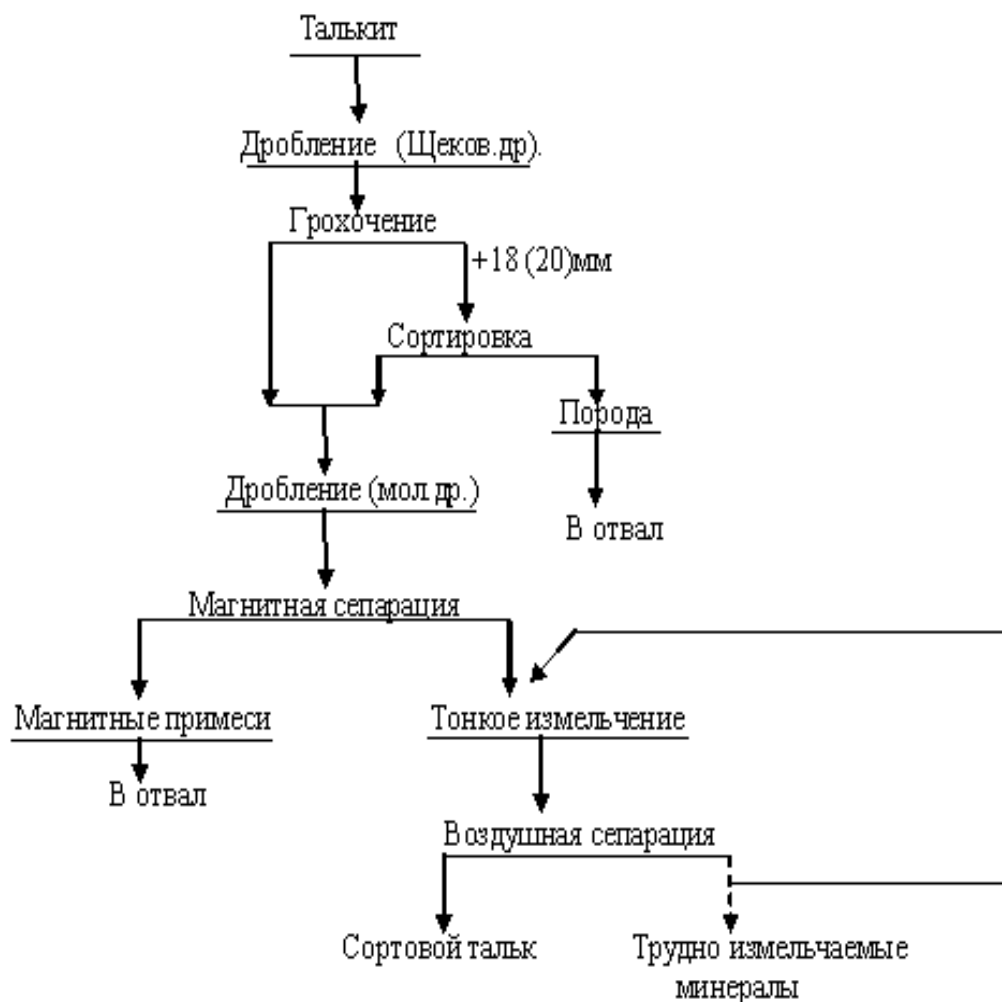
- тальк 2 сорта более темной окраски, со значительным количеством хлорита, рудных минералов и карбонатов.

- Рядовой тальк имеет еще более темную окраску; он сравнительно тверд и характеризуется большим содержанием хлорита, серпентинита, карбонатов рудных минералов, бурых окислов железа.

При детальной сортировке отделяют мелочь – 20мм. крупный материал делится на два класса: крупнее и мельче 80 – 100 мм. Материал сортируется по важному виду и с помощью топорика.

Хорошим вспомогательным признаком для сортировки является цвет пятна, получающегося от ударов обушком топорика по куску талька, или светлота черты.

Белое пятно от удара характерно для талька первого сорта. Небольшие оттенки от удара является признаком второго сорта.



**Рис. 12.1** Схема первичной обработки талька

3. Обогащение талька – магнезитовых пород основывается на различии флотуемости талька и магнезита.

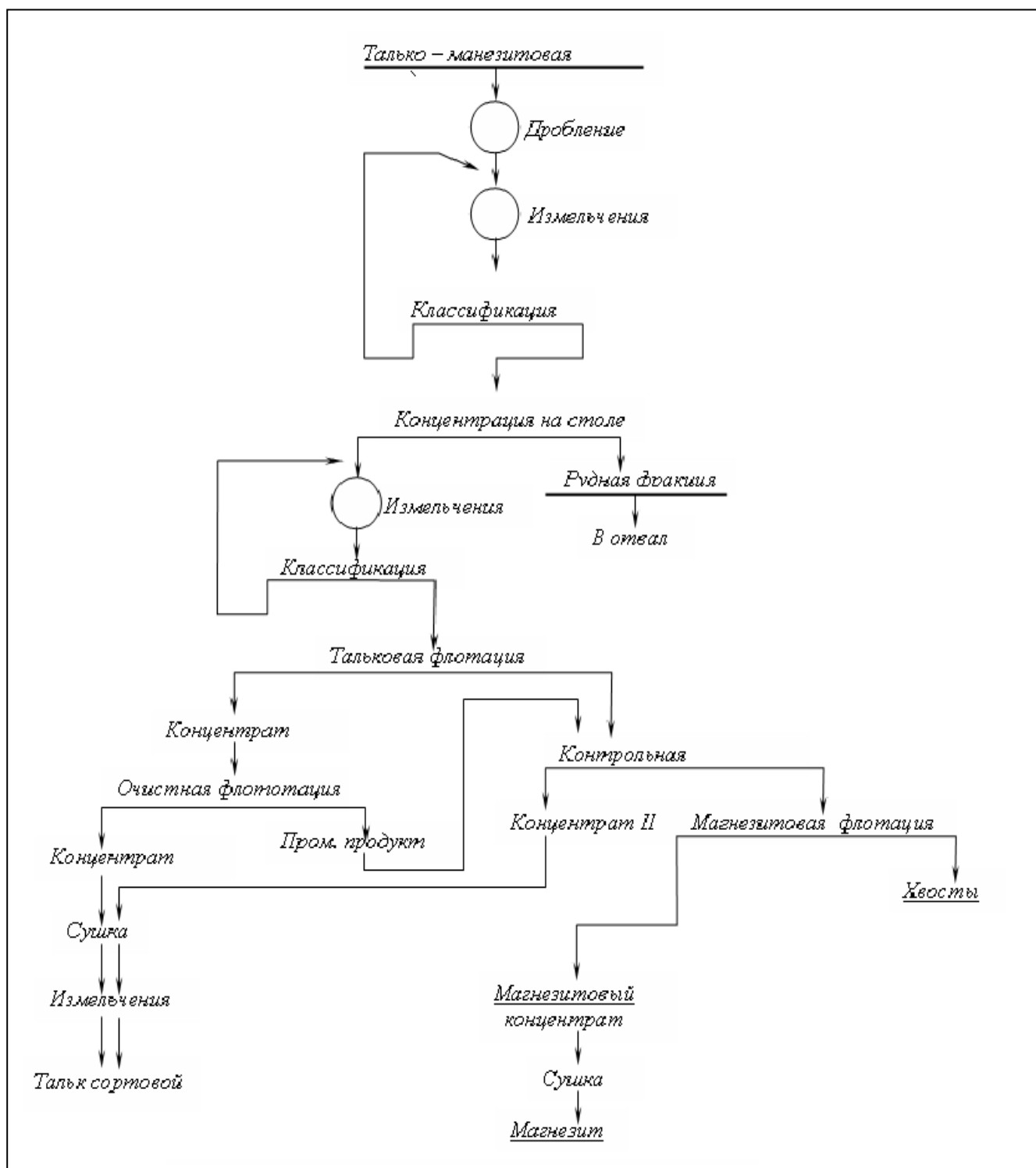


Рис. 12.2 схема обогащения талько-магнетитовой породы

Тальк относится к естественным аполярным минералам, обладающим высокой флотиремостью и способным флотироваться в присутствии одних вспенивателей. Кроме того, флотиремость талька, как и других минералов, в значительной степени зависит от размера его ча-

стиц. При флотации талька для обеспечения высокого извлечения в концентрат приходится применять не только вспениватель, но и собиратели – вспениватель – керосин и др.

В результате применения этих реагентов магнезит флотируется в весьма небольшой степени, что и обеспечивает достаточную избирательность флотационного процесса. Применение небольших количеств серной кислоты для снижения рН пульпы до 6 – 6,5 улучшает избирательность флотации, уменьшая переход в концентрат магнезита и окислов.

Для удаления рудных минералов талька – магнезитовая порода еще до флотации подвергается магнитной сепарации, при этом в магнитную фракцию переходит основная масса магнетита. Лучшие результаты в отношении удаления красящих минералов даёт предварительная концентрация на столе только магнезитовой породы, которая позволяет удалить из концентрата не только магнетит, но и основную массу гематита и хромита.

При обогащении талька - магнезитового камня возможно получение талька первого сорта с 93% нерастворимого остатка и частью талька второго сорта с 88-89% нерастворимого остатка. Измельчение талькомагнезитовой породы, обогащаемой с целью получения светлого талька целесообразно вести в мельницах с силикатной футеровкой, что улучшает цветность сортового талька. На предупреждение загрязнения талька железом необходимо обращать внимание и при других процессах его обработки, а также во время транспортирования.

В этом случае, когда получают сорта талька, для которых светлота не имеет существенного значения можно использовать обычную металлическую аппаратуру. Исходным сырьём для получения талька могут быть использован исходный тальковый камень. В состав талькомагнезитового камня входят около 50% талька, около 40% магнезита и небольшое количество хлорита, магнезита и хромита.

**Таб. 12.1 Технические требования к главнейшим сортам талька**

Нормируемые свойства	А			Б				В	
	Бумага, краски, косметика, карандаши			Керамика		Резина		Носитель ядов для борьбы с вредителями сельск. хоз-ва, кровельный материал	
	экстра	I сорт	II сорт	I сорт	II сорт	I сорт	II сорт	I сорт	II сорт
Белизна, %	85	80	70	-	-	-	-	-	-

Нерастворимый остаток, %	90	87	Не норм.	-	-	90	87	85	80
Зернистый состав: крупнее 0,15мм	-	-	-	2	2	0	0	Не норм.	2
Крупнее 0,085мм	-	-	2	-	-	2	Не норм.	2	10
Крупнее 0,075мм	2	5	Не норм.			-	-	-	-
Влажность, %	0,5	0,5	0,5	1	1	0,5	0,5	1	1
Потери при прокаливании, %	-	-	-	6	8	6	8	-	-
Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	-	-	-	6	8	-	-	-	-
Окисли железа растворимые, %	-	-	-	-	-	1	1,5	-	-
Содержание СаО, %	-	-	-	0,5	0,8	-	-	-	-
Содержание MgO, %	-	-	-	28	27	-	-	-	-
*Содержание мышьяка, %	0,0014	-	-	-	-	-	-	-	-

\* Для парфюмерной и кондитерской промышленности.

### **Вопросы:**

- 1) Каковы физические свойства талька?
- 2) На какие группы можно разделить тальковые породы?
- 3) Для каких целей применяется тальк в промышленности?
- 4) Каковы технические требования к тальку и тальковым породам?
- 5) Какова схема первичной обработки богатых талькитов?
- 6) С применением, каких реагентов осуществляется флотация?
- 7) Какую аппаратуру следует применить, чтобы сохранить белый цвет талька?
- 8) Можно ли использовать хвосты тальковой флотации талькомагнезитовой породы и если можно, для какой цели?

## Лекция 13

### Характеристика каолино содержащих руд

#### *План:*

- 1) Свойства и применение каолина
- 2) Типы каолинового сырья
- 3) Основы обогащения каолина

**Цель занятий:** Дать общие понятия о характеристике каолина содержащих руд.

1. К каолинам относятся глинистые породы белого цвета с различным оттенками. К монтинеральным глинам, т.е. таким, в которых один минерал составляет более 50% всей глинистой тонкодисперсной части.

В зависимости от природы преобладающего минерала различают каолины каолинистового или гидрослюдистого типов.

Каолинит представляет собой алюмосиликат следующего состава:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Он содержит 46,5%  $\text{SiO}_2$  • 39,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 14%  $\text{H}_2\text{O}$ .

По Белянкину каолин при нагревании до 500 – 550<sup>0</sup>С теряет воду, образуя взаимно связанные глинозем и кремнезем, а при 250 1000<sup>0</sup>С начинает образовывать кристаллы муллита –  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , которые можно обнаружить с помощью микроскопа после нагревания выше 1200<sup>0</sup>С. Эти процессы, связанные первый – с поглощением тепла, а последние с выделением тепла, дают возможность при термическом анализе глинистых пород установить природу минерала.

Гидрослюды отличаются от каолинита переменным количеством щелочей, несколько меньшим содержанием кремнезема.

Кроме каолинита и гидрослюды, в состав каолинов входят – кварц, полевой шпат, слюды, железосодержащие минералы, турмалин, циркон, пирит и др.

Основными свойствами каолинов, делающими их ценным сырьем для промышленности, являются высокая огнеупорность, некоторая пластичность малые размеры частиц, белый свет, адсорбционная активность.

Огнеупорность от части зависит от природы основного глинистого минерала и от количества и природы примесей. При количестве примесей менее 3% температура плавления колеблется в пределах 1750 – 1770<sup>0</sup>С.

От размера и формы частиц отдельных каолинов зависит степень их пластичности, адсорбционная ёмкость и способность быть активным наполнителем.

Каолин в сухом состоянии имеет белый свет с желтоватым или серым оттенками: в мокром виде интенсивность окраски повышается.

Цвет каолина определяется присутствием красящих видов, к которым относятся окислы железа, титана, марганца, а также органические вещества. По своей адсорбционной активности каолины относятся к средним адсорбентам: не более активны тонкодисперсные каолины. Технология обогащения разработана Галабутской и Соболевым и др.

Каолин применяется в различных отраслях промышленности – тонкокерамической огнеупорной, бумажной, резиновой, красочной, мыловаренной, алюминиевой и др.

В этих отраслях используется его пластичность, огнеупорность, белый свет, высокое содержание глинозема.

Алюмосиликаты – каолины, алуниты, нефелины, монтмориллониты и бокситоподобные – имеют большое народнохозяйственное значение. Они используются в алюмосиликатном производстве, из них изготавливают фарфор, керамзит, глиняную посуду, сувениры, силикатные кирпичи, бетонопорошок и другие. Богатые по содержанию оксида алюминия (38-43%) каолиниты и бокситы находятся в Европейской части Евразии (Суворовский маложелезистый каолин и др.). Из них, в частности, в Подмосковном районе Российской Федерации получают очищенный сернокислый алюминий (сернокислый глинозем) следующего состава (в масс. %):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 13,5-14;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,35-1,5;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 0,1; нерастворимый остаток – 0,8-1 и неочищенный сульфат аммония ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 8-9;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,8;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 3; нерастворимый остаток – 23).

Каолиновые глины Центральной Азии, в том числе Республики Узбекистан, из-за низкого содержания алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 13-25), высокого содержания железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 1,5-6 иногда до 12%) и оксида кремния (60-80%) в настоящее время не перерабатываются на сульфат аммония – сернокислый глинозем. К примеру, на окраинах города Ангрена имеются более 0,45 миллиарда тонн запаса серых вторичных каолинов состава (в масс. %):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 19-25;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 1,5-4,5;  $\text{SiO}_2$  – 50-68.

На территории Республики Узбекистан, в том числе и в горах Ферганской долины (более 50 объектов) широко распространены бентонитоподобные глины, содержащие 8-12% иногда до 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Остальное - соединения кремния, железа, кальция, магния, калия и др.

В настоящее время потребность Республики Узбекистан в сульфате алюминия составляет около 100000 тонн в год. Он импортируется из-за рубежа (США) по цене 180-190 долларов, и из Российской Федерации по цене 150 долларов за тонну.

Разработана технология сернокислотной переработки Ангренского каолина на сульфат алюминия. В соответствии с предлагаемой технологией каолин с содержанием 20-21 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$



измельчается до размера частиц 2 – 4 мм и проводится обжиг при температуры 550 – 600<sup>0</sup>. С в течение 1 часа.

Качества каолина контролируют путем ситового анализа, причем к каолину относится тонкий материал (мельче 0,06мм). Вредными примесями является красящие окислы.

Крупным потребителем каолина является бумажная промышленность в качестве наполнителя бумаги (от 20 до 40%) от массы бумаги. Придающего ей гладкость, плотность и др. свойства.

**2.** Каолины представляют собою продукт выветривания и разложения различных пород. Наибольшее значение и имеют каолины, образовавшиеся в результате выветривания полевошпатовых пород – гранитов, пегматитов и т.п. Они характеризуются значительным содержанием грубозернистого кварца – обычно от 3 мм и мельче. Каолины, образовавшиеся из сланцев, богаты мелкими чешуйками гидрослюды и тонкодисперсным кварцем.

В зависимости от условия образования различают каолины первичные месторождения, которых образовались в результате выветривания, и каолины вторичные. Месторождения последних образовались в результате переноса и переотложения первичных каолинов. Эти два типа каолинов сильно различаются по содержанию и зернистому составу примесей.

В первичных каолинах много крупно- и среднезернистых включений кварца и др. Минералов во вторичных каолинах присутствуют небольшие количества мелкозернистых примесей, в основном кварца. Известны первичные каолины со значительным содержанием мелкозернистых примесей.

**3.** Целью обогащения каолина является удаление кварцевых примесей крупнее 0,06мм.

В современной практике приняты два метода обогащения каолиновой породы: мокро – гравитационной и воздушный (сухой) среде.

Первый метод основан на гравитационном разделении тонких чешуек каолина от более крупных зерен кварца выпадающих из водной суспензии в процессе обогащения.

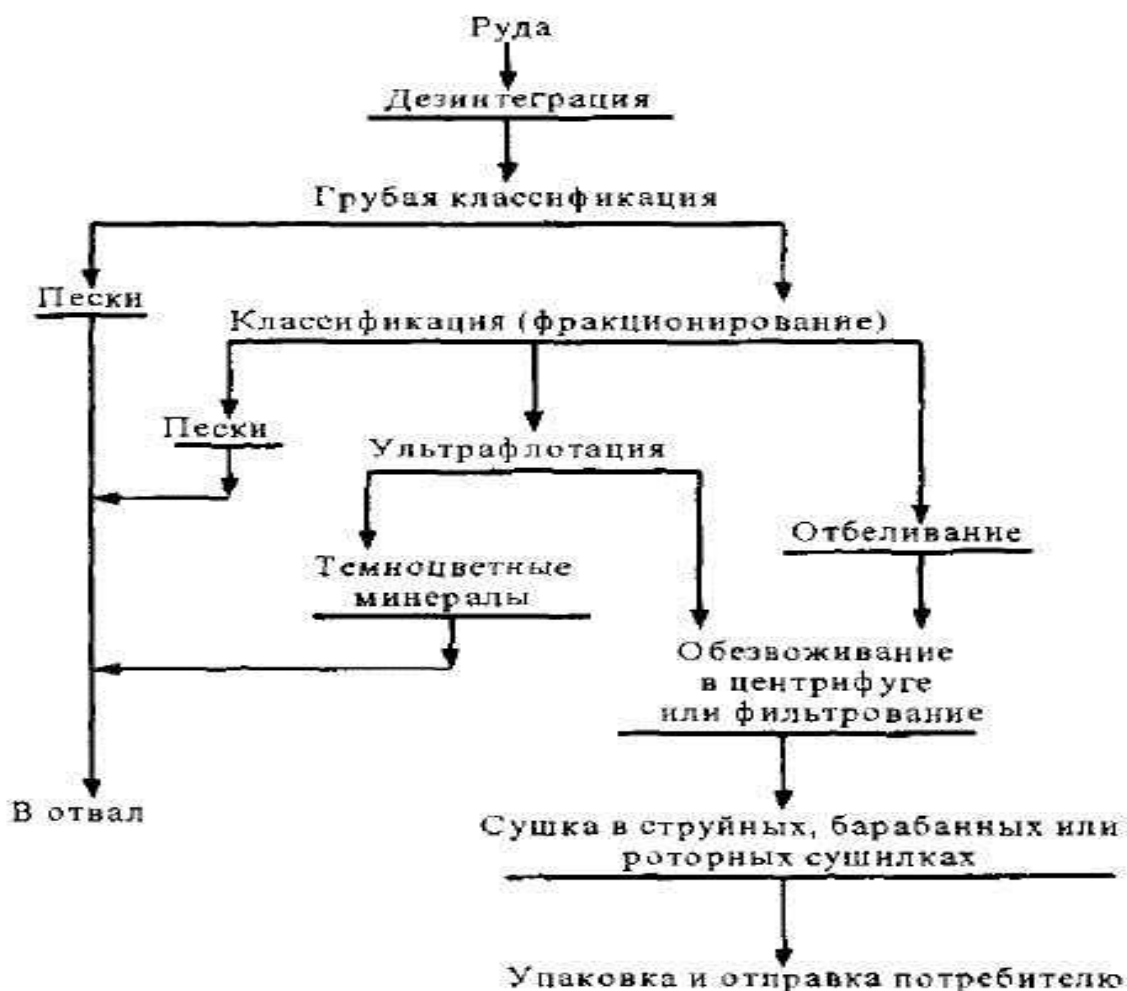
Существенным достижением в развитие техники мокрого обогащения каолина явилось использование стабилизаторов,  $\text{CaCl}_2$  раствор дающий возможность резко снизить вязкость каолиновой суспензии и успешно работать с более концентрированными суспензиями.

Воздушное обогащение каолина осуществляется путем избирательного измельчения каолиновой породы. В дробилках и мельницах ударного действия и воздушной последующей классификацией измельченной породы в сепараторах различного типа. В настоящее время от постепенно совершенствуется как в отношении аппаратуры, так и в отношении методов регулирования технологического процесса.

Как показали исследования, каолин можно обогащать еще двумя другими методами. Первый из них – обогащению с помощью электротока, основанное на явлении электрофореза.

Вторым методом является флотация. Для эффективной флотации каолина следует применять катионные собиратели с короткой углеводородной цепью. (в промышленных масштабах не применяется).

Принципиальная технологическая схема обогащения каолиновых руд приведена на рис. 13.1



**Рис. 13.1** Принципиальная технологическая схема обогащения каолиновых руд

Она включает дезинтеграцию исходного сырья, грубую классификацию для удаления зернистых абразивных частиц, а после повторной классификации (фракционирования) — тонких абразивных частиц. Для отбеливания используют сильные реагенты-восстановители, например гидросульфат цинка, а при наличии анафаза — проводят ультрафлотацию с реагентами, пригодными для удаления известняка (сода, жирные кислоты, аполярное масло). Конечные операции включают обезвоживание, сушку и упаковку продукции.

Основными предприятиями по обогащению каолина в СНГ являются Кыштымское и Еленинское на Урале, Просьяновское, Глуховецкое и Турбовское на Украине и Ангренское в Узбекистане,

В большинстве случаев обогащение каолинового сырья состоит в отделении методом классификации в воздушной или водной среде тонкодисперсных частиц каолинита и гидрослюд размером менее 0,056 мм от более крупных зерен кварца, полевых шпатов, слюд и других минералов, содержащихся в каолиновой породе. Так, например, технологическая схема мокрого обогащения фабрики Глуховецкого комбината (рис. 9.2 а) включает дезинтеграцию исходной руды в скруббер-буторах с применением в качестве пептизатора жидкого стекла (4,4 кг/т руды) и классификацию в две стадии.

Каолиновая суспензия перед фильтрованием коагулируется известковым молоком (7,1 кг/т руды) и 0,5%-ным раствором полиакриламида (27 г/т руды). После обезвоживания на фильтрах-прессах каолин сушат в барабанных сушилках до влажности 20 %.

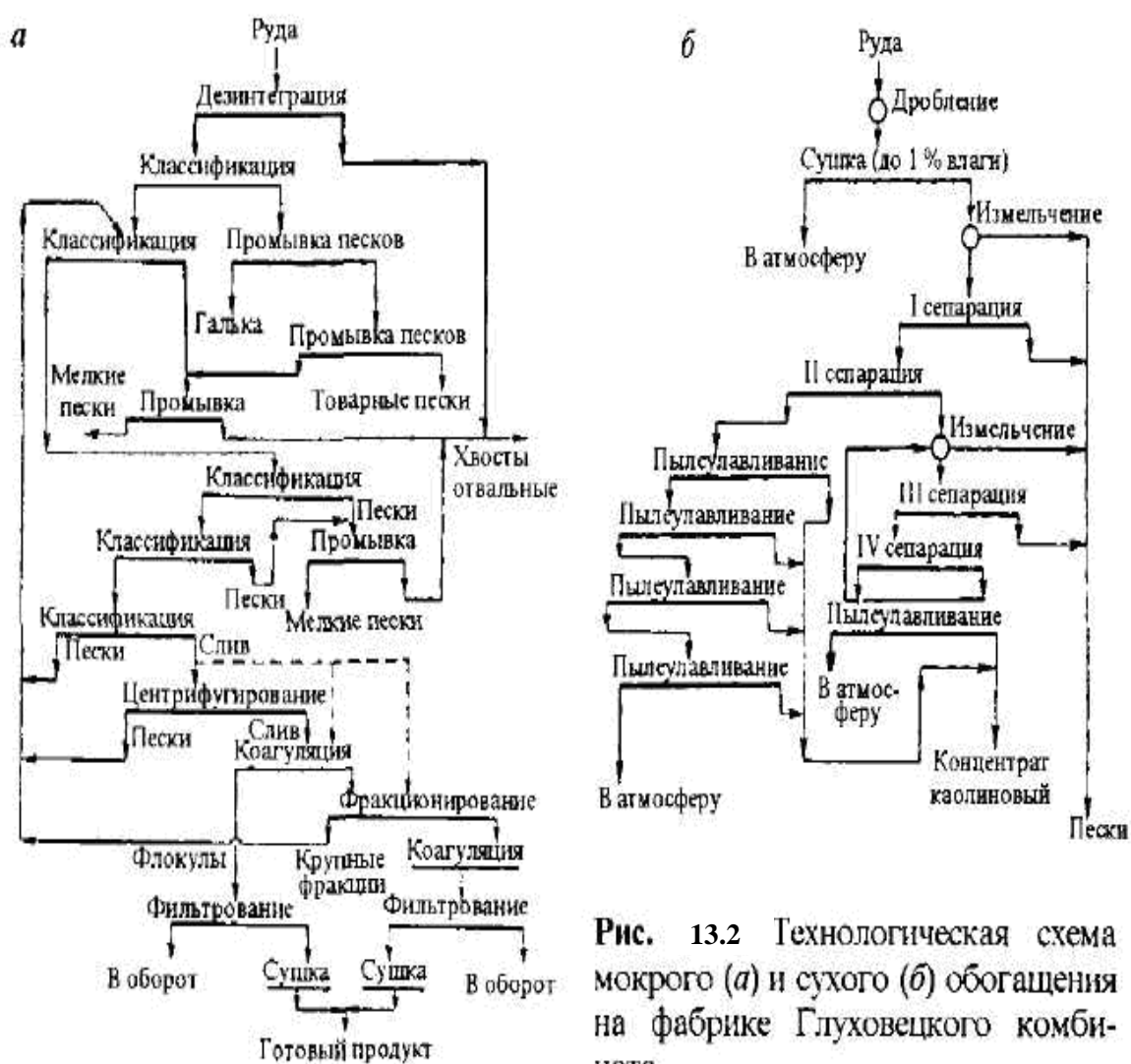


Рис. 13.2 Технологическая схема мокрого (а) и сухого (б) обогащения на фабрике Глуховецкого комбината

Технологическая схема фабрики сухого обогащения (рис. 13.2 б) включает сушку исходной руды до влажности 1 %, измельчение в центрифугальной мельнице, классификацию в про-

ходном сепараторе конструкции инженера Соболева и осаждение каолина в циклонах, пылевой камере и электрофилт্রে.

***Вопросы:***

- 1) Что такое каолин, и какие виды каолинового сырья вам известны?
- 2) Где применяется каолин?
- 3) Существует какие типы каолинового сырья?
- 4) Основы обогащения каолинового сырья?

**Лекция 14**

**Сухие и мокрые способы обогащения каолиносодержащих руд**

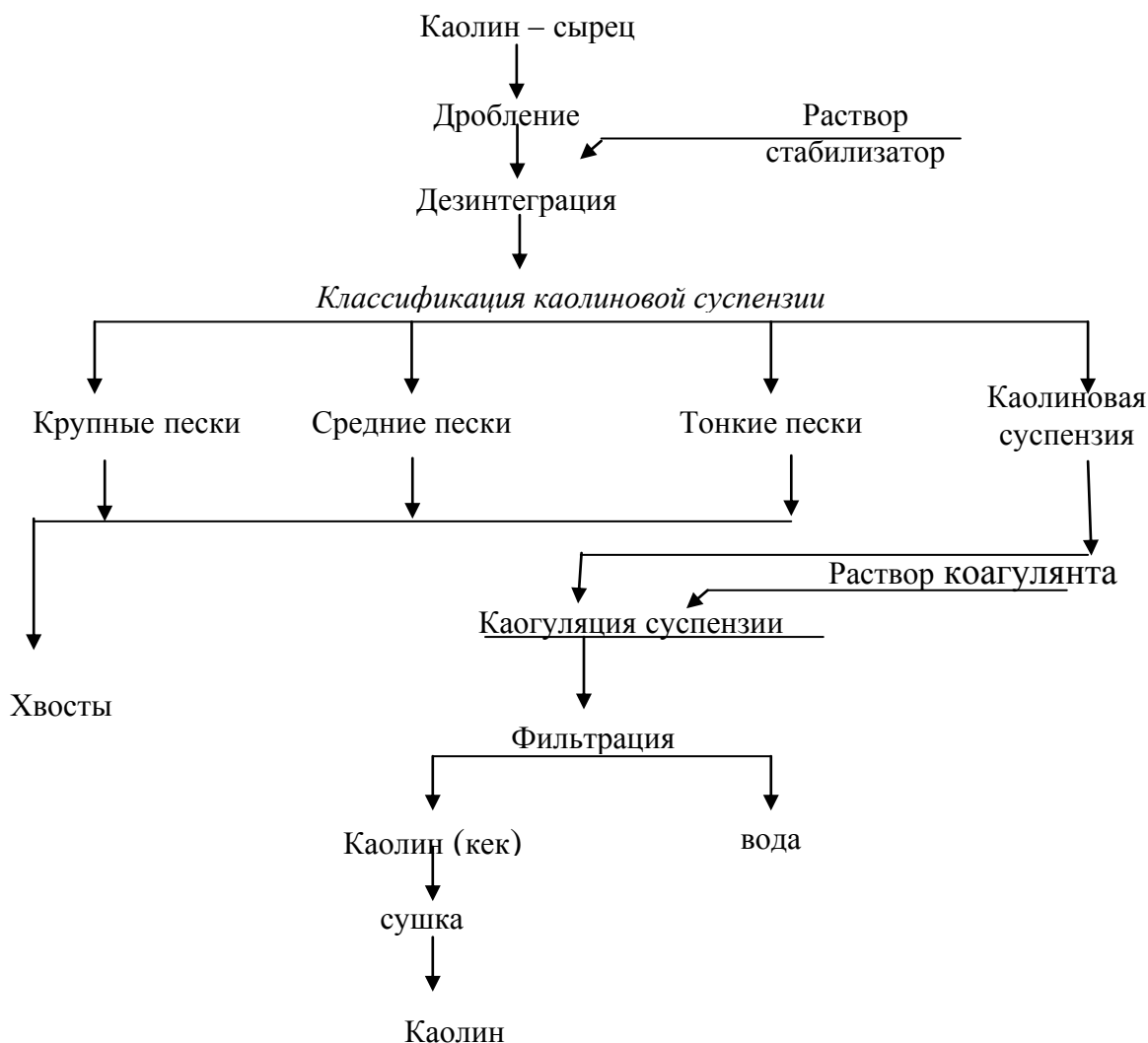
***План:***

- 1) Мокро-гравитационное обогащение каолина
- 2) Сухое обогащение каолина

***Цель занятий:*** Дать общие понятия о сухом и мокром способах обогащения каолиносодержащих руд.

**1.** Мокро – гравитационные обогащение каолина – включает себя следующие основные операции.

1. дробление каолина – сырца
2. водная дезинтеграция дробленого каолина в присутствии стабилизаторов.
3. обогащение каолиновой суспензии классификацией.
4. фильтрация каолиновой суспензии после предварительной ее коагуляции.
5. сушка каолина.
6. тонкое измельчение сухого каолина.



**Рис.14.1 Типичная схема мокро-гравитационного обогащения каолина**

В качестве дробильных машин применяется зубчатые валковые дробилки. Для водной дезинтеграции каолина применяют барабанные дезинтеграторы (1100 x 4000 мм). производительность 8-10 т/ч. в качестве стабилизатора в большинстве случаев применяется растворы силикат натрия (жидкое стекло) с модулем 2,5- 3.

Расход воды значительно сокращается по сравнению с дезинтеграцией без стабилизаторов: в место 10-20 м<sup>3</sup> всего 7 м<sup>3</sup> воды на 1 т каолинового концентрата.

2. Воздушно – (сухое) обогащение каолина было осуществлено в промышленном масштабе по методу, разработанному В.И.Соболевым и др. Основными этапами обогащения каолина являются: дробление каолина – сырца, сушка каолиновой породы, измельчение высушенной породы, воздушная сепарация измельченной породы

Каолиновую породу карьерной влажностью предварительно дробят на зубчатых валках, а затем она направляется во вращающийся сушильный барабан. Дымовые газы поступающие в

барабан, нагреты до температуры не же  $700^{\circ}\text{C}$ . Влажность высушенного каолина 1 – 1,5 %. Время прохождения материала через барабан не превышает 20 мин. Каолин при сушке не теряет своих пластичных свойств.

Для избирательного измельчения высушенного каолина применяют ударные мельницы. Весьма эффективны молотковые мельницы с легкими шарнирно подвешенными молотками.

Измельченная порода классифицируются в воздушном сепараторе с горизонтальным валом, дающем весьма тонкую фракцию. Крупка первой сепарации подвергается повторному измельчению и классификации.

На некоторых каолинообогащительных фабриках применяют центрифугальную мельницу системы Соболева. Мельница эта представляет собой горизонтальный неподвижный барабан, внутри которого вращается вал с насаженными на него лопастями.

На концах этих лопастей укреплены бичи – полосы железа во всю длину барабана. На той стороне бичей, которая дальше от оси вращения, имеются узкие вырезы, делящие бичи на отдельные короткие лопатки. Последние изогнуты под небольшим углом к образующей поверхности вращения, благодаря чему лопасти ударяют и одновременно транспортируют материал. Породу загружают через отверстие в переднем днище барабана. В нижнем конце барабана имеется отверстие для выхода крупного кварцевого песка (крупнее 0,3 мм), каолин же и мелкий песок направляются в систему циклонов.

Равномерно поступающий в мельницу сухой каолин под влиянием мелких ударов бичей рассыпается, чему содействуют и зерна кварца производящие часть работы по дроблению более мягких частиц каолина.

Производительность центрифугальной мельницы невысока. для дальнейшего отделения измельченного каолина от мелких зерен песка применяют сепарационную систему, состоящую из поточных сепараторов и осадительных циклонов. После очистки воздух из системы направляется наружу.

Каолин сухого обогащения в ряде областей применения оказывается более ценным, чем концентрат мокрого обогащения.

Недостатками сухого метода является в первую очередь: сложность регулирования процесса сепарации каолиново – песчаной смеси и трудность обеспыливания.

Для воздушного обогащения каолина предложена и другая схема, в которой используются молотковые мельницы и механические сепараторы. Она дает возможность более надежного герметизировать систему и уменьшить пылеобразование.

### ***Вопросы:***

- 1) В чем сущность мокро гравитационного обогащения каолиновых пород?
- 2) Для чего применяют стабилизаторы при мокром обогащении каолина?

- 3) В чем сущность и каковы основные этапы воздушно – сухого обогащения каолина?
- 4) В чем недостатки метода сухого обогащения каолина?

## **Лекция 15**

### **Основные свойства полевых шпатов и кварца, их использование**

#### ***План:***

- 1) Производство стекла
- 2) Кварцевые породы и пески

***Цель занятий:*** Дать общие понятия об основных свойствах полевых шпатов и кварца, и их использование.

1. Для производства стекла используют значительное число видов минерального сырья, которые разделяется на две группы : а) стеклообразующие материалы б) вспомогательные материалы, служащие для окраски или обесцвечивания стекла. Значение песка, как основного вида стекольного сырья. С одной стороны, его большим относительным содержанием в шихте, с другой стороны его ролью в получении бесцветного стекла. Поэтому особо важна чистота песка, т. е. отсутствие в нем загрязняющих примесей. Содержание кремнезема в стекольных песках высокие и достигает 98.5-99.8%. Песок, не подлежащий специальному обогащению часто подвергается грохочению после сушки с таким расчетом, чтобы в нем не содержались частиц крупного 0.8-1,2 мм. Однородность зернистости песка имеет большое значение, так как крупные частицы медленнее реагирующие, могут при варке стекла остаться в нем в виде включений. Вредными окрашивающими примесями в песке являются соединения железа, которые встречаются в виде:

- а) свободных железосодержащих минералов, входящих в состав песка
- б) железосодержащих глинистых частиц
- в) пленок гидроокислов железа, обволакивающих кварцевые зерна.
- г) включений внутри кварцевых частиц.

Допустимые содержание железа в пересчете на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  составляет для белого стекло 0,05 – 0,1% а для высших сортов – 0,012 – 0,025%.

Обогащение песков в целях удаления железа можно осуществлять различными методами в зависимости от того, в каком виде соединения железа встречается в песке. К числу этих методов можно отнести:

- А) Обогащение классификацией – воздушной сепарацией, грохочением или гидравлической классификацией.
- Б) гравитационное обогащение концентрацией на столе;
- В) обдирка поверхности с одновременной промывкой или флотацией;
- Г) магнитное или электрическое обогащение;
- Д) химическое обогащение.

Грохочение имеет целью отделение крупных кусков щебня, гравия, крупного песка. Для грохочения используют плоские качающиеся вибрационные и барабанные грохоты.

**Таб.15.1 Расход основных сырьевых материалов на 1 тонн оконного стекла кг.**

Виды сырья	Расход кг	
	При содовой шихте	При сульфатной шихте
Песок	896 – 1035	880 – 1010
Доломит	132 – 220	30 – 183
Известняк	58 – 202	60 – 186
Мель	63 – 67	57,5 – 63
Сода	299 – 305	-----
Сульфат	-----	563 – 577,5

Воздушная сепарация имеет целью удалить тонкие глинистые частицы, обычно богатые железом.( или мокрым грохочением, или промывкой песка.).

Промывкой удаляют прилипшую глину. Осуществляется на грохотах, в механических классификаторах моечных машинах.

Магнитная сепарация применяется более часто для отделения железистых примесей.

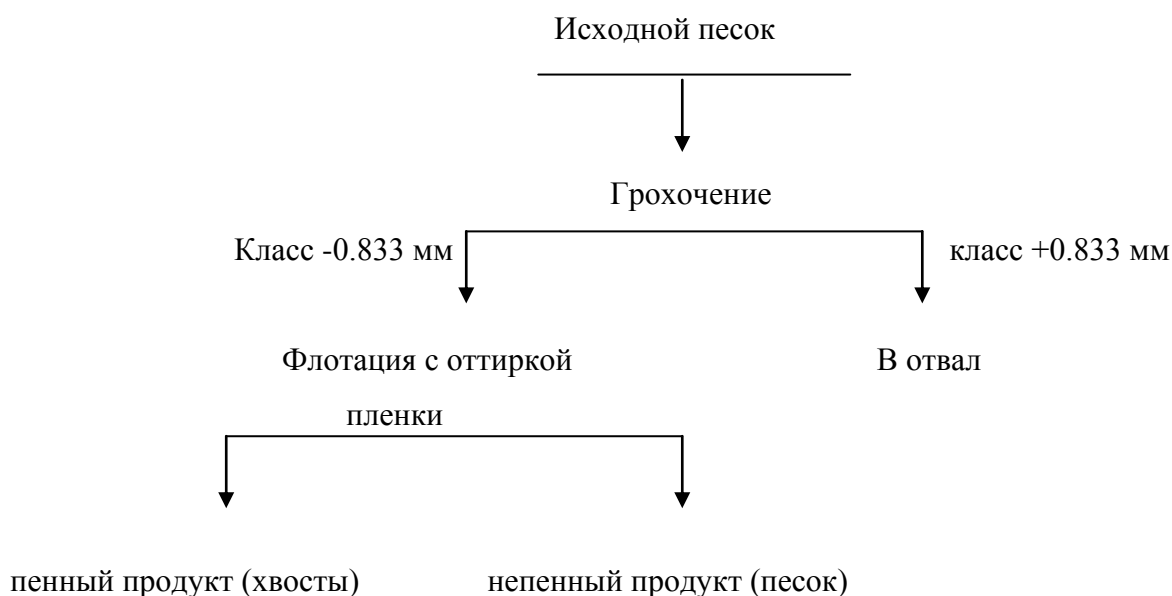


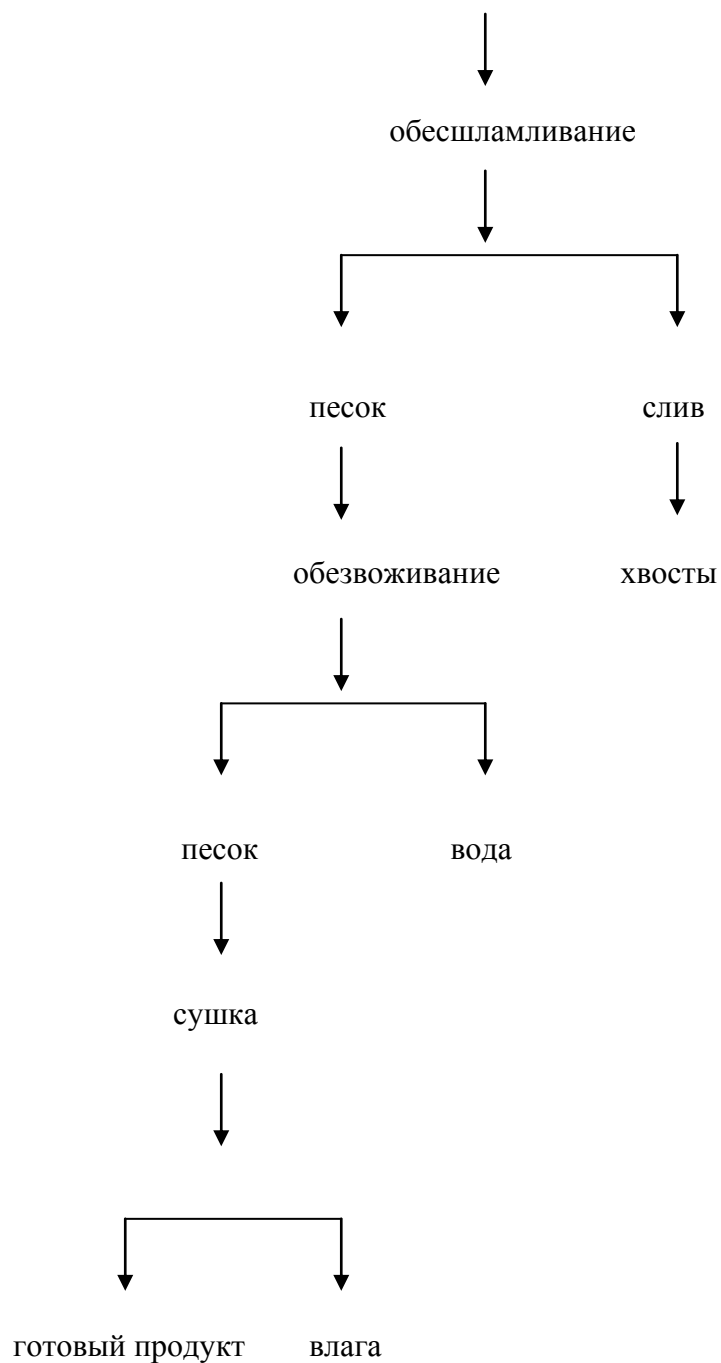
Эффективность магнитного обогащения песков зависит от вида загрязняющих их окислов. Плотная пленки гидроокислов железа, обволакивающая частицы, кварцы, практически не удаляется ни одним из описанных выше методов обогащения.

Пленку с частиц кварца удаляют, подвергнув его обдирке (или оттирке) при интенсивном перемешивании плотной пульпы в специальных устройствах (типа контактных чанов или специально сконструированных для эти цели аппаратах). Таким образом, метод обдирки и классификации сам по себе может быть достаточно эффективен для обогащения стекольных песков в тех случаях, когда основная масса железа представлена пленками. Более удовлетворительные результаты дает сочетание обдирки с магнитной сепарацией.

Большая часть песков, по количеству и характеру содержащихся в них примесей, относится к пескам смешанного типа, в которых железо входит в состав глин, тяжелых минералов и пленок гидроокислов железа.

Для обогащения таких песков успешно применяется метод флотации плотной пульпы (до 400 г/л) в механических машинах. Интенсивное перемешивание плотной пульпы обеспечивает обдирку пленки с частиц песка, а одновременно идущий флотационный процесс – извлечение в пенный продукт большинства железосодержащих минералов (обратная флотация) в качестве собирателя применяются дешевые заменители олеиновой кислоты сырое сульфатное масло (или ее мыло) представляющее отходы сульфат – целлюлозного производства. Схема обработки песка по этому методу приведена на рис.15. 1



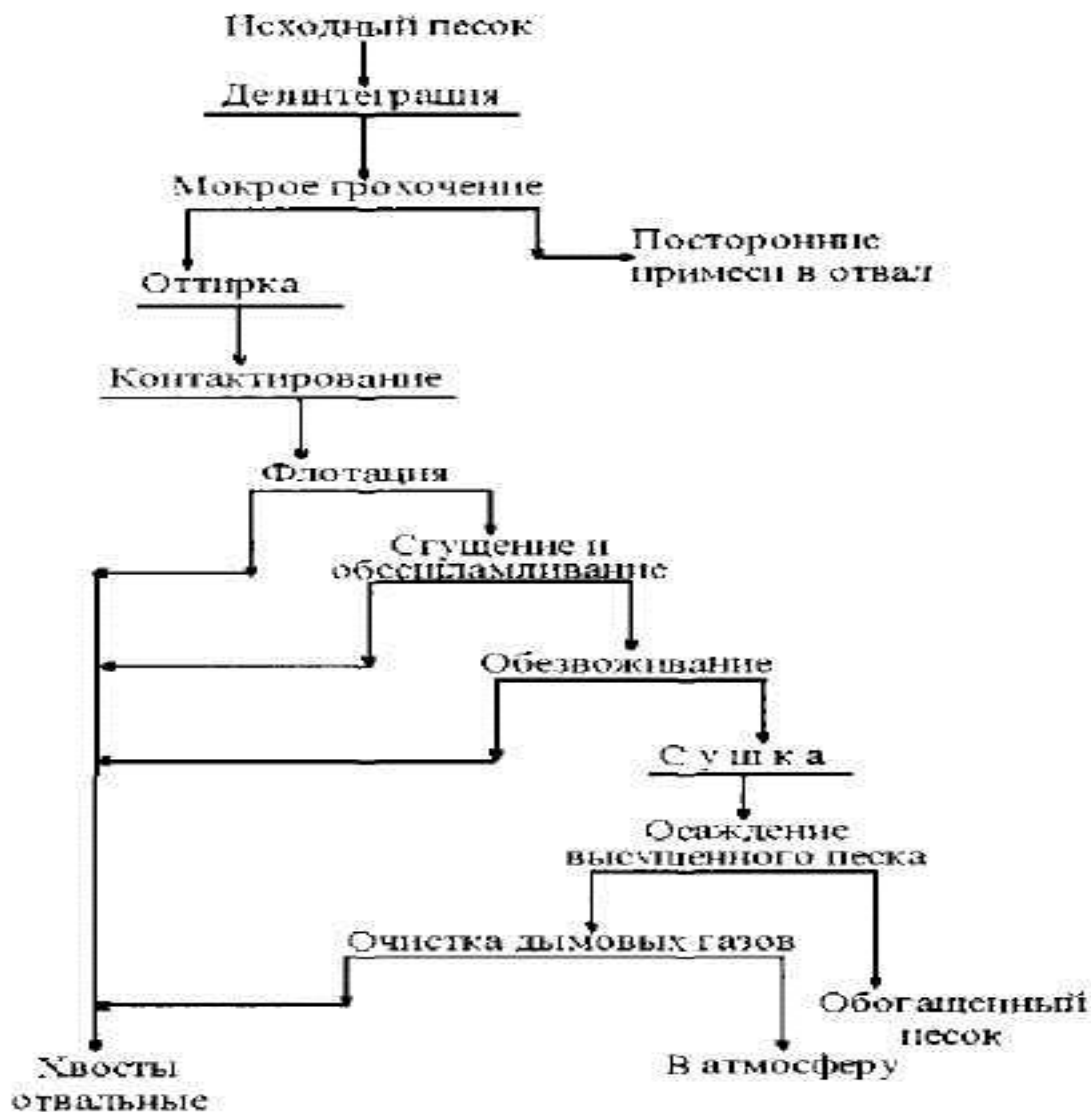


**Рис.15.1** *Схема обогащения стекольного песка флотацией.*

**2.** Кварцевые породы, применяемые в строительстве, литейном и огнеупорном производстве, обычно дробят, промывают и разделяют на классы крупности.

Обогащению для снижения содержания вредных примесей подвергается лишь часть сырья для стекольной промышленности по типовой схеме, включающей промывку, механическую оттирку и флотацию в нейтральной среде анионным собирателем.

По этой схеме работает, например, обогатительная фабрика Раменского ГОКа (рис. 15.2), Технологическая схема фабрики включает в себя дезинтеграцию, оттирку, обесшламливание, флотацию, обезвоживание, фильтрование и сушку.



**Рис. 15.2 Технологическая схема обогатительной фабрики Раменского ГОКа**

Для получения особо чистого сырья проводится более глубокое обогащение с целью более полного удаления загрязняющих примесей. Материал подвергается в этом случае интенсивной оттирке при высокой плотности пульпы и больших затратах энергии. Оттирка может осуществляться в присутствии реагентов, серной кислоты или гидроксида натрия для удаления оксидов железа, глины и органических веществ.

Стекольные пески должны содержать менее 0,03 % железа и железосодержащих минералов, включая пирит, ильменит, хромит, слюды и т. д. Для удаления таких минералов может использоваться флотация (после оттирки) в кислой среде (рН 2,5), создаваемой серной кислотой. Пирит флотируют с ксантогенатом, аполярным маслом и пенообразователем, темноцветные минералы — смесью алкилсульфатов.

Загрязняющие примеси могут быть удалены также с помощью высоко градиентной магнитной сепарации сухого материала.

**Вопросы:**

- 1) На какие группы делится минеральное сырье, используемое при производстве стекла?
- 2) Каково влияние различных примесей на качество стекольной массы?
- 3) Каковы требования промышленности к качеству кварцевого песка?
- 4) В каком виде встречаются в кварцевом песке вредные окрашивающие примеси?
- 5) Какими методами осуществляется обогащение кварцевого песка в зависимости от формы загрязняющих его железосодержащих примесей?
- 6) Что такое флотация с оттиркой ?

**Лекция 16**

**Комбинированные схемы обогащения кварца и полевых шпатов**

**План:**

- 1) Полевошпатовое сырье, технологическая схема обогащения

**Цель занятий:** Дать общие понятия о комбинированных схемах флотации, кварца и полевых шпатов.

**1.** Полевые шпаты представляют собой главным образом изоморфные смеси

Ортоклаз -  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , Альбит -  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  и Анортит -  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

имеющие одинаковую кристаллическую структуру и весьма близкие химико-физические свойства.

Сырьем для производства полевошпатовых концентратов служат пегматитовые руды, (природная смесь полевого шпата и кварца, содержащий не более 30 % кварца) а также граниты, кварцевые порфиры, дезинтегрированные полевошпатовые породы, нефелиновые сиениты и т. д.

Технология обогащения полевошпатового сырья включает обычно измельчение и удаление железосодержащих примесей магнитной сепарацией или всех примесей комбинацией про-

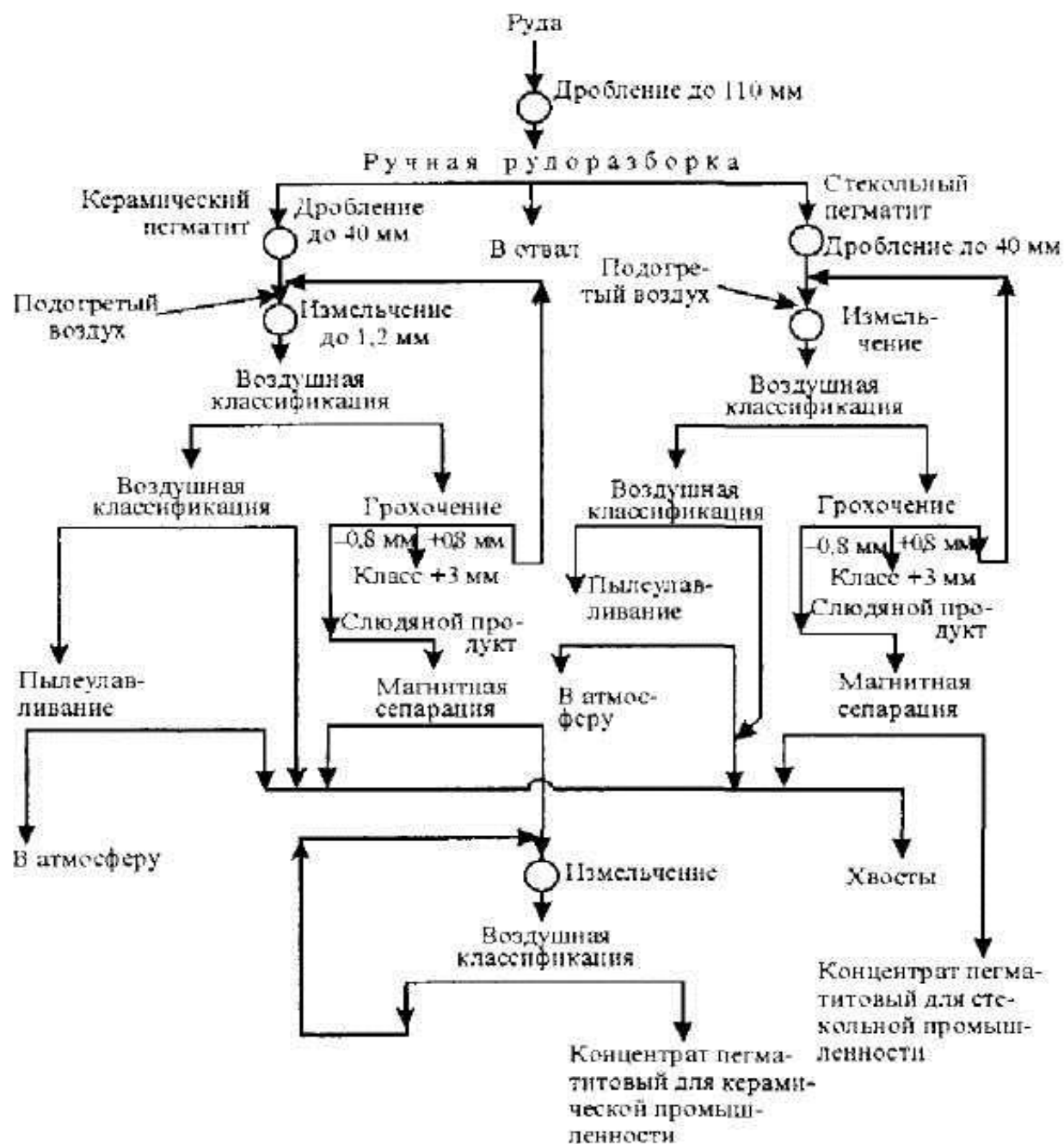
цессов флотации и магнитной сепарации. Полученный полевошпатовый концентрат подвергается измельчению в галечной мельнице и пневматической классификации (рис. 16.1). Перед сушкой концентрат, может быть, подвергнут оттирке от загрязняющих примесей в щелочном растворе.

Отделение калиевых разновидностей полевых шпатов (микроклина) от натриевых (плагиоклазов) осуществляется рудосортировкой, электрической сепарацией (после подогрева) или флотацией.

При получении полевошпатовых концентратов из пегматитов, полевошпатовых песков из гранитов, основными минералами которых являются полевые шпаты и кварц, решаются следующие основные задачи.

I. Удаление минеральных примесей, из которых наиболее часто встречаются биотит, мусковит, серицит, ильменит, оксиды железа и некоторые другие минералы. Их удаление обычно осуществляют в режиме коллективной флотации в слабощелочной (рН 8,5-9,2) или нейтральной среде при использовании в качестве собирателя смеси реагентов разных классов. Основа реагентной смеси - жирные кислоты с добавкой алкилсульфоната; при повышенном содержании в руде слюды добавляют амин, при наличии сульфидов - сульфгидрильный собиратель. С целью повышения комплексности использования сырья примеси могут быть удалены последовательной флотацией: железосодержащих (темноцветных) минералов и о железенных зерен кварца и полевого шпата анионным собирателем или смесью анионного и катионного собирателей (при отношении 8 : 1) в нейтральной, слабощелочной или слабокислой среде; минералов слюды катионным собирателем (0,1-0,2 кг/т) после понижения рН пульпы серной кислотой до 5. Иногда цикл флотации слюды предшествует циклу флотации железосодержащих минералов.

II. Отделение полевых шпатов от кварца. Наиболее селективным является метод флотации полевых шпатов катионным собирателем (0,2-0,3 кг/т) в сильноокислой среде (рН 2-3) после обработки пульпы фтористоводородной кислотой (1-2 кг/т) с целью депрессии кварца и активации флотации полевых шпатов. Дорогую фтористоводородную кислоту можно заменить смесью NaF с серной или соляной кислотой. Кварцевый концентрат, получаемый камерным продуктом, должен содержать по кондициям стекольной промышленности 98—99 % кварца и не более 0,05—0,08 % железа.



**Рис. 16.1 Технологическая схема обогащения полевошпатового сырья на Чупинской обогатительной фабрике**

III. Разделение полевых шпатов. При использовании катионных собирателей полевые шпаты с повышенным содержанием  $K_2O$  (ортоклазовые, микроклиновые) избирательно депрессируются  $KCl$ , с повышенным содержанием  $Na_2O$  (альбитовые) лучше депрессируются  $NaCl$ , а с повышенным содержанием  $CaO$  (апортитовые) –  $CaCl_2$ . Обычно депрессируют флотацию той разновидности полевых шпатов, содержание которой в коллективном концентрате является

наиболее высоким. Концентрация депрессирующей соли в цикле селективной флотации должна быть высокой (6-10 г/л) и расход ее при использовании оборотных вод составляет 5- 10 кг/т. Расход катионного собирателя не превышает 0,1-0,2 кг/т. Полевошпатовые концентраты используют в керамической и абразивной промышленности. Содержание  $K_2O + Na_2O$  должно быть около 12 %, а содержание  $CaO$  не более 2 %. При переработке пегматитов и кварц-полевошпатовых песков извлечение полевых шпатов в концентраты достигает 95—98 %, а при флотации гранита — колеблется в пределах 62—92 %. Наибольшее применение имеют калиевые полевошпатовые концентраты с отношением  $K_2O:Na_2O > 2$ .

### ***Вопросы:***

- 1) Что такое полевошпатовое сырье?
- 2) Каков примерный состав полевых шпатов?
- 3) Каковы требования промышленности к полевым шпатам?
- 4) В чем преимущества комбинированного обогащения полевошпатовых руд (пегматита)?

## **Лекция 17**

### **Характеристика промышленных типов фосфоритов**

#### ***План:***

- 1) Характеристика фосфатов.
- 2) Ресурсы фосфоритов.
- 3) Характеристика основных месторождений фосфоритовых руд (в том числе фосфоритов Центральных Кызылкумов).

***Цель занятий:*** Ознакомить студентов основными типами фосфоритов, их происхождения и дать основные сведения о мировых ресурсах фосфоритов и промышленных типов фосфоритов.

1. Фосфор находится в земной коре в виде минералов большей частью химически стойких, нерастворимых в воде и почвенных растворах. Они встречаются повсеместно и часто в виде крупных скоплений.

Фосфоритами называют горные породы осадочного происхождения, важнейшая составная часть которых – группа минералов, представляющих собой кальциевые соли фосфорной кислоты.

Апатит имеет магматическое или метаморфическое происхождение.

В природе скопления фосфоритов весьма разнообразны. Они образуют как монолитные пласты, так и отдельные включения разной формы и величины в других типах осадочных пород. Каждый тип фосфоритов связан с определенной группой осадочных формаций, формирование которых происходило в различных климатических зонах и в разные периоды геотектонического развития крупных участков земной коры. В фосфатных минералах фосфоритов часть фосфора изоморфно замещено углеродом. Это влечет за собой понижение устойчивости решетки минералов в сравнении со фторапатитом, что заметно сказывается на их физических и физико-химических свойствах.

2. Мировые запасы фосфатного сырья ориентировочно составляют 152 млрд.т. руды, в том числе разведанные 23 млрд. т. На долю СНГ приходится около 12% от общих запасов. По запасу и добычу фосфатного сырья, страны мира располагают следующие положения: Марокко, США, СНГ, КНР. Ресурсы фосфатного сырья СНГ представлены апатитами и фосфоритами. Запасы фосфоритов составляют – 54% ресурсов фосфатного сырья.

Промышленные месторождения фосфоритовых руд представлены Желваковым, ракушечниковым, микрозернистым и остаточным – метасоматическим типами. По запасам  $P_2O_5$  Каратауский бассейн является второй после Хибин сырьевой базой. Они характеризуются сравнительно высоким содержанием в рудах  $P_2O_5$  (22 – 30%).

Ценность любого месторождения фосфатных руд определяют не только их запасами и содержанием  $P_2O_5$ , но и наличием или отсутствием различных примесей, а также технической возможностью и экономической целесообразностью переработки их на фосфорсодержащие продукты.

***Таб.17.1 Химический состав фосфатного сырья месторождений СНГ  
в пересчете на сухое вещество %.***



Фосфаты	Не- раст. оста- ток	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	MgO	F
Кольский апатитовый концентрат	0,2-1,5	39,4	52,0	0,1-0,3	0,5– 0,9	-----	0,1- 0,2	2,8- 3,1
Каратау (в недрах)	10-18	24–26	35 – 42	1,3	1,3	3 - 10	0,5 – 5	2,1– 2,8
Каратау (Чулактау) флото концентрат	13,0	27,5	41,4		2,2	3,8	2,1	2,9
Вятский мытый	15,6	23,5- 25,0	36- 39,5	3,8 – 5,5	2,8 – 3,5	4,4– 5,0	0,8	2,5– 3,0
Вятский флото- концентрат	4,3-6,4	28,0- 28,2	43,9- 45	3,1 – 3,4	0,6 – 1,1	5,7– 6,8		2,2– 3,2
Егорьевский мытый	17- 18,5	21,4- 23,3	36,5- 35	7,0 – 7,6	3,2 – 4,0	4,1– 5,3		2,0– 2,6
Егорьевский флото- концентрат	5,0	28,5	43,2	4,0	1,5	5,0		2,9
Курский (Шигров- ский) первичный концентрат	45,8	16,1	26,2	2,9	0,03	3,1	0,6	1,9
Брянский (Полинское) первич- ный концентрат	37,6	17,1	29,4	1,8	1,0	5,2	0,5	2,1
Эстонский (Маарду) первич. Концентрат	20,0	24,0- 26,0	35,0- 37	2,0-2,5	1,2-1,4	3,5		2,3
Актюбинский (Ново- украинский) мытый	32,7	19,1	31,5	3,3	1,4	4,1	0,6	2,5

--	--	--	--	--	--	--	--	--

Актюбинский (богдановский) флотоконцентрат	11-13,0	25,0-25,8	40,5-42	2,4-2,6	1,0-1,4	4,5-4,9		2,9-3,2
Кингисеппский руда	68,4	6,7	12,52	3,07		10,26	2,66	0,22
Кингисеппический (флотоконцентрат)	8-12	22-28	36-44	1,2-1,3		6-7	1,8-6,5	1,7-2,5
Чувашский	3,51	29,45	45,82	3,73	0,03	5,78	0,28	3,65
Подольский	3,62	36,18	49,79	2,50	0,23	4,43	0,35	0,57
Кролевецкий	35,49	18,69	28,91	2,89	2,50	3,50	0,41	1,99
Изюмск ий	31,28	20,03	31,91	3,19	2,31	3,75	0,96	2,16
Чилисайский концентрат	16,10	23,40	39,30	2,00	1,60	3,60	0,70	3,00
Верхникамский концентрат	19,43	22,50	36,98	3,77	2,10	5,67	0,30	2,37
Белозимский концентрат	4,49	36,48	47,90	2,00	1,10	1,04	2,1	2,83
Ошурковский концентрат	3,83	35,95	49,12	1,31	1,30	2,00	0,50	2,69

3. Фосфоритные месторождения образованы, как правило, на основе осадочных пород, сформировавшихся в морских бассейнах нормальной солености. Предложенная Б.М Гиммельфарбом классификация делит фосфоритовые месторождения на три типа: - платформенные, геосинклинальные (осадочных фосфоритов) и третий тип месторождения метаморфогенных фосфоритов. Каждый из первых двух типов месторождений подразделяется по крупности фосфоритоносных компонентов на три подтипа: месторождения желваковых, зернистых и ракушечных и пластовых (микрозернистых) фосфоритов. В настоящее время известно более 20 крупных фосфоритовых бассейнов, на которых сосредоточено около 95% мировой добычи фосфоритов. К наиболее крупным месторождениям относится Каратауский фосфоритоносный бассейн. На территории Каратауского фосфоритоносного бассейна выявлено 45 месторождений, при этом основные промышленные запасы руд сосредоточены на пяти главнейших месторождениях Чулактау, Аксай, Джанатас, Какджон и Коксу (табл.1). Фосфоритные руды подразделяется на три основных промышленных типа: богатые (Джанатас, Какджон) содержащие – 28 – 30%  $P_2O_5$ , рядовые 21 – 25%  $P_2O_5$ , бедные – 18 – 21%  $P_2O_5$ .

В 1984 – 85 годах на Джерой – Сардаринском месторождении в Центральных Кызылкумах была завершена детальная разведка, в результате которой в первые в Узбекистане была основана надежная сырьевая база для промышленности фосфорсодержащих удобрений. Зернистые фосфориты Центральных Кызылкумов, не имеют аналогов среды фосфоритовых месторождений СНГ и по составу близки к фосфоритам месторождений Северной Африки – карбонатному типу.

Утвержденные геологические запасы участков Джерой-Сардара и Тошкура в количестве 241млн.т. руды с содержанием 16,1%  $P_2O_5$ . А общие ресурсы  $P_2O_5$  с учетом разведенных запасов по Кызылкумскому бассейну оцениваются в 1,56 млрд.т. при среднем содержании в руде 19%  $P_2O_5$ .

### ***Вопросы для повторения:***

- 1) По происхождению назовите наименования фосфорсодержащих горных пород?
- 2) В чем разница между ними?
- 3) К чему приводит изоморфное замещение фосфора с углеродом в фосфатных минералах фосфоритов?
- 4) В чем определяется ценность фосфатных руд?

## **Лекция 18**

### **Химический и минеральный состав фосфоритов**

#### ***План:***

- 1) Характеристика фосфатных минералов
- 2) Химический и минеральный состав фосфоритов ( в том числе фосфоритов Центральных Кызылкумов)

***Цель занятий:*** Ознакомить студентов основными фосфатными минералами и их сопутствующими другими минералами. Обосновать необходимости обогащения сырья с их химическими и минералогическими составами

( на примере фосфоритов Центральных Кызылкумов).

**1. Фосфор** принадлежит к числу довольно распространенных элементов. Вследствие легкой окисляемости фосфор в свободном состоянии в природе не встречается. (№ 15 элемент. 5 группа: 3 периоды: 5 групп  $m=31,3$  гр)

Источником получения фосфора служит минерал апатит ( содержит 41-42% пентоксида фосфора  $P_2O_5$  и горная порода – фосфорит ( состоящая из фосфата, близкого по составу к апатиту и ряда не фосфатных минералов, содержит 5-36% пентоксида фосфата).

Открытый в 1969 г. Х. Брантом фосфор (германия) первоначально был назван «холодным огнём», затем фосфором, что в переводе с греческого («фос» - свети и «фор» - несу) означает «светоносный» (светящееся в темноте вещество). Промышленное производство фосфора было организовано во второй половине XIX в.

Примерно до 90-95% мировой добычи фосфатного сырья используется для производства минеральных удобрений. Внесение в почву 1т пентоксида фосфора дает прирост уржака озимой пшеницы до 20-25т, картофеля и сахарной свеклы до 60-70т (до 300кг 1га) хлопко-сырца до 5-6т.

Остальные 5-10% фосфатного сырья расходуются на получение элементарного фосфора, фосфорной кислоты и различных солей, применяемых (в народном хозяйстве, в медицине, в фармакологии, химической, пищевой промышленности, в животноводстве и др.)

Источником получения фосфора служат фосфатные минералы. В природе известно свыше 120 фосфатных минералов. Наиболее распространены и имеют промышленное значение минералы апатитовых и фосфоритовых групп, основной из которых в последней – фторапатит  $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ . К апатитам относятся минералы с общей формулой

$Ca_{10}(PO_4)_6R_2$  (где R – фтор, хлор и гидроксил). Некоторая часть ионов – Ca в апатитах обычно замещена ионами Sr, Ba, Mg, Fe, Mn, а также трехвалентных редкоземельных элементов.

Другие апатитовые минералы являются продуктами замещения части фосфора углеродом (карбанат апатит, франколит и курсит): в качестве заместителей могут выступать элементы полуметаллов (железо, алюминий), а также щелочные металлы. В результате получается также апатитовые минералы, как крандоллит и милезит. Апатит имеет магматическое или метаморфическое происхождение. Из апатитов наиболее распространен фторапатит, меньшее – гидроксил апатит и ещё реже – хлорапатит. Апатиты входят в состав многих изверженных пород. Вкрапленные в них или сопутствующие им другие минералы магматического происхождения имеют кристаллическое строение. К ним относятся нефелин (натрий, калий)  $AlSiO_4 \cdot nSiO_2$ , пироксены, эгирин  $NaFe(SiO_3)_2$  титаномагнетит  $Fe_3O_4 \cdot xFeTiO_2$ , ильменит  $FeTiO_3$ , сфен  $CaTiSiO_3$ , полевые шпаты и др.

2. Фосфориты – осадочные образования. Месторождения осадочных фосфоритов образовались в результате выветривания фосфатных пород, уноса их реками в моря.

Различают следующие группы и типы фосфоритов. В зависимости от условия накопления фосфатного вещества фосфориты подразделяется на три группы:

- Хемогенные, образованные химическим путем;
- Органогенные, образовавшийся за счёт скопления погибших организмов или органических выделения;
- Вторичные, т.е. руда проявления прошедшие стадию размыва и последующей концентрации.

По вещественному составу фосфориты подразделяется на пять типов

1. желваковые ( Вятко – камское месторождения);
2. ракушечниковые ( Эстонии);
3. микрозернистые (месторождения Каратау);
4. остаточные – метасоматические ( Белкинское);
5. зернистые ( Африканский тип).

В подавляющем большинстве фосфориты состоят из фторапатит. Реже из карбонатапатита, фторгидрооксилапатита. Кроме фторапатит, в фосфатное вещество некоторых фосфоритов входят также франколит ( фторкарбонатапатит), и курскиит.

Фосфоритовые руды отличается от апатитовых высокой дисперсностью содержащихся в них фосфатных минералов и тесным срастанием их с сопутствующими минералами – примесями.

Вследствие высокой дисперсности фосфатного вещества фосфориты в отличие от апатитовых руд обладают большой удельной поверхностью и растворяются в кислотах быстрее апатита.

Фосфоритные руды помимо фосфатного вещества содержат значительного количества других минералов: глауконита  $(R_2O + RO)R_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$  ( где  $R_2O$  –  $Na_2O$  и  $K_2O$ ,  $RO$  –  $MgO$ ,  $CaO$  и  $FeO$ ,  $R_2O_3$  –  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$  ); лимонита  $2Fe(OH)_3 \cdot Fe_2O_3$  ; кальцита  $CaCO_3$ ; доломита  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ; магнезиальных силикатов ( например форстерита  $MgSiO_4$ ); каолина  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ; пирита  $FeS_2$ , полевых шпатов, кварца, и других, а также небольшое количества органического вещества.

Джерой – Сардаринское месторождения фосфоритов Центральных Кызылкумов расположено в центральной части Кызылкумского горно – рудного района в Тамдинском и Канимехском районах Навоийской области. Ближайшим населенным пунктом является поселок Мурунтау, расположенной в 30 км.

Общие запасы зернистых фосфоритов оцениваются в 10 млрд. т руды утвержденные запасы фосфоритов Кызылкума составляет 47 млн. т. 100%  $P_2O_5$  среднее содержание фосфатного ангидрида в руде составляет 19,4%.

Фосфориты сложены в основном фосфотизированными фаунистическими остатками, скрепленными тонкозернистым кальцитовым цементом.

### ***Вопросы:***

- 1) В чем характеризуется минералогический состав фосфоритов Центральных Кызылкумов?
- 2) На сколько типов подразделяются фосфориты по вещественному составу?
- 3) На сколько групп подразделяются фосфориты в зависимости от условий накоплений фосфатного вещества?
- 4) В скольких миллиардов тонн руды оцениваются общие запасы зернистых фосфоритов Центральных Кызылкумов?

## **Лекция 19**

### **Область использования фосфорсодержащих руд**

#### ***План:***

- 1) Использование фосфора в народном хозяйстве
- 2) Общие требования к фосфатному сырью для химической переработки

***Цель занятий:*** ознакомить студентов с основными областями применения фосфора.

1. Промышленное производство фосфора было организовано во второй половине XIX в. Примерно до 90 – 95 % мировой добычи фосфатного сырья используется для производство минеральных удобрений.

Источником получения фосфора служат фосфатные минералы. В природе известно свыше 120 фосфатных минералов. Наиболее распространены и имеют промышленные значения минералы апатитовых и фосфоритовых групп.

В соответствии с решениями Президента и Кабинета министров Республики Узбекистан возобновлены проектно-изыскательские работы на Джерой – Сардаринского месторождения фосфоритов.

Фосфатные минералы по составу сходны с фтор апатитом  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \text{F}_2$ . От апатита фосфатные минералы отличаются тем, что в них изоморфно замещена часть фосфора углеродом или серой, а иногда в кристаллическую решетку входят гидроксильные группы.

В природе вначале образуются фосфатные минералы, в кристаллической решетке которых сосредотачиваются углерод и гидроксильные группы. Эти минералы имеют высокое содержание фосфатной части, растворяются в почвенных кислотах (так называемого лимонно-растворимого фосфата). Руды, содержащие такие минералы, используются в качестве удобрений в виде фосфоритной муки.

Мощные толщи верхних слоев месторождений воздействуют на фосфатные минералы высоким давлением и температурой, при этом фосфатное вещество обогащается фосфором за счет вытеснения части углерода и гидроксильных групп, а фтор - карбонат апатит (фосфорит) переходит во фтор апатит (apatit).

Кальциевые фосфаты ( $\text{F} > 3\%$ ) с изоморфизмом  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$  фтор-карбонат апатиты (франколиты) имеют наибольшие распространения в фосфоритовых месторождениях; их формулы -  $\text{Ca}_{10-n/2}(\text{PO}_4)_{6-n}(\text{CO}_3)_n\text{F}_2$ , где n - число атомов фосфора, замещенных углеродом.

Фосфор фторкарбонатапатитов замещается также серой по схеме  $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PO}_4^{3-}$  с образованием сульфатзамещенного фосфата типа  $\text{Ca}_9\text{P}_5\text{SO}_{24}\text{F}_2$ .

Самостоятельную группу фторкарбонатапатитов образуют фторгидроксилкарбонатапатиты типа  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-n}(\text{F}, \text{OH})_2$ , в которых часть фтора замещена гидроксильной группой по схеме  $\text{OH}^- \rightarrow \text{F}^-$ . Такие фосфориты составляют месторождение ракушечных фосфоритов (Прибалтики).

В фосфоритах кроме фосфатного вещества содержатся минералы:

- 1) Терогенного характера (отвечающие составу среды, в которой образовались фосфориты);
- 2) Аутогенного происхождения;
- 3) Продукты образующиеся в процессе превращений фосфоритов.

К первой группе минералов относятся кварц и полевые шпаты. В желваках фосфоритах кварца содержится до 50-75%, размер зерен - 0,15(0,5) мм.



Ко второй группе минералов относятся глауконит, кальцит, доломит халцедон, органическое вещество и некоторые радиоактивные минералы.

Глауконит  $[(K, Na)_2(Fe^{3+}, Al, Mg)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2]$  содержится в платформенных фосфоритах, размер зерна от 0,01 до 0,5 мм.

Кальцит  $CaCO_3$  пронизывает фосфатную массу платформенных фосфоритов цементируя вместе с фосфатом терригенные минералы.

Доломит  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$  в рудах Каратау и Кызылкумов присутствует в виде тонкокристаллических зерен размером 0,01-0,5 мм образует основную массу цемента фосфата.

Халцедон  $SiO_2$  содержится в пластовых фосфоритах в виде пыли размером в несколько микрометров или цемента, скрепляющего зерна фосфата.

Органическое вещество состоит из битумов, гуминовой кислоты и остаточного угля.

В небольших количествах содержатся пирит  $FeS_2$ , сидерит  $FeCO_3$ , шамозит

$Fe^{2+}$ ,  $Al[Si_3AlO_{10}(OH)_6 \cdot nH_2O]$ . Третья группа минералов представлена бурым железняком, гипсом, вторичными карбонатами кальция (кальцит, арагонит), апатитом, тремолитом и др. Химический состав фосфатных руд месторождений стран СНГ представлены в таблице- 1. При наличии в фосфоритах крупного кварца их обогащают методом избирательного измельчения. Мягкий фосфат легко измельчается, переходя в мелкозернистый продукт, а кварц концентрируется в крупнозернистом. Фосфатная часть отделяется от кварца грохочением. Метод опробован на рудах Полпинского и Кингисеппского месторождений, однако промышленного применения не нашел.

Промывка руд применяется для обогащения Желваковых фосфоритов. При промывке осуществляется дезинтегрирование глинистого материала, цементирующего желваки фосфата. Для промывки применяют бутары, скрубберы, корытные мойки, промывочные башни, классификаторы. Расход воды составляет от 1 до 6 м<sup>3</sup> на 1 т руды.

Электромагнитная сепарация основана на различии магнитных свойств минералов. Для сепарации используют полиградиентные сепараторы обеспечивающие напряженность в рабочей зоне более  $1,6 \cdot 10^6$  А/м.

Работами С.Ф. Шинкоренко, В.Ескородского, Т.И. Кайтмазовой, выполненными в ГИГХСе, показана возможность удаления магнитной сепарацией глауконитов из пульпы, поступающей на флотацию, в результате возрастает извлечение  $P_2O_5$  в концентрате на 2% без снижения его качества. При электростатической сепарации используется способность минералов приобретать электрические заряды. В электростатическом поле при напряжении 60-90кВ траектории падения частиц отклоняются у кварца в одну сторону, а у фосфата – в другую.

**Таб.19.1 Химический состав фосфатных руд месторождений стран СНГ**

Типы фосфоритов	Лито- генетические разновидности	Место рождение	Содержание, %					
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Оолитово- зернистые (мик- розернистые)	Глинисто- кремнистые	Джанатас, Коксу	7-15	30- 60	5-7	0,5-4	1-2	3-4
	Мономинераль- ные	Джанатас, Кокджон	28-32	6-12	3-7	0,5-3	1-2	0,5-1
	Карбоната - кремнистые	Джанатас, Аксай	21-26	10- 20	5-10	2-5	1,5-2	0,5-2
Афанитовые	Карбонатовые	Белкинское, Хуб- сугульское	10-29	9-27	10- 20	4-7	1-2	1-5
Зернистые и ра- кушечные	Песчанистые	Гулиобские	5-15	50- 70	0,5-6	0,5-2	1-3	3-5
	Карбоната - песчанистые	Кингисеппское	6-7	70- 80	20- 30	1-2	0,5-2	0,5-1
	Песчанистые, кварцевые	Маарду, Тоолсе	10-12	60- 65	1-2	0,5-1	1-2	1-2
Желваковые (конкрецион- ные)	Глинистые	Вятско-Камское	12-15	30- 40	5-6	0,5-2	8-14	4-8
	Глауконитовые	Егорьевское	12-14	25- 35	3-6	1-2	4-12	4-6
	Песчанистые, кварцевые	Актюбинское, Полпинское	6-13	50- 60	1,5-6	1-2	2-5	2-3
Остаточно- метасоматиче- ские	Рыхлые и каме- нистые	Белкинское, Тел- кеское	10-25	13- 40	3-5	0,5-2	3-7	5-12
Кристаллические	Мономинераль- ные	Чулактау	28-30	10- 12	2-4	1-3	1-2	0,5-1
Зернистые	Кварц- карбонатовые	»	21-26	10- 16	8-10	3-5	1-2	1-3
	Кварц- диопси- довые	Людянское	3-10	40- 60	0,1-3	3-12	1-2	1-2

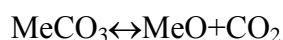
Работами А.И.Ангелова, Ю.Н.Набилина выполненными в ГИГХСе и на опытно – промышленной установке ПО «Фосфорит», показана возможность доводки флотационных концентратов по содержанию  $P_2O_5$  с 26 до 32-34% при выходе 60% и извлечении до 70% от операции. Такой концентрат пригоден для химической переработки с получением различных видов минеральных удобрений.

В зарубежной практике электростатическую сепарацию применяли при обогащении флоридской руды (США). Из хвостов промывки руды, содержащей 15,5%  $P_2O_5$  при извлечении 80%.

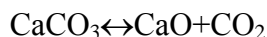
Термическое обогащение (обжиг). В мировой практике обогащения фосфатных руд широкое распространение получило термическое обогащение (обжиг). В основном обжиг применяется для облагораживания фосфатных руд США и Северной Африки. Процесс осуществляется в печах кипящего слоя, среди которых преимущество распространение получили трех ступенчатые. Из 19 крупнотоннажных печей, введенных в эксплуатацию, 15 печей кипящего слоя имеют общую мощность около 16 млн. т/год обожженных фосфоритных концентратов.

Руды (концентраты), содержащие кальцит, магнезит, сидерит, подвергнутые термическому воздействию при температуре 850-1100°C, разлагаются с выделением при последующей переработке оксидов кальция, магния и железа.

При нагревании до определенных температур карбонаты кальция, магния, марганца разлагаются на оксид металла и углекислый газ по реакции



Например, декарбонизация углекислого кальция идет по реакции



Диссоциация карбоната кальция обратимая реакция. Ее направление зависит от температуры и диссоциирующий карбонат кальция.

Выход обожженного продукта (% массы сухого сырья) определяется по формуле

$$\gamma = \beta_{CaO} + \beta_{MgO} + \beta \sum SiO_2 + (Fe_2O_3 + Al_2O_3) + n(1+x),$$

где  $\beta_{CaO}$  и  $\beta_{MgO}$  – содержание CaO и MgO в сырье, %;

$$\beta \sum SiO_2 + (Fe_2O_3 + Al_2O_3)$$

– суммарное содержание в сырье  $SiO_2$  и  $(Fe_2O_3 + Al_2O_3)$ , %; n – потери при прокаливании, %; x – степень декарбонизации сырья при обжиге.

Во время обжига сырья протекают реакции в твердой фазе между  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ , CaO и MgO и оксидами  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , содержащимися в руде или концентрате.

При высоких температурах (1000, 1200°C и выше) увеличивается подвижность ионов и катионов, находящихся в решетке кристаллов этих веществ. Образуются силикаты, алюминаты и

ферриты кальция, поэтому в состав продуктов обжига сырья обычно входит двух кальциевые силикаты, однокальциевый алюминат и двух кальциевый феррит.

При выборе технологии обогащения фосфоритовых руд учтены следующие положения, вытекающие из современного мирового опыта обогащения руд на аналоговых месторождениях:

Сухие способы обогащения проще и дешевле в сравнении с мокрыми процессами. до настоящего времени сухие способы достаточно широко используются, в том числе на крупных обогатительных фабриках.

Сухие схемы обогащения включают операции: избирательного дробления и дезинтеграцию, грохочение, обеспыливание и кальцинирующий обжиг.

Мокрые процессы обогащения включают сочетание и чередование подготовительных операций (репульпация руды, избирательная дезинтеграция, оттирка поверхности фосфатных зёрен) с операциями разделительными (классификация по крупности на грохотах, гидравлическое обесшламливание) с последующей флотацией и обжигом.

Наиболее близким аналогом Кызылкумских фосфоритов является фосфатно-карбонатная руда пустыни Негев Израиль. Фосфатные зёрна преобладающей крупностью 0,5 – 0,07 мм цементированы кальцитом. Содержание  $P_2O_5$  – 23 %.

Для кызылкумских фосфоритов флотационное выделение кальцита затруднено тем обстоятельством, что значительная его часть представлена микрозернистыми включениями внутри фосфатных зёрен – эндокальцит (в отличие от экзокальцита цемента). Поэтому применение флотационного метода обогащения фосфоритовых руд Джерой-Сардаринского месторождения на данном этапе исключается, но требует дополнительных исследований в этой области. На основании вышеперечисленных положений, предпочтение отдано сухим способам обогащения фосфоритовых руд Джерой-Сардаринского месторождения фосфоритов. В последнее время (2004 г.) по данным КФК НГМК, в 2-3 км от Джерой – Сардары найден подземный источник воды. Это дает широкую возможность при разработке технологии обогащения фосфоритовых руд мокрым способом. Этим заинтересованы и зарубежные партнеры.

**2.Химической переработке в фосфорсодержащие продукты подвергаются либо непосредственно сырье фосфатные руды, либо их концентраты. При этом наибольшее значение имеет содержание  $P_2O_5$  в руде или в концентрате (больше >24,5%) Важную роль играет также содержание полуторных окислов, ( $Fe_2O_3$ ,  $R_2O_3$  |  $P_2O_5 < 4$ ) карбонатов (<5-6%) и магний содержится в природных фосфатах, главным образом в виде доломита.**

$Mg\ Ca\ (CO_3)_2$  его присутствие значительно затрудняет производство суперфосфатов. При разложении фосфорита серной кислоты ион магния переходит в раствор, то есть в жидкую фазу суперфосфата, образуя хорошо растворимый моно магний фосфат, что повышает гигроскопичность и слеживаемость продукта

Содержание диоксида кремния. В природных фосфатах кремнезем и частично трудно растворимые силикаты входят в состав так называемого не растворимого остатка. Диоксид кремния в большинстве случаев не оказывает вредного действия при химической переработке природных фосфатов. Однако повышение его содержания соответственно понижает содержание  $P_2O_5$  в природных фосфатах. Переходя в состав удобрения, диоксид кремния понижает в них концентрацию действующих веществ.

При азотнокислотной переработке природных фосфатов, содержания в них растворимого в азотной кислоте диоксида кремния увеличивает расход азотной кислоты и ухудшает условия фильтрования пульпы, что в свою очередь приводит к увеличению потерь  $P_2O_5$  в технологическом процессе. Кондиции на получаемые в результате обогащения фосфоритов концентраты зависят от характера их последующего использования. Концентраты, используемые для получения фосфоритной муки (в качестве удобрения на кислых почвах), должны содержать не менее 20-29%  $P_2O_5$ : для производства желтого фосфора – 24-25%  $P_2O_5$ ; для кислотной переработки (с получением суперфосфата нитрофоса, аммофоса и др.) – 24 - 28%  $P_2O_5$ , кальциевого - магниевых фосфатов – 27 - 28%  $P_2O_5$  и термофосфатов – 24 - 26%  $P_2O_5$ . Фосфатные концентраты, поставляемые разными странами на международный рынок, имеют высокие содержание фосфата и низкое содержание вредных примесей ( $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CO_2$ ). Концентраты, с содержанием  $P_2O_5$  ниже 30% на международный рынок практически не поступают и перерабатываются на фосфорную кислоту и минеральные удобрения вблизи места производства. К ним предъявляются следующие требования:

$P_2O_5$  - до 31,1%,  $CaO$  - 45%,  $Fe + Al$  - 3,5%,  $MgO$  – 0,4%, нерастворимый остаток - 10-15%.

### ***Вопросы:***

- 1) Почему фосфор в свободном состоянии в природе не встречается?
- 2) Какие минералы фосфатных руд наиболее распространены и имеют промышленное значение?
- 3) В каком минерале содержание пента оксида фосфора самое высокое?
- 4) Как влияет органическое вещество в составе фосфоритов, на поведение образовавшейся пены, при кислотной переработке?

## Лекция 20

### Методы обогащения фосфатов

#### *План:*

- 1) Обогащение апатитовых руд
- 2) Обогащение фосфоритовых руд
- 3) Характеристика термического и химического метода обогащения.

**Цель занятий:** Дать общие понятия о существующих методах обогащения фосфатных руд.

1. Основным минералом в рудах является апатит- $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6[(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})_2, \text{CO}_3]$ , концентраты которого являются основным сырьем для производства фосфорных удобрений.

Основным источником получения апатитовых концентратов является апатит нефелиновые руды. Главные минералы в них - нефелин, апатит, эгирин и сфен, второстепенные – магнетит, титаномагнетит, ильменит.

Получаемые апатитовые концентраты должны содержать не менее 39,4 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ , не более 3 % полуметаллов окислов ( $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) и остаток на сите 0,18мм должен составить не менее 11,5 %. Они используются для получения фосфорной кислоты, двойного и тройного суперфосфата, фосфора, аммофоса, фтористо-водородной кислоты, ее солей и др.

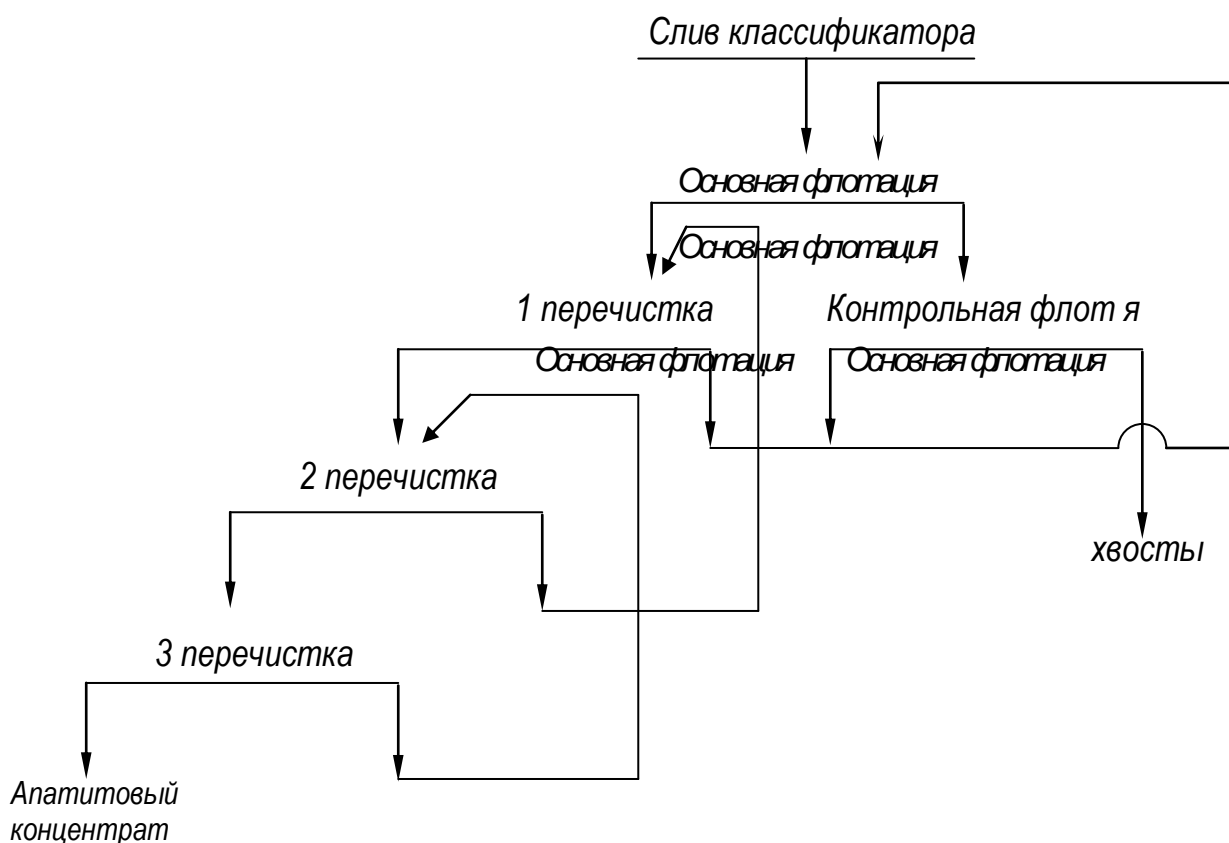
При комплексной переработке апатит-нефелиновых руд получают также: нефелиновый (28,5-29%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), титаномагнетитовый (77-80%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и 14%  $\text{TiO}_2$ ), сфеновый (28%  $\text{TiO}_2$ ) и эгириновый концентраты, эффективно используемые в народном хозяйстве. Так, нефелиновый концентрат является сырьем для получения алюминия, производства стекла, цемента, кальцинированной соды; сфеновый – используется для получения диоксида титана; эгириновый – для извлечения ванадия и производства керамических изделий.

Все апатитовые руды, несмотря на их разнообразие, обогащаются одним методом – флотацией.

Апатит-нефелиновые руды Хибинских месторождений характеризуются достаточно высоким содержанием в них  $\text{P}_2\text{O}_5$  (16-17%), сравнительно крупным вкраплением минералов и значительным различием физико-химических и флотационных свойств разделяемых компонентов. Это позволяет при применении простого технологического режима флотационного обогащения,

после дробления и измельчения до 50-55% класса  $-0,074$  мм получать высококачественные концентраты (39,4%  $P_2O_5$ ) при извлечении 92-93%.

Флотационное извлечение апатита из апатит-нефелиновых руд осуществляется в естественной щелочной среде (pH 9,3-9,7), обусловленной присутствием нефелина  $(Na,K)_2 Al_2Si_2O_8 \cdot nSiO_2$ , смесью технических продуктов (сульфатного мыла и отходов мыловаренного производства) при расходе 0,2-0,4 кг/т, с добавками едкого натра 0,1-0,2 кг/т для омыления собирателя и жидкого стекла 0,015-0,1 кг/т для пептизации шламов и депрессии минералов породы.



**Рис. 20.1 Флотация апатитовой руды на апатит-нефелиновой обогатительной фабрике**

**2.** Фосфоритные руды, наряду с апатитовыми, являются основным сырьевым источником фосфора. Наиболее крупные запасы их сосредоточены в России, Казахстане, Эстонии США и Марокко. Среднее содержание  $P_2O_5$  в рудах составляет около 13%, тогда как в США оно равно 15-32%, а в Марокко—29-34%

Фосфориты являются горной породой. Фосфатное вещество в них представлено соединением типа  $\alpha Ca_3(PO_4)_2 \cdot \beta CaF_2 \gamma CaCO_3$ , содержащим 33-36%  $P_2O_5$ . В желваковых фосфоритах оно цементирует (часто вместе с карбонатами, оксидами железа) отдельные конкреции (размером до 5-10 см), состоящие из кварца, глауконита, глинистых и других не фосфатных минералов, и рассеянные во вмещающих породах (песке, глауконите, меле, глине, известняке и др.).

В зернистых и ракушечных фосфоритах, наоборот, фосфатизированным мелкие галечки и ракушки цементируются не фосфатным глинисто–железистым, силикатным или карбонатным цементом. В зависимости от характера последнего руды называют фосфоритным песчаником или фосфатизированным известняком.

В пластовых фосфоритах сплошная массивная порода фосфотизирована тонкими зернами фосфатного вещества с фосфатно-карбонатным и фосфатно-кремнистым цементом. Фосфориты состоят в основном из фосфата, карбонатов (кальцита, доломита) и халцедона. Глауконит встречается очень редко.

Кондиции на получаемые в результате обогащения фосфоритов концентраты зависят от характера их последующего использования. Концентраты, используемые для получения фосфоритной муки (в качестве удобрения на кислых почвах), должны содержать не менее 20—29%  $P_2O_5$  : для производства желтого фосфора –24-25)  $P_2O_5$  : для кислотной переработки (с получением суперфосфата нитрофоса, аммофоса и др.) –24-28%  $P_2O_5$ , кальциевого- магниевых фосфатов –27-28%  $P_2O_5$  и термофосфатов-24-26%  $P_2O_5$

Фосфатные концентраты, поставляемые разными странами на международный рынок, имеют невысокие содержание вредных примесей ( $F_2O_5$ ),  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CO_2$ ). Концентраты, с содержанием  $P_2O_5$  ниже 30% на фосфорную кислоту и минеральные следующие требования:  $P_2O_5$ -до 31,1%,  $CaO$ -45%,  $Fe + Al$ -3,5%,  $MgO$  – 0,4%, нерастворимый остаток-10-15%.

**3. Обжиг фосфоритовых руд** осуществляется с целью решения одной или нескольких задач:

- термическое разложение карбонатов при температуре 950-1000 °С в печах кипящего слоя с выделением углекислоты и образованием портландита  $MgO$  и извести  $CaO$ , которые удаляются в виде тонких шламов после гашения обожженной руды водой, оттирки и диспергирования продуктов гашения. Содержание  $P_2O_5$  в фосфатном материале возрастает при этом 33-35%:
- удаление (в результате разложения при температуре 300-350° С) присутствующего в рудах органического вещества, затрудняющего химическую переработку фосфоритов из-за образования в реакторах устойчивой пены. Вследствие удаления органического вещества, углекислого газа и кристаллизационной воды повышается также содержания  $P_2O_5$  на 2-5%: возрастание хрупкости руды в 2-2,5 раза результате обжига увеличивает производительность мельниц и обеспечивает возможность более полного раскрытия сростков без увеличения выхода тонких классов. Дегидратация основных минералов и переход различных солей, в свою очередь, увеличивает скорость оседания тонких шламов в 2-2,5 раза и скорость их фильтрования в 4-6 раз:
- резкое уменьшение растворимости оксидов железа и алюминия в кислотах после обжига при температуре 900-1000°С, что позволяет значительно улучшить технологию химической переработки фосфоритов и снизить на 30% расход кислоты:



- возрастание флотуемости фосфата при ухудшении флотуемости минералов породы, что позволяет улучшить селективность процесса флотации и технологические показатели обогащения;
- увеличение магнитной восприимчивости глауконита и минералов железа, что обеспечивает возможность более эффективного их удаления магнитной сепарацией.

За рубежом обжиг фосфоритных руд применяют для доводки концентратов (например, во Флориде и Северной Каролине). Применение кальцинирующего обжига широко развито в Северной Африке.

Большое разнообразие типов и технологических особенностей, фосфоритных руд привело к многообразию технологий их переработки.

Химические методы, применяемые в сочетании с методами и операциями механического обогащения или взамен их для достижения более высоких показателей при обработке трудно-обогатимых руд, составляют специфическую область технологии минерального сырья - химическое обогащение.

Термодинамическая оценка физических свойств фосфорсодержащих минералов имеет существенное значение при химическом обогащении, т.е. при избирательном разложении или выщелачивание пустой породы руды.

Термодинамическая сравнительная устойчивость химических соединений, в том числе минералов определяется соотношением энергий их образования (энергия Гиббса).

Величины  $\Delta H^0$  для кальцита и апатита соответственно равны  $-1188$  и  $-4110$  кДж/моль, что определенно указывает на большую устойчивость апатита.

К химическому обогащению относят две группы различных по своему назначению процессов, которые органически связаны с общей технологической схемой.

Во-первых, это процессы избирательного растворения или химического превращения части входящих в состав руды минералов для отделения компонентов пустой породы, вредных примесей, а иногда и некоторых ценных элементов от ценных компонентов, остающихся в неизменной или химически несущественно измененной минеральной форме.

Во-вторых, к области химического обогащения относят химические процессы переработки упорных промежуточных продуктов обогащения и низкосортных концентратов, которые не могут быть эффективно доработаны механическими методами.

### ***Вопросы:***

- 1) Чем обуславливается необходимость обогащения фосфатных руд?
- 2) По каким причинам осложняется флотационное обогащение фосфоритовых руд?
- 3) На чем основано химическое обогащение фосфатных руд?
- 4) На чем основано термическое обогащение фосфатных руд?

## Лекция 21

### Минерально-технические особенности обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов

#### План:

- 1) Химико-минералогический состав фосфоритов Центральных Кызылкумов
- 2) Обогащение фосфоритовых руд
- 3) Технологические процессы обогащения фосфоритовых руд

**Цель занятий:** Дать общие понятия о особенностях обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов.

1. Общие запасы зернистых фосфоритов оцениваются в 10 млрд. тонн руды. В Кызылкумском бассейне наиболее полно разведаны Джеройское, Сардарьинское, Ташкуринское, Каракагенское, Джетымтауское месторождения. Запасы руды на самом крупном месторождении бассейна-Джерой-Сардаринском уже утверждены и составляют 240 млн. тонн (47 млн. тонн  $P_2O_5$ ). Прогнозные запасы до глубины 100 м составляют более 100 млн. тонн  $P_2O_5$ . В фосфоритовых рудах (с учетом 20%-ного разубоживания вмещающими мергелями) содержится 16%  $P_2O_5$ . По составу они очень близки к фосфоритам крупнейших месторождений Северной Африки Хурибга, Джебель - Онк, Гафса, Абу-Тартур.

Из нескольких фосфоритовых горизонтов практический интерес представляют два верхних пласта суммарной мощностью 1-1.3 м. Их разделяют 8-12 метровая толща слабо фосфатизированных мергелей. Содержание  $P_2O_5$  в большинстве проб 1 пласта 16-19%, II-21-23%. Порода песчаного облика бело-серого, иногда буроватого, охристо-бурого и зеленовато-серого цвета, более темная окраска характерна для сравнительно глубоко залегающих от поверхности пластов (40 м и более). Границы фосфоритов и вмещающих мергелей довольно четкие. Фосфориты сложены в основном фосфатизированными фаунистическими остатками, скрепленными тонкозернистым кальцитовым цементом. Среди фосфатизированных остатков фауны преобладают фораминиферы размерами раковин от 0,04 до 0,5 мм. Подчиненную роль играют фосфатизированные остатки других групп организмов: створки и ядра пелецито, раковины гастропод размером до 5 мм, составляющие местами до 5-10% породы; удлиненные конусовидные пелециподы до 4-5 мм в длину и до 1,5 мм в диаметре, иглы морских соней, чешуя рыб и т.д. Цементация

часто непрочная, многие фосфориты легко дезинтегрируются при механическом воздействии, особенно, после размачивания в воде.

Петрографические данные показали, что структура фосфоритов из участка Сардара органо-генно-оолитово-зернистая. Порода состоит из скоплений фосфатных зерен, фосфатизированных органогенных остатков и фосфатных оолитов (около 70%), сцементированных карбонатным цементом с незначительной примесью глинистого вещества. В большей части раковин фораминифер стенки сложены микрозернистым кальцитом. Некоторые раковины фораминифер фосфатизированы полностью. Фосфатные органогенные остатки представлены также обломками створок и ядер раковин пелеципод, гастропод.

Терригенная примесь, составляющая около 2%, представлена мелкими (0,05-1 мм) зернами кварца и полевого шпата. Отмечаются редкие мелкие вкрапления пирита, на отдельных участках имеются небольшие сгустковидные скопления гидроксидов железа, мелкие гнезда и тонкие линзовидные прожилки волокнистого гипса.

Результаты минералогического изучения зернистых фосфоритовых руд свидетельствуют об однообразии их состава. Фосфатные минералы составляют от 10 до 90% породы. Нефосфатные минералы представлены кальцитом (20-50%), монтмориллонитом, гидрослюдой и палыгорскитом, гидрогемитом (0,1-15%), гипсом (5-10%), кварцем (0,1-70%), глауконитом (следы), полевыми шпатами (0,1-0,3%), галитом. Железо присутствует во всех породах в количестве до 12% и обычно находится в гидроокисной, реже - в сульфидной формах. Максимальное содержание приходится на карбонатно-глинистые и глинисто-карбонатные фосфориты, наименьшее - на карбонатные фосфориты. Основная часть магния входит в состав монтмориллонита, небольшая часть - в состав доломита. Максимальное содержание магния характерно для карбонатно-глинистого типа фосфоритов.

Содержание алюминия зависит от количества глинистого вещества. Максимальное содержание достигает до 7,2%.

Руды месторождения имеют следующий средний минералогический состав, %: франколит - 56,0; кальцит - 26,5; кварц - 7,5-8,0; гидрослюдистые минералы и полевые шпаты - 4,0-5,0; гипс - 3,5; гетит - 1,0; цеолит < 1,0; органическое вещество - около 0,5.

Отличительной особенностью Кызылкумских фосфоритов является наличие в них трех форм карбонатов: кальцит цемента - "экзокальцит" реликты кальцита, сохранившегося от замещения фосфатом внутри фосфатизированных раковин - "эндокальцит", карбонатные группы, изоморфно входящие в кристаллическую решетку фосфатного минерала.

Кызылкумским фосфоритам свойственна высокая степень карбонатности, содержание  $\text{CO}_2$  в некоторых образцах достигает 27% и более. Количество нерастворимого в "царской водке" остатка в несколько раз ниже, чем в фосфоритах Каратау, а в ряде образцов не превышает 1-

2%. Фосфориты содержат небольшие количества Ni, Mn, Co, Cu, которые в качестве микроэлементов могут входить в состав удобрений при кислотой переработке этих фосфоритов.

2. Основными методами обогащения фосфоритных руд являются промывка, разделение в тяжелых суспензиях и флотация. К перспективным методом переработки и обогащения фосфоритов относят термическую обработку и магнитную сепарацию.

Трудности флотационного обогащения при этом обусловлены:

высокой дисперсностью фосфата, содержащегося в зернах, подлежащих разделению. Часто приходится разделять зерна с большим и меньшим количеством фосфата, обладающие близкими флотационными свойствами:

- частным присутствием карбонатов кальция и магния, обладающих флотируемостью близкой к флотируемости фосфата:
- содержанием в некоторых рудах значительных количеств гидроксидов железа и глин, образующих при измельчении большое количество охристо-глинистых шламов, резко ухудшающих флотацию и загрязняющих концентрат:
- невысокой стоимостью получаемых концентратов, не позволяющей использовать дорогие эффективные реагенты и сложные технологические схемы флотации. При флотации фосфоритов используют недорогие реагенты, обычные для флотации других несulfидных руд.

Исследованиями установлено, что содержание фосфатного вещества в образцах фосфоритов Центральных Кызылкумов составлять 31-64 %, ( $P_2O_5$  13,5-27,3 %), карбонатных минералов – 21-49 %. Минералы – примеси представлены:  $\alpha$  - кварцем, гипсом, гетитом, монтмориллонитом и другими. Фосфориты характеризуются тонким проращением фосфатного минерала с кальцитом, что затрудняет процесс их механического разделения. Высокая степень карбонатности, осложняющая технологический процесс при химической переработки фосфоритов, обуславливает необходимость их обогащения. Анализ литературных данных по переработке фосфоритовых руд показал, что фосфоритные руды перерабатываются по комбинированным схемам.

Поскольку фосфориты Центральных Кызылкумов являются относительно новым видом фосфатного сырья, имеющим специфические особенности, кроме того концентраты не могут быть слишком дорогими и применяемые при их получении реагенты должны быть дешевыми, технологически простыми, а также отвечать экологическим требованиям.

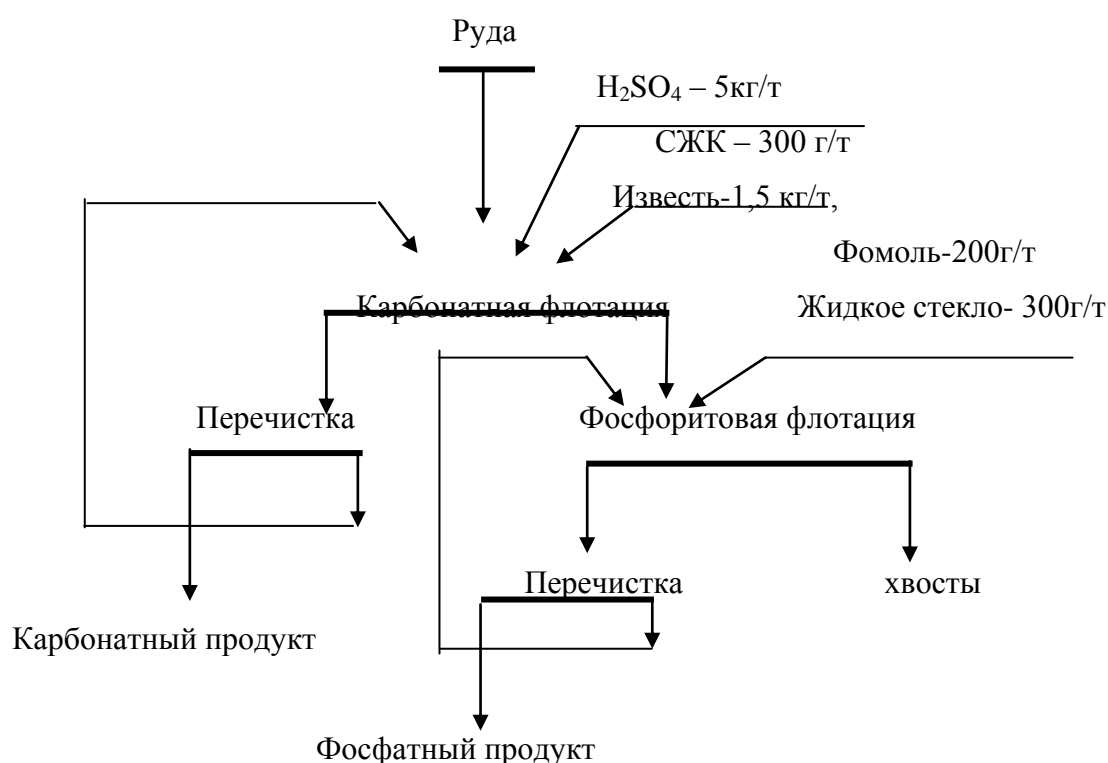
Учитывая выше перечисленные факторы, в нашем институте выполнялось специальные исследования по флотации не кондиционных фосфоритовых руд. Содержания компонентов в руде, %:  $P_2O_5$  – 14,88;  $CO_2$  – 16,3;  $Fe_2O_3$  – 0,99;  $SO_3$  – 3,0; CaO – 45,0; MgO – 0,6;  $Al_2O_3$  – 1,35; F – 1,94;  $SiO_2$  – 1,35;  $H_2O$  – 9,2 и другие.

Руда подвергалась измельчению до 55-60 % класса –0,074 мм, с использованием лабораторного измельчителя – истирателя. По схеме (рис.17.1) измельченная руда направляется в цикл

карбонатной флотации, которая осуществляется в кислой среде при  $pH = 4,5-5$ , создаваемой серной кислотой (5-6 кг/т) с применением в качестве реагента собирателя синтетических жирных кислот фракции  $C_{10}-C_{16}$  в количестве 300 г/т, в камере остаётся смесь фосфата. Последняя подвергается фосфатной флотации при  $pH=7,5-8$ , создаваемой известью (1,5-2 кг/т) и жидкого стекла (0,5 кг/т) с применением «Фомоль» в качестве собирателя фосфата.

Обычно при разделении карбонатов от фосфорита для депрессии фосфата используется серная кислота. При этом рекомендуется в карбонатной флотации поддерживать  $pH$  в пределах 4-5.

При флотации фосфоритовых руд по этой схеме, из руды с содержанием 14,88 %  $P_2O_5$ , получили фосфоритовый концентрат с содержанием 23,9 %  $P_2O_5$  при извлечении 68 %.



**Рис. 21.1** Схема флотации фосфоритовой руды Центрального Кызылкума

Химическое обогащение – неотъемлемая часть проблемы рациональной переработки сложных руд и продуктов, в которых есть необходимость в комплексном использовании. Примером могут служить комплексная переработка фосфоритов Центральных Кызылकुмов которые разработаны в нашем институте.

Известно, что зернистые фосфориты Центральных Кызылкумов не имеют аналогов среди известных фосфоритовых месторождений. Отличительной чертой их является высокая карбонатность. Основные породообразующие минералы – фторкарбонатапатит и кальцит. Фосфориты характеризуются тонким прорастанием фосфатного минерала с кальцитом, что затрудняет процесс их механического разделения. Одним из эффективных методов обогащения, является химическое облагораживание руд, где селективное удаление карбонатов из фосфоритов осуществляется разбавленными минеральными кислотами, в частности азотной кислотой.

В работе исследовано промывочно – химическое обогащение образцов фосфоритов содержащих масс % :  $P_2O_5$ -14,8;  $CaO$ -45,0;  $CO_2$  –16,3;  $SO_3$  – 3,0;  $MgO$  –0,6  $Al_2O_3$  –1,35;  $F$ -1,94;  $SiO_2$ -1,35 и др.

Установлены оптимальные значения технологических параметров (норма и концентрация) в процессе селективного разложения карбонатной части фосфорита при наименьших потерях  $P_2O_5$  с раствором (10-11% относительно исходного содержания  $P_2O_5$  в руде), позволяющей считать оптимальными следующие параметры процесса: концентрация азотной кислоты 15-20%, норма расхода кислоты 80% на разложение карбонатных минералов.

Показано что дальнейшие повышения расхода  $HNO_3$  (до 100%) и концентрации кислоты (20-25%) практически не влияет на степень декарбонатизации.

При селективном удалении карбонатов из фосфоритов разбавленными растворами азотной кислоты получен концентрат, содержащий 24-28  $P_2O_5$  (соответственно по содержанию  $P_2O_5$  в исходной руде) при этом выход концентрата составил 62,2-66,4%, степень извлечения  $P_2O_5$  в концентрат 83,7-97%, степень декарбонатизации 73-74%. Предложена принципиальная технологическая схема комбинированного обогащения (промывка последующим селективным разложением фосфатного сырья азотнокислотным способом) дающая возможность получения кондиционного химконцентрата содержащего 24-28%  $P_2O_5$  и азотсодержащего кальциевого удобрения.

**3.** Основными методами обогащения фосфоритных руд являются промывка, разделение в тяжелых суспензиях и флотация. К перспективным методом переработки и обогащения фосфоритов относят термическую обработку и магнитную сепарацию.

Трудности флотационного обогащения при этом обусловлены:

высокой дисперсностью фосфата, содержащегося в зернах, подлежащих разделению. Часто приходится разделять зерна с большим и меньшим количеством фосфата, обладающие близкими флотационными свойствами:

частым присутствием карбонатов кальция и магния, обладающих близкими флотируемости фосфата:

содержанием в некоторых рудах значительных количеств гидрооксидов железа и глин, образующих при измельчении большое количество охристо-глинистых шламов, резко ухудшающих флотацию и загрязняющих концентрат:

невысокой стоимостью получаемых концентратов, не позволяющей использовать дорогие эффективные реагенты и сложные технологические схемы флотации. При флотации фосфоритов используют недорогие реагенты, обычные для флотации других руд.

Исследованиями установлено, что содержание фосфатного вещества в образцах фосфоритов Центральных Кызылкумов составляет 31-64 %, ( $P_2O_5$  13,5-27,3 %), карбонатных минералов – 21-49 %. Минералы – примеси представлены:  $\alpha$  - кварцем, гипсом, гетитом, монтмориллонитом и другими. Фосфориты характеризуются тонким проращением фосфатного минерала с кальцитом, что затрудняет процесс их механического разделения. Высокая степень карбонатности, осложняющая технологический процесс при химической переработки фосфоритов, обуславливает необходимость их обогащения. Анализ литературных данных по переработке фосфоритовых руд показал, что фосфоритные руды перерабатываются по комбинированным схемам.

Поскольку фосфориты Центральных Кызылкумов являются относительно новым видом фосфатного сырья, имеющим специфические особенности, кроме того концентраты не могут быть слишком дорогими и применяемые при их получении реагенты должны быть дешевыми, технологически простыми, а также отвечать экологическим требованиям.

Учитывая выше перечисленные факторы, в нашем институте выполнялись специальные исследования по флотации не кондиционных фосфоритовых руд. Содержания компонентов в руде, %:  $P_2O_5$  – 14,88;  $CO_2$  – 16,3;  $Fe_2O_3$  – 0,99;  $SO_3$  – 3,0;  $CaO$  – 45,0;  $MgO$  – 0,6;  $Al_2O_3$  – 1,35; F – 1,94;  $SiO_2$  – 1,35;  $H_2O$  – 9,2 и другие.

Руда подвергалась измельчению до 55-60 % класса  $-0,074$  мм, с использованием лабораторного измельчителя – истирателя. По схеме измельченная руда направляется в цикл карбонатной флотации, которая осуществляется в кислой среде при  $pH = 4,5-5$ , создаваемой серной кислотой (5-6 кг/т) с применением в качестве реагента собирателя синтетических жирных кислот фракции  $C_{10}-C_{16}$  в количестве 300 г/т, в камере остаётся смесь фосфата. Последняя подвергается фосфатной флотации при  $pH=7,5-8$ , создаваемой известью (1,5-2 кг/т) и жидкого стекла (0,5 кг/т) с применением «Фомоль» в качестве собирателя фосфата.

Обычно при разделении карбонатов от фосфорита для депрессии фосфата используется серная кислота. При этом рекомендуется в карбонатной флотации поддерживать  $pH$  в пределах 4-5.

При флотации фосфоритовых руд по этой схеме, из руды с содержанием 14,88 %  $P_2O_5$ , получили фосфоритовый концентрат с содержанием 23,9 %  $P_2O_5$  при извлечении 68 %.

Обжиг фосфоритовых руд осуществляется с целью решения одной или нескольких задач:

- термическое разложение карбонатов при температуре 950-1000 °С в печах кипящего слоя с выделением углекислоты и образованием портландита MgO и извести CaO, которые удаляются в виде тонких шламов после гашения обожженной руды водой, оттирки и диспергирования продуктов гашения. Содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в фосфатном материале возрастает при этом 33-35%:
- удаление (в результате разложения при температуре 300-350° С) присутствующего в рудах органического вещества, затрудняющего химическую переработку фосфоритов из-за образования в реакторах устойчивой пены. Вследствие удаления органического вещества, углекислого газа и кристаллизационной воды повышается также содержания P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на 2-5%: возрастание хрупкости руды в 2-2,5 раза результате обжига увеличивает производительность мельниц и обеспечивает возможность более полного раскрытия сростков без увеличения выхода тонких классов. Дегидратация основных минералов и переход различных солей, в свою очередь, увеличивает скорость оседания тонких шламов в 2-2,5 раза и скорость их фильтрования в 4-6 раз:
- резкое уменьшение растворимости оксидов железа и алюминия в кислотах после обжига при температуре 900-1000°С, что позволяет значительно улучшить технологию химической переработки фосфоритов и снизить на 30% расход кислоты:
- возрастание флотуемости фосфата при ухудшении флотуемости минералов породы, что позволяет улучшить селективность процесса флотации и технологические показатели обогащения:
- увеличение магнитной восприимчивости глауконита и минералов железа, что обеспечивает возможность более эффективного их удаления магнитной сепарацией.

За рубежом обжиг фосфоритных руд применяют для доводки концентратов (например, во Флориде и Северной Каролине). Применение кальцинирующего обжига широко развито в Северной Африке.

Большое разнообразие типов и технологических особенностей, фосфоритных руд привело к многообразию технологий их переработки.

Химические методы, применяемые в сочетании с методами и операциями механического обогащения или взамен их для достижения более высоких показателей при обработке труднообогатимых руд, составляют специфическую область технологии минерального сырья - химическое обогащение.

Термодинамическая оценка физических свойств фосфорсодержащих минералов имеет существенное значение при химическом обогащении, т.е. при избирательном разложении или выщелачивание пустой породы руды.

Термодинамический сравнительная устойчивость химических соединений, в том числе минералов определяется соотношением энергий их образования (энергия Гиббса).



Величины  $\Delta H^0$  для кальцита и апатита соответственно равны  $-1188$  и  $-4110$  кДж/моль, что определенно указывает на большую устойчивость апатита.

К химическому обогащению относят две группы различных по своему назначению процессов, которые органически связаны с общей технологической схемой.

Во-первых, это процессы избирательного растворения или химического превращения части входящих в состав руды минералов для отделения компонентов пустой породы, вредных примесей, а иногда и некоторых ценных элементов от ценных компонентов, остающихся в неизменной или химически несущественно измененной минеральной форме.

Во-вторых, к области химического обогащения относят химические процессы переработки упорных промежуточных продуктов обогащения и низкосортных концентратов, которые не могут быть эффективно доработаны механическими методами.

Химическое обогащение – неотъемлемая часть проблемы рациональной переработки сложных руд и продуктов, в которых есть необходимость в комплексном использовании.

Примером могут служить комплексная переработка фосфоритов Центральных Кызылкумов, которые разработаны в нашем институте.

Известно, что зернистые фосфориты Центральных Кызылкумов не имеют аналогов среди известных фосфоритовых месторождений. Отличительной чертой их является высокая карбонатность. Основные породообразующие минералы – фторкарбонатапатит и кальцит. Фосфориты характеризуются тонким проращением фосфатного минерала с кальцитом, что затрудняет процесс их механического разделения. Одним из эффективных методов обогащения, является химическое облагораживание руд, где селективное удаление карбонатов из фосфоритов осуществляется разбавленными минеральными кислотами, в частности азотной кислотой.

В работе исследовано промывочно – химическое обогащение образцов фосфоритов содержащих масс. %:  $P_2O_5$ -14,8; CaO-45,0;  $CO_2$  –16,3;  $SO_3$  – 3,0; MgO –0,6  $Al_2O_3$  –1,35; F-1,94;  $SiO_2$ -1,35 и др.

Установлены оптимальные значения технологических параметров (норма и концентрация) в процессе селективного разложения карбонатной части фосфорита при наименьших потерях  $P_2O_5$  с раствором (10-11% относительно исходного содержания  $P_2O_5$  в руде), позволяющей считать оптимальными следующие параметры процесса: концентрация азотной кислоты 15-20%, норма расхода кислоты 80% на разложение карбонатных минералов.

Показано что дальнейшие повышения расхода  $HNO_3$  (до 100%) и концентрации кислоты (20-25%) практически не влияет на степень декарбонатизации.

При селективном удалении карбонатов из фосфоритов разбавленными растворами азотной кислоты получен концентрат, содержащий 24-28  $P_2O_5$  (соответственно по содержанию  $P_2O_5$  в исходной руде) при этом выход концентрата составил 62,2-66,4%, степень извлечения  $P_2O_5$  в кон-

центрат 83,7-97%, степень декарбонатизации 73-74%. Предложена принципиальная технологическая схема комбинированного обогащения (промывка последующим селективным разложением фосфатного сырья азотнокислотным способом) дающая возможность получения кондиционного химконцентрата содержащего 24-28%  $P_2O_5$  и азотсодержащего кальциевого удобрения.

### ***Вопросы:***

- 1) Что вы знаете о месторождениях фосфоритов Центральных Кызылкумов и их расположении и запасах?
- 2) Химические и минералогические отличия фосфоритов Центральных Кызылкумов от других месторождений фосфоритов?
- 3) Что такое кальциевый модуль?

## **Лекция 22**

### **Исследование по выщелачиванию фосфатного сырья**

#### ***План:***

- 1) Минералогическая характеристика фосфоритовых руд Центральных Кызылкумов.
- 2) Термодинамика выщелачивания.

***Цель занятий:*** Дать общие понятия по выщелачиванию фосфатного сырья.

1. Фосфоритные пласты Джерой-Сардаринского месторождения имеет ритмично-сложное строение, обусловленное чередованием зернистых фосфоритов различной отсортированности, фосфатизированных мергелей и переходных по составу прослоек.

Полезный компонент руды-фосфоритные зерна представлены в основном фосфатизированными органическими остатками беспозвоночных, преимущественно раковинами фораминифер. Преобладающая крупность этих фосфоритных зерен от 0,03-0,05 до 0,3 мм (важная технологическая характеристика). Присутствует также первично-фосфоритные (зубы, позвонки) крупностью от сотых долей миллиметра до 0,1-1,0 см.

Второй, менее распространенный вид образований-оолиты, размер 0,1-0,7 см

**Фосфатный минерал** – Фторкарбонатапатит (франколит), очищенный от поверхностных загрязнений- специальными лабораториями приемами определенный минерал содержит фосфоритный 32-33 %  $P_2O_5$ .

Относительно низкое содержание  $P_2O_5$ , высокое содержание  $CaCO_3$ ,  $CO_2$ ,  $R_2O_3$ , РЗЭ. присутствие урана и сложный минеральный состав заставляет специалистов задуматься при выборе методов переработки Кызылкумских фосфоритов. На ряду с химическими методами обогащения: ручная руда разборка (Израиль), промывка (США, Перу, Алжир, Вьетнам, Иордания, Россия) оттирка, флотация, термическое дообогащение (обжиг), широко исследуются новые методы как РКС, магнитное, электрическое, ядерно-физическое, химическое, микробиологическое, фото сортировка, и т.д. и т. п.

Вторым порообразующим минералом руды является кальцит. Содержание его меняется от 10 до 60%. Основная часть до 80-90%сосредоточена в цементе, где микрозернистый кальцит цементирует фосфоритное вещество (экзокальцит).

Другая морфологическая разновидность минерала (эндокальцит). Этот кальцит находится внутри фосфатных зерен и представляет собой реликты первичного кальцита, слагающего скелет раковин и сохраняющегося от замещения фосфатом.

Облик эндокальцитовых включений может быть различным – от точечных микровключений до почти полных скелетных форм. Выделенные для морфологических разновидностей карбонаты по разному ведут себя в технологическом процессе.

**Эндокальцит** легко отделяется от фосфатных зерен и уходит преимущественно в шлам при промывке. Часть же свободного микрозернистого кальцита крупнее 0,04-0,05мм остается мытом фосконцентрате, снижая его качество. Именно эта часть кальцита может быть отделена методом флотации (или другими методами).

**Экзокальцит** – тесно взаимосвязан с фосфатом и их невозможно с достаточной селективностью разделить методами промывки и флотации.

Вмещающие мергеля сложены микрозернистыми кальцитами, в массе котрые рассеяны тонкие чешуйки глинисто гидрослюдных минералов. Слабая фосфатизация мергелей обязана присутствию фосфатизированных фаунистических остатков.

**Кварц** присутствует в рудах в количестве первых процентов в виде мелких обломанных зерен размером 0,01-0,05 редко 1 мм. Некоторые технологические пробы руды содержали повышенное количество кварца (до 6-10%), представленного иловым минералом песчаной пустыни. Вопрос о реальной величине разубоживания руды при добыче и складировании эоловым кварцем, и о мерах снижения приноса этого кварца, переходящего в виде балластов в фосфконцентрат, требует доизучения .

**Глинистые вещества.** Входят, как правило, в состав цемента. Рентгено-структурным анализом они диагностированы как смесь гидрослюда и монтмориллонита.

**Гипс** встречается в гнездах, поверхностных участках, также в цементирующей массе, эпигенетические замещая первичный глинисто-карбонатный цемент. Главная форма его выделена – кристаллические зернистые агрегаты, иногда игольчато, волокнистые и пластинчатые кристаллы и их скопления.

**Пирит** тонко рассеян в руде, встречаются крупные кристаллики размером от 0,5 до нескольких миллиметров. Ближе к поверхности пирит, окисляясь, переходит в гетит, образующий тонкие корочки, налеты и пленки. Содержание этого минерала около 1%. В зоне вторичной цементации гетит может служить цементом (вместе с гипсом); в этих случаях количество его возрастает до 4-6%.

**Органическое вещество** – присутствует в количестве, не превышающем десятых долей процента. В поверхностных зонах содержание органического вещества в руде ниже, чем в глубоких частях фосфористых пластов. Представлено тонкодисперсной массой, пигментирующей фосфоритные зерна и цемент.

**Цеолиты** присутствуют, главным образом, в материале цемента в виде мелких бесцветных, одноморфных кристаллов и их скоплений размером мельче 0,05мм.

**Галит** встречается повсеместно, но повышение концентрации его приурочено к поверхностным выходам пластов.

**Хлор** является вредной примесью вызывающий интенсивную коррозию оборудования при переработке концентрата. Содержание хлора в товарных концентратах, производимых из зернистых фосфоритов, обычно не превышает 0,03-0,05%. Это достигается специальной операцией промывки концентрата пресной водой на последней стадии процесса обогащения руды. Среднее содержание хлора, как и в фосфоритной руде Джерой-Сардаринского месторождения, так и во вмещающих мергелях оценивается 0,08%.

Повышенное содержание хлора вблизи выходов на поверхность связано с явлением инсоляции в условиях пустыни. Резкоконтинентальный жаркий климат и преобладание испаряемости над осадками приводят к выпаданию растворенного в грунтовых водах хлора в виде галита наряду с другими минералами, характерными для химической осадки в областях с жарким засушливым климатом-эпсомитом, тенардитом и др.

В рудах Джерой-Сардаринского месторождения попутными компонентами являются фтор, уран и редкоземельные элементы РЗЭ.

**Фтор** – входит в кристаллическую решетку франкалита и поэтому имеется прямая корреляционная зависимость содержание  $P_2O_5$  и F (фтора) [пересчетный коэффициент 0,1113]. Со-

держание фтора колеблется от 1,13 до 2,27 % составляя в среднем 2,01 %. Это содержанию фтора показывает, что руды Джерой-Сардары не отличается от мировых аналогов.

**Уран** в качестве попутного компонента присутствует в виде изоморфной примеси минералов группы апатита, замещая ион кальция.

Присутствие урана проявляется в повышенной радиоактивности фосфоритов, в наличии прямой корреляционной связи между содержанием урана и  $P_2O_5$  ( $U: P_2O_5$ ) и, соответственно, между радиоактивностью и  $P_2O_5$ .

Содержание урана в фосфоритах Центральных Кызылкумов находится в пределах 0,040 % [9.с.90]. т.е. на уровне бедных урановых руд. Разработан способ извлечения урана из фосфорной кислоты, куда он переходит в процесс переработки фосконцентрат в экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) [28.с.60.64].

**Редкие и редкоземельные элементы** имеют очень низкое содержание это исключает целесообразность их извлечения из (ЭФК), куда они переходят при сернокислотном разложении фосконцентрат. В конечном продукте переработки концентрата в аммофосе содержание редких и радиоактивных элементов согласно данных табл. 22.1.

**Содержание редких и редкоземельных элементов, (РЗЭ) в %**

TiO <sub>2</sub>	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	Mo	Cu	Te <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U	Sc
0,1	0,082	0,05	0,074	0,014	0,021	0,02	0,063	0,042	0,001

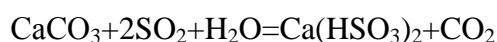
**2.** Обогащение высококарбонатного сырья более коррективными может являться методы селективного (избирательного) выщелачивания карбоната кальция ( $CaCO_3$ ) с использованием различных солей.

Так, при разложении фосфоритного сырья раствором сульфата аммония при 85-95<sup>0</sup>С кальцит селективно превращается в сульфат кальция:



Здесь карбонаты выделяются в виде  $CO_2$ , а ионы Ca связываются в  $CaSO_4$ . При этом извлечение фосфора повышается на 8% и улучшаются условия обезвоживания получаемого осадка.

Для более селективного выщелачивания кальцита, или предлагается обработка пульпы исходного сырья сернистым газом  $SO_2$ . Образующаяся сернистая кислота растворяет кальцит при расходе близком со стехиометрии по реакции:

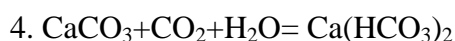
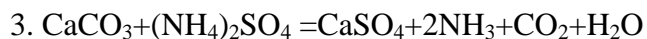
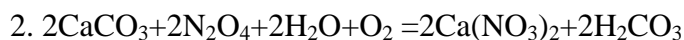
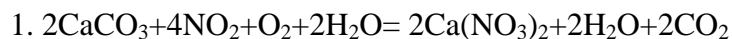


Практически не затрагивая фосфаты.

Помимо указанных способов представляет интерес различные варианты термохимического обогащения и термохимических превращений, направленные на сокращение расхода реагентов и повышенные качества предлагаемой селекции.

Все перечисленные способы имеют препаративный характер. С целью более теоретической обоснованности выбранных методов нами были изучены влияние термодинамических параметров на протекания процессов обогащения методом расчета при стандартных условиях.

Рассмотрено несколько реакций:



и вычислим термодинамические параметры (путем разности суммы образовавшихся веществ и сумма реагирующих )

И получены следующие данные:

	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$
1.	-420.12	-0.442	-288.8
2.	-1156.22	-0.688	-725.6
3.	-324.82	-0.418	-165.7
4.	-37.66	-0.355	-2901.7

Особое внимание надо уделить на третью реакцию, т.е. реакцию декарбонизации под действием сернокислого аммония. Полученные данные показывают, что основным фактором является более высокого значения температуры и заставляет задуматься один момент. По данному способу вместо иона  $\text{CO}_3^{-2}$  имеющий молекулярную массу равной 60г/моль в состав конечного продукта вводится ион  $\text{SO}_4^{-2}$  с большей молекулярной массой 96 г/моль. Образующий  $\text{CaSO}_4$  также является малорастворимым соединением, что может оказаться в составе обогащаемого фосфорита. И поэтому после обогащения теоретически количество фосфора уменьшается и соответственно качество получаемого удобрения тоже может быть ниже желаемого.

Что касается 1 и 2 ой реакции также идет декарбонизация за счет ввода  $\text{NO}_3^-$  группы в состав фосфоритов или в растворе. Возможность протекания данной четырехфазной реакции также изучена расчетным методом .

Сопоставляя полученных данных, можно сказать, что в первой реакции идет уменьшение значения энтропии и основным фактором является уменьшение теплового эффекта реакции, то есть основным фактором протекания реакции является энтальпийный фактор, а во втором случае этот фактор ещё более усиливается и это определяет большую термодинамическую вероятность протекания по сравнению с первой реакцией.

Но, а в четвертом случае хоть и наибольшая термодинамическая вероятность реакции основным внешним факторами, влияющие на ход протекания процесса являются давление  $\text{CO}_2$  и дисперсность, то есть измельченность исходного фосфорита.

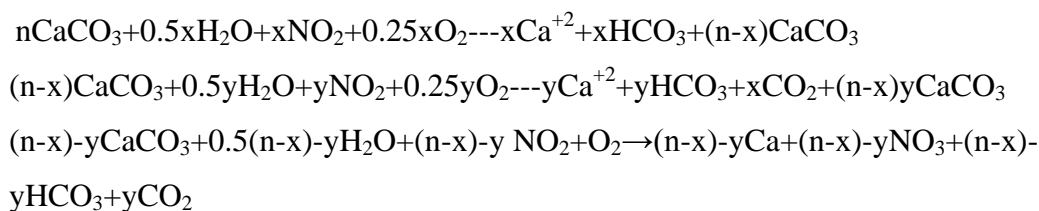
Обобщая все сказанное, можно сделать вывод, что из четырех приведённых реакций наиболее эффективными являются 1 и 2 способы, в которых благодаря нитрогруппам, образовавшиеся нитраты увеличивают качество удобрения, а значит эти реакции для нас являются наиболее выгодными, как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Дальнейшие наши изучения будут посвящены влиянию температуры и давления на ход протекания процессов.

Нами проведена работа по теоретическому и экспериментальному исследованию процессов взаимодействия водных суспензий  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  с  $\text{NO}_2$

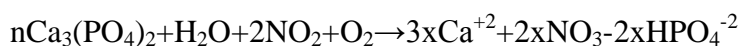
На основе термодинамических расчетов установлена возможность взаимодействия трудно растворимых солей кальция с  $\text{NO}_2$  в трехфазной системе «т-ж-г» при стандартных условиях.

Экспериментально установлено, что взаимодействие  $\text{CaCO}_3$  (тв) с  $\text{NO}_2$  идет до полного растворения твердой фазы в трех ступенях, две последние, из которых являются кинетически определяющими:

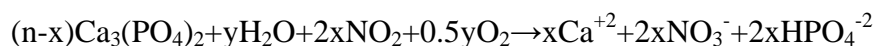


Растворение начинается при  $\text{pH}=7,8$  и гомогенный прозрачный раствор образуется при достижении  $\text{pH}=0$ , т.е. при  $\text{C}_{\text{H}^+}=1$  моль/л. При этом содержания  $\text{CaO}$  и  $\text{NO}_3^-$  в растворе составляют соответственно 17,7% и 27%.

Многоступенчатостью характеризуется взаимодействие  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , процесс начинается резким понижением от  $\text{pH}=9,8$  до 6,2 что указывает на протекание реакции:



Следующая стадия протекает  $(n-x)$   $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  с очень упорным сопротивлением понижению  $\text{pH}$  в интервале 6,2 до 2,3:



Последняя стадия начинается с  $\text{pH}=2,3$  характеризуется просветлением суспензии до образования прозрачного раствора при конечном значении  $\text{pH}=1,0$  что соответствует  $\text{C}_{\text{H}^+}=0,1$  моль/л,  $\text{CaO}=8,5\%$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5=23,3\%$  и  $\text{NO}_3^-=15,6\%$ .

На основе проведенных исследований заключено, что диоксид азота взаимодействует с трудно растворимыми солями кальция в водной среде.

### **Вопросы:**

- 1) Что вы знаете о минералогическом составе фосфоритов Центральных Кызылкумов?
- 2) Что такое селективное выщелачивание высококарбонатных фосфоритовых руд?
- 3) Что такое термодинамика выщелачивания и их характеристика?

## Лекция 23

### Комплексное использование фосфатного сырья

#### План:

- 1) Химическое обогащение фосфоритовых руд с применением слабых растворами азотной кислоты.
- 2) Применение продуктов обогащения для народного хозяйства.

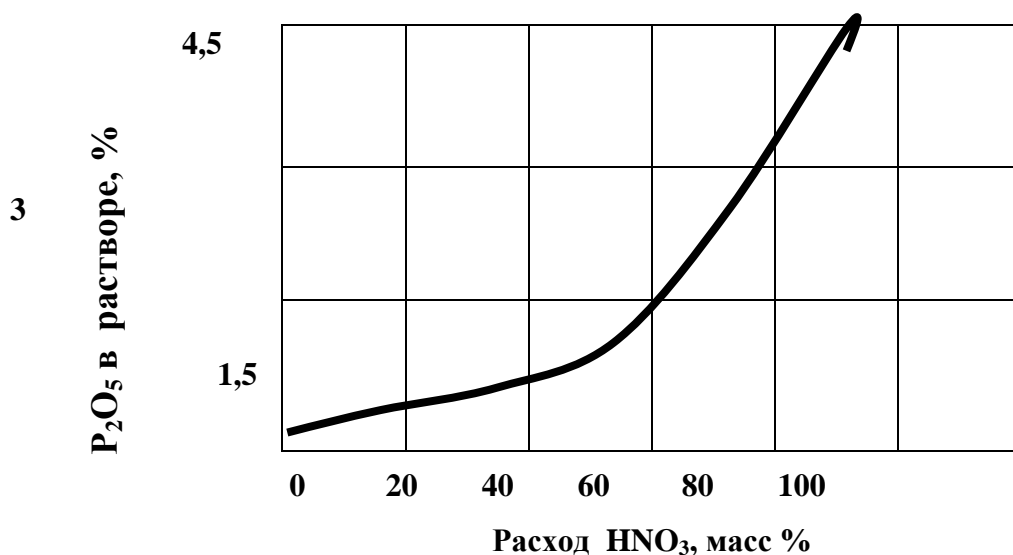
**Цель занятий:** Дать общие понятия по комплексному использованию фосфатного сырья.

1. Фосфориты Центральных Кызылкумов, представляющие экономический интерес Республики Узбекистан и сосредоточенные, главным образом, в двух смежных впадинах – Джеройской и Сардаринской является эталоном для всех месторождений и проявлений зернистых фосфоритов эоценовой эпохи морского седиментогенеза

Задачами переработки фосфоритовых руд Джерой - Сардары являются: - получения из сравнительно бедного по содержанию компонента фосфоритовых руд дешевых и качественных фосфоритных продуктов разных сортов, пригодных для производства простых и сложных фосфорсодержащих минеральных удобрений на заводах химической отрасли;

- получение новых для Республики Узбекистан видов минеральных удобрений;

- получение товарных концентратов фосфорной кислоты и, на ее основе, производство компонентов к кормовым и пищевым добавкам, высококачественной лакокрасочной продукции, лекарственных препаратов, имеющих экспортную ориентацию;





**Рис. 23. 1    Зависимость потери  $P_2O_5$  в растворе от расхода азотной кислоты  
при разложении карбоната**

- максимальное вовлечение продуктов обогащения фосфоритовой руды для производства эффективных фосфоро–азотно – кальциевых удобрений, применяемых на засоленных почвах.

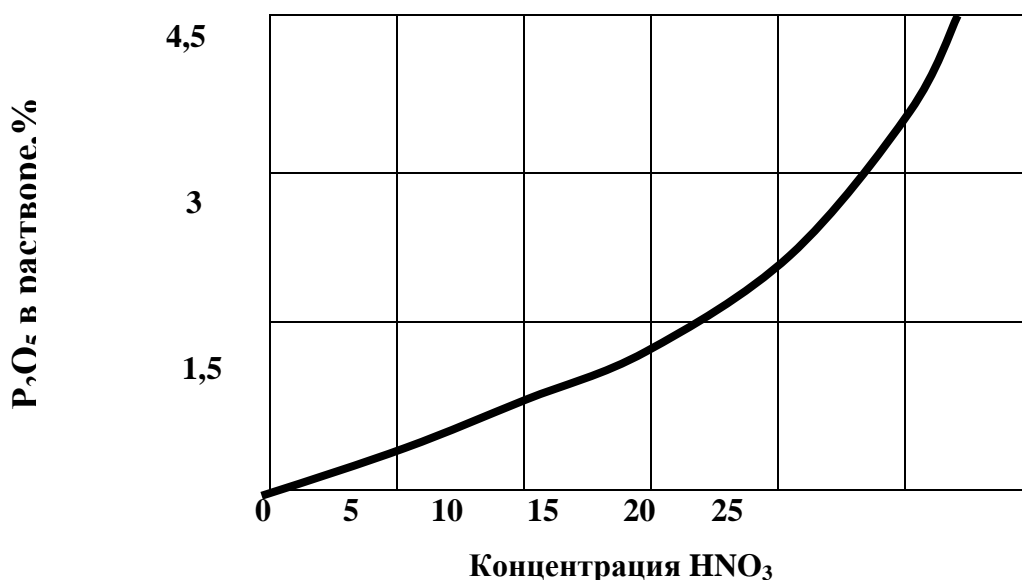
Выявленные месторождения фосфоритов относятся к широко распространенному зернистому составу, являющейся аналогами крупнейших месторождений фосфоритов Африкано – Аравийской провинции, но отличающиеся относительно низким содержанием в руде полезного компонента. Перерабатываемые на действующих предприятиях (Марокко, Алжир, Тунис, Иордания, Израиль, Египет, Иран) фосфориты подобного типа содержат 20 – 30%  $P_2O_5$ , а товарные фосфоритные концентраты до 30-35%.

**Таблица 23.1**

***Ситовый анализ пробы***

<b>Размер фракции, Мм</b>	<b>Выход класса</b>	<b>Содержание, <math>P_2O_5</math> %</b>
<b>-5,0 + 3,0</b>	<b>2,6</b>	<b>13,1</b>
<b>-3,0 + 1,0</b>	<b>5,7</b>	<b>15,6</b>
<b>-1,0 + 0,63</b>	<b>12,9</b>	<b>18,4</b>
<b>-0,63 + 0,3</b>	<b>30,8</b>	<b>22,5</b>
<b>-0,3 + 0,16</b>	<b>30,0</b>	<b>14,2</b>
<b>-0,16</b>	<b>10,0</b>	<b>8,3</b>

Результаты химического анализа показали, что в Джерой – Сардаринском рудном поле содержание  $P_2O_5$  колеблется в (%): Джеройская 14,8 – 16,5, Сардаринская 14,8 – 19,2, Ташкура 15 – 16, Южный 15 – 19, Куркудук 12 – 14. Результаты настоящих опытов в табл.23.1, 23.2 и рис.23. 1 – 23.3.



**Рис. 23. 2** Зависимость потери  $\text{P}_2\text{O}_5$  в растворе от концентрации азотной кислоты

Фосфориты характеризуются тонким проращением фосфатного минерала с кальцитом, затрудняет процесс их механического разделения. Высокая степень карбонатности фосфорита и карбонатов в виде кальцита затрудняет применение кислотной переработки минеральных удобрений, что обуславливает необходимость обогащения данных руд.

При механических способах обогащения этих фосфоритов не достигается эффективного удаления карбонатов. Одним из эффективных методов обогащения является химическое облагораживание руд, когда селективное удаление карбонатов из фосфоритов осуществляется разбавленными минеральными кислотами, в частности азотной кислотой.

Изучали влияние различных технологических параметров на процесс разложения карбонатных минералов азотной кислоты. С целью селективного разложения карбонатной части фосфоритов при наименьших потерях  $\text{P}_2\text{O}_5$  с раствором. Исследования проводили в термостатированных лабораторных установках. Была отобрана проба месторождения Джерой – Сардара, содержащая (в %)  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 19,95;  $\text{CaO}$  – 48,0;  $\text{CO}_2$  – 16,3; нерастворимый осадок (н. о.) – 3,06.

Пробу загружали в лабораторный реактор, скорость перемешивания пульпы составляло 250+300 об/мин., время взаимодействия 30 мин. при температуре  $35^0\text{C}$ . После разрешения фаз твердый осадок (хим. концентрат) на фильтре промывали водой до отрицательной реакции по метиловому оранжевому, сушили и анализировали на содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$  в жидкой фазе, представляющий собой слабый раствор нитрата кальция  $\text{CaO}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,

Как видно из рис.1 при повышении расхода  $\text{HNO}_3$ , более 80% (от стехиометрического количества) наблюдалось резкое увеличение потерь  $\text{P}_2\text{O}_5$  в растворах. При расходе  $\text{HNO}_3$  100% потери составляли более 5,0%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . С повышением концентрация азотной кислоты в исходном растворе, увеличивается переход  $\text{P}_2\text{O}_5$  в жидкую фазу (рис.23.2)

Итак, селективное разложение карбонатной части фосфоритов при наименьших потерях  $\text{P}_2\text{O}_5$  с раствором происходит при расходе кислоты 80% и концентрации  $\text{HNO}_3$  15+20%.

2. Далее, были проведены опыты в модельных условиях с использованием некондиционных фосфоритных руд, содержащих (в %):  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 14,88; CaO – 45;  $\text{CO}_2$  – 16,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,99;  $\text{SO}_3$  – 3,0; MgO – 0,6;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 1,35; F – 1,94;  $\text{H}_2\text{O}$  – 9,2;  $\text{SiO}_2$  – 1,35 и др.

Результаты ситового анализа показали (табл.1), что основное количество  $\text{P}_2\text{O}_5$  находится в классах -1,0 +0,16 мм, из них самое высокое содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  (от 30,0 до 35,8%) находится в классах -0,63 +0,3 и -0,3+0,16 мм.

Эксперименты по обогащению некондиционных фосфоритовых руд осуществляли по технологической схеме (рис.23.3)

С целью удаления шламовой части руду промывали водой в агитационных условиях. Для чего фракцию размером до 5 мм загружали в Реактор-1 и заливали расчетное количество воды. Гравитационное обогащение (промывку) проводили в соотношении Т: Ж=1:1,5, длительность процессов при интенсивном перемешивании (воздухом) составило 25 – 30 мин. В конце опыта подачу воздуха прекращали и пульпу переводили в Отстойник – 1 для разделения фаз.

Твердую фазу (черновой концентрат) из Отстойника -1 выгружали и сушили. Содержание компонентов составляло (в %):  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 17,8 + 18;  $\text{CO}_2$  - 11,4 + 12; CaO – 44,0 + 44,5.

**Таблица 23.2**

***Результаты химического анализа, продуктов  
обогащения от концентрации  $\text{HNO}_3$***

№ П/П	HNO <sub>3</sub> , %	Содержание, %				Степень декарбо- натизации %
		В растворе		В твердой фазе		
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>	
1	5	0,63	2,3	17,96	7,4	54,6
2	10	0,85	3,4	20,95	6,5	60,1
3	15	1,25	5,7	23,60	4,3	73,6
4	20	1,63	6,4	23,81	4,2	74,2
5	25	3,8	8,6	23,90	4,1	74,8

Жидкая фаза (осветленная вода) из Отстойника -1 поступила в ёкость оборотной воды (Отстойник 2), откуда возвращалась в реактор гравитационного обогащения исходной руды.

Применение чернового концентрата содержащего  $P_2O_5$  -18% и  $CO_2$  -11 + 12 % для производства удобрений нецелесообразно. В связи с чем проведены исследования по химическому обогащению чернового концентрата с растворами азотной кислоты. Черновой концентрат загружали в Реактор -2, куда одновременно подавали расчетное количество раствора азотной кислоты. Процесс проводили при температуре 30-35<sup>0</sup>C в течении 30-40 мин, при интенсивном перемешивании пульпы воздухом. Были изучены зависимости перехода  $P_2O_5$  в раствор от расхода и концентрации азотной кислоты.

Разложение карбонатов сопровождалось выделением обильного количества легко разрушаемой пены. При необходимости разрушения пены можно добавить ингибиторов, аполирных реагентов которые разработаны нами.

Результаты химического обогащения чернового концентрата приведены в табл.2, из которой видно, что при обработке концентрата раствором азотной кислоты с концентрацией 15-20% можно получить фосфоритовый концентрат содержащий 21-24%  $P_2O_5$ .

Жидкая фаза, представляющая собой слабый раствор нитрата кальция ( $CaO$  – 5,7 + 6,1%;  $P_2O_5$  – 0,4 + 0,8%), возможна для повторного использования для обработки чернового концентрата. При этом разложение чернового концентрата проводится азотно - кислым раствором нитрата кальция, в результате чего увеличивается концентрация нитрата кальция в растворе.

По окончании разложения суспензия из Реактора -2 поступает в Отстойник -3, где происходит разделение фаз. Жидкая часть поступает в Отстойник -4 для осаждения твердых частиц. Осветленный раствор из Отстойника -4 направляется в выпарной аппарат, для получения нитрата кальция (концентрации  $CaO$ - 8,7+9,1%,  $P_2O_5$  – 1,2+1,5%).

Сгущенная пульпа фосфоконцентрата из Отстойника -3 подается на фильтр, промывается от нитрата кальция и высушивается. Промывной раствор направляется в реактор разложения для создания необходимого соотношения Т:Ж и поддержания определенной концентрации нитрата кальция.

Твердая фаза (шлам) из Отстойника -2 является высококарбонатным отходом, который можно использовать для нейтрализации и кондиционирования нитрата кальция, а также для получения азот - содержащего кальциевого удобрения, содержащего (в %): N- 0,3+3,5;  $CaO_{общ}$  -38+40;  $CaO_{раст}$ -6,1+6,9;  $CaO_2$  -11+12,5 для засоленных почв в Республике.

### ***Вопросы:***

- 1) Что такое селективное разложение высококарбонатных фосфоритовых руд?
- 2) Влияние различных технологических параметров на показатели обогащения?
- 3) Комплексное применение фосфатных минералов в народном хозяйстве?

## **Лекция 24**

### **Гидравлические цементы и их свойства**

#### ***План:***

- 1) Разновидности цемента
- 2) Цементное сырье и технические требования к нему

***Цель занятий:*** Дать общие понятия о гидравлических цементах и их свойствах.

1. Современное строительство и промышленность используют большое количество разнообразных вяжущих материалов, различающихся друг от друга по своим техническим свойствам. Строительными вяжущими веществами называется тонкоизмельченные порошки, способные с водой образовывать эластичное, клейкое тесто, постоянно загустевающее и переходящее в камнеподобное состояние.

Номенклатура вяжущих веществ весьма разнообразна: имеются вяжущие воздушные, которые могут твердеть только на воздухе, такие как воздушная известь, гипс и другие гидравлические, затвердевающие не только на воздухе, но и в воде – портландцементы, пуццолановые и шлаковые цементы.

Все строительные вяжущие вещества являются искусственными материалами. Технологический процесс их получения складывается из двух основных операций – обжига горной породы и измельчения обожженного продукта.

Гидравлические цементы можно разделить на две группы. В первую входят цементы, состоящие преимущественно из силикатов кальция и некоторого количества алюминатов и ферритов кальция; во вторую - цементы, где основным составляющим является алюминат кальция.

Применение: бетонные, железобетонные строительные конструкции, каменной кладке и штукатурке. Он служит в качестве вяжущего при изготовлении бетонных и железобетонных изделий, асбестоцементных изделий – труб, шифера облицовочных плит и т.д.

В зависимости от назначения портландцемента выпускается в пяти марках: 200, 300, 400, 500, 600, различающихся пределом прочности при сжатии.

Наименование марки соответствует предельной прочности на сжатие в кгс/см<sup>2</sup> через 28 дней после затвердевания водой.

Для регулирования сроков схватывания к портландцементам прибавляют иногда гипс в количестве, не превышающем 3% их веса.

Шлакопортландцемент отличается тем, что в него вводится измельченный шлак в количестве от 25 до 50 %, что снижает стоимость цемента. Для повышения стойкости цементов по отношению к воде в состав их вводят так называемые гидравлические добавки.

Группа особых сортов портландцемента включает:

- 1) быстротвердеющий высокосортный портландцемент, приобретающий высокую механическую твердость через 2-3 дня.
- 2) магнезиальный портландцемент.
- 3) белый портландцемент, отличающийся чистотой цвета, изготавливаемый из известняка с содержанием железа не более 0,1% и др.

Глиноземистые цементы отличаются тем, что быстро твердеют. Применяются главным образом в тех случаях, когда возводимое сооружение нужно быстро пустить в эксплуатацию (военные сооружения), строительных, ремонтных работах. Процесс схватывания идет со значительным выделением тепла, что позволяет проводить бетонные работы в зимнее время.

Романцемент обладает малой механической прочностью, является одним из дешевых цементов благодаря низкой температуре обжига и использованию в качестве сырья, главным образом природных мергелей.

2. Для каждого сорта цемента в соответствии с его химическим составом подбирается необходимая сырьевая шихта. Основными составными частями ее являются CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, находящиеся в определенных весовых отношениях. В природе такое сырье, хотя и редко, но встречается среди мергелей.

В большинстве случаев в качестве цементного сырья используется смесь горных пород, содержащая указанные выше соединения в необходимом соотношении. Обычно сырьевая смесь приготавливается из двух горных пород: одной, богатой углекислым кальцием и другой, богатой глинистым веществом, т.е. кремнеземом и глиноземом. В качестве пород, богатых глиноземом и кремнеземом, применяют глины, глинистые сланцы, мергелистые глины и лесс.

Соотношение отдельных окислов, необходимое для образования основных минералов портландцемента, в практике цементной промышленности определяется модулями.

Основной (гидравлический) модуль:  $\text{CaO}/\text{FeO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3=1.9-2.4$

Силикатный модуль:  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3=1.7-3.5$

Глиноземный модуль:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3=1-3$

Чем выше гидравлический модуль, т.е. чем больше кальция в шихте, тем больше будет в цементе весьма ценного трех кальциевого силиката. Однако предельное содержание свободной окиси кальция составляет 2-3%, т.к. ее присутствие в портландцементе может привести к появлению трещин в изделиях. Высокий силикатный модуль обеспечивает неуклонное возрастание прочности цемента во времени и значительную стойкость цемента по отношению к минерализованным водам. Однако такой цемент медленно схватывается и твердеет. Сырье с высоким глиноземным модулем дает цемент, быстро схватывающийся и твердеющий, но характеризуемый малым ростом прочности в дальнейшем и малой устойчивостью по отношению к минерализованным водам. Наоборот, цемент, полученный из сырья с малым глиноземным модулем, схватывается медленно, но в конечном итоге сообщает изделиям высокую прочность.

По нормам в известняках допускается содержание не более 2-5%  $\text{MgO}$ , (гидратация  $\text{MgO}$  увеличивает объем, разрушению сооружения) а в портландцементе 4-5%. Содержание в сырьевой смеси серного ангидрида не должно превышать 1%, считая на прокаленное вещество.

$\text{P}_2\text{O}_5$  является вредной примесью в цементном сырье (известняке, глине), т.к. замедляет процесс твердения цемента.

Цементная шихта образуется обычно смешиванием двух видов сырья. В том случае, когда силикатный и глиноземный модули, зависящие в основном от химического состава глинистого сырья, неблагоприятны, в сырьевую смесь вводят дополнительные компоненты (аморфный кремнезем - опока, трепел, доломит), а кристаллический  $\text{SiO}_2$  (кварцевый песок) гораздо труднее и при более высоких температурах реагирует с окисью кальция.

Существенное значение имеют физико-механические свойства сырья. Высокая твердость и вязкость сырья приводят к повышению расхода энергии на его измельчение. Особенно вредна неоднородность по твердости слагающих породу минералов. Известняк, содержащий включения халцедона и кремня, непригоден для производства цемента, т.к. измельчение его весьма затруднено.

Для того, чтобы при обжиге образование основных минералов цемента шло с необходимой скоростью, сырье должно поступать в печь в тонкоизмельченном виде. Процесс измельчения является важнейшей стадией в подготовке цементного сырья.

Для получения портландцемента средних марок (300 и 400) из сырья, не содержащего трудно реагирующих при обжиге включений, измельчение должно вестись до

90%, содержания фракции  $-0,085$  мм.

Подготовки сырья к обжигу различаются мокрым и сухим способами:

Мокрый способ заключается в том, что после дробления сырьевые компоненты, смешанные в необходимом сочетании, измельчаются мокрым путем, хранятся в бассейнах, где смесь корректируется, и затем в виде шлама поступают на обжиг.

Сухой способ состоит в том, что компоненты сырьевой смеси дробятся, сушатся и затем все вместе измельчаются сухим путем, корректируются по составу и в виде порошка поступают на обжиг.

При мокром способе влажность сырья, поступающего на обжиг, должна составлять примерно 36-40% (твердого 64-60%).

При сухом способе влажность сырья не должна превышать 1,0%. Если измельчение сырья ведется одновременно с его подсушкой, то влажность сырья, поступающего в мельнично - сушильные агрегаты, может составлять до 12%.

#### ***Вопросы для повторения:***

- 1) Какая разница между гидравлическими цементами и воздушными вяжущими материалами ?
- 2) На какие группы делятся гидравлические цементы?
- 3) Какое сырье применяется для производства гидравлических цемента?
- 4) Укажите основные показатели, характеризующие сырье для гидравлического цемента?
- 5) Что такое гидравлический и силикатный модули и какая между ними разница?
- 6) Перечислите технические требования к сырью для портландцемента?
- 7) Чем отличается мокрый способ производства портландцемента от сухого?
- 8) Какова обычная влажность различного цементного сырья?



## Лекция 25

### Дробление, измельчение и дезинтеграция цементного сырья

#### *План:*

- 1) Дробление, измельчение цементного сырья.
- 2) Химический и минералогический состав клинкера

**Цель занятий:** Дать общие понятия о дроблении, измельчении и обогащении цементного сырья.

1. Крупность различных видов цементного сырья, поступающего в сырьевое отделение цементных заводов, определяется природой и свойствами сырья системой разработки месторождений и уровнем механизации очистных горных работ. Сырье поступает из карьера с некоторым содержанием влаги, в среднем плотные кристаллические известняки содержат 3-5% влаги, рыхлые известняки 5-8%, мел 15-25%, мергель 8-18%, глина 10-25%.

Увеличение мощности цементных заводов и снабжающих их сырьем карьеров, а также стремление к эффективной механизации трудоемких работ заставляют увеличивать размер кусков породы, поступающих в дробление (габаритные размеры известняки – 800-900 мм).

Крупно-среднее дробление ведется обычно два приема конечная крупность дробленых пород определяется способом производства цемента - мокрым или сухим.

При сухом способе крупность дробленого материала подбирают так, чтобы облегчить и упростить сушку. При сушке в барабанной сушилке известняк дробят до 50мм, мергель и глину – до 30мм. При сушке материалов в трубе-сушилке дробление ведут до 5-8мм.

Перед мокрым измельчением целесообразно с целью экономии энергии возможно более мелкое дробление сырья.

Таким образом, степень дробления сырья в цехах крупно-среднего дробления практически колеблется между 20 и 80.

Для первого приема дробления обычно применяются щековые дробилки, позволяющие осуществить дробление породы крупностью 600-800мм до кусков размером 120-200мм. На второй стадии дробления часто применяются двух- и иногда одно-роторные молотковые дробилки. (Грохоченные, осуществляются при помощи колосниковых грохотов).

Измельчение. Тонкое измельчение сырья являются одной из важнейших и наиболее энергоемких операций. Помимо тонкости помола сырья, большое значение имеет однородность массы.

Тонкое измельчение твердых компонентов сырьевой шихты портландцемента (известняка, плотного мергеля и др.) осуществляется только в барабанных мельницах. В зависимости от способа производства цемента, измельчение ведут соответственно мокрым или сухим путем. Мельницы для мокрого и сухого помола различаются только некоторыми деталями конструкции кроме того, мельницы для сухого измельчения имеют аспирационные устройства.

Большое значение для качества цементного сырья имеет тонкость измельчения и в еще большей степени, содержание в измельченном материале наиболее тонких классов, которое невозможно контролировать с помощью сит (приходится пользоваться дисперсионным анализом). Важными характеристиками измельченного продукта могут служить величина поверхности одного грамма материала (удельная поверхность  $\text{см}^2/\text{г.}$ )

Чем тоньше измельчение материала перед обжигом, тем выше качество цемента и тем быстрее протекают реакции образования минералов цементного клинкера состав клинкера.

Качество клинкера зависит от его химического и минералогического составов.

**2.** Химический состав характеризуется содержанием в клинкере различных окислов. Минералогический состав – теми веществами (минералами), которые образуются из этих окислов в процессе обжига.

В практике цементного производства пользуются также третьим показателем оценки качества клинкера: соотношением между основными окислами, позволяющим регулировать и заранее рассчитывать минералогический состав клинкера, зная химический состав исходных сырьевых материалов.

Сырьевыми материалами для производства портландцементного клинкера чаще всего служат горные породы: глина и известняк, содержащие углекислый кальций.

Глина состоит из различных веществ, образовавшихся в основном из трех окислов:  $\text{SiO}_2$  – двуокиси кремния (кремнезема)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – окиси алюминия (глинозема) и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – окиси железа. Углекислый кальций  $\text{CaCO}_3$  – может быть представлен двумя окислами  $\text{CaO}$  и  $\text{CO}_2$

При обжиге клинкера глинистые вещества углекислый кальций разлагаются Газообразные продукты, в частности  $\text{CO}_2$  и вода удаляются, и оставшиеся четыре твердых окисла  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  образует при спекании основные минералы цементного клинкера.

Процентное содержание основных окислов в клинкере обыкновенно портландцемента находится в следующих пределах .

$\text{CaO}$ -60-67%       $\text{SiO}_2$ -19-25 %       $\text{Al}_2\text{O}_3$ -4-8%       $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -2-6%/

Наряду с основными окислами в клинкере могут присутствовать и другие, напр. Окиси магния, натрия, калия, ангидрит, серная кислота, двуокись титана,  $P_2O_5$  и др.

Четыре основных окисла,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  клинкера не находятся в свободном состоянии. При обжиге они взаимодействуют между собой, образуя различные минералы, которые в основном определяют важнейшие строительные свойства портландцемента.

Важнейшими минералами портландцементного клинкера являются:

Трехкальциевый силикат (алит) –  $3 CaO * SiO_2$

Двухкальциевый силикат (белит) –  $2 CaO * SiO_2$

Трехкальциевый алюминат –  $3 CaO * Al_2O_3$

Процентное содержание основных минералов в клинкере обыкновенного портландцемента находятся в следующих пределах :

3  $CaO * SiO_2$  - 42 - 65 %

2  $CaO * SiO_2$  - 15 – 50 %

3  $CaO * Al_2O_3$  – 2 – 15 %

4  $CaO * Al_2O_3 * Fe_2O_3$  – 10 – 25 %

Их суммарное количество составляет 95-98 %.

### Вопросы:

- 1) Опишите схемы измельчения сырья на старых цементных заводах?
- 2) Какие схемы измельчения сырья применяются на цементных заводах, оснащенных современной техникой?
- 3) Какое оборудование применяется для измельчения цементного сырья?
- 4) Каков химический состав клинкера?
- 5) Что происходит при обжиге клинкера?
- 6) Каков минералогический состав клинкера?
- 7) В чем сущность обогащения цементного сырья?
- 8) В чем сущность флотационного обогащения известняка?
- 9) Какова крупность измельчения цементного клинкера?
- 10) Для чего клинкер охлаждают перед измельчением?

## Лекция 26

### Обогащение цементного сырья

#### *План:*

- 1) Подготовка цементного сырья
- 2) Обогащение цементного сырья

**Цель занятий:** Дать общие понятия о обогащении цементного сырья.

Обеспечение необходимого состава сырьевой шихты при производстве портландцемента осуществляется либо соответствующей дозировкой отдельных компонентов смесей, либо при наличии удовлетворительного по составу сырья небольшими корректирующими добавками.

Распространенный способ подготовки цементного сырья заключается в том, что сырье добывается без селективной выемки, отдельных участков месторождения, это значительно упрощает горные работы и удешевляет добычу сырья. Затем в результате механического обогащения – гидравлической классификации и флотации-сырье делится на 2-3 продукта различного химического состава. Дозируя в различном соотношении эти продукты, можно обеспечить получение не одного, а многих сортов и марок цемента.

Иногда обогатительные операции ограничиваются только разделением исходного сырья на ряд продуктов, а сопровождаются, как это обычно в обогатительных процессах, удалением вредных или балансных примесей в хвосты.

Помимо удешевления горных работ, обогащение цементного сырья дает возможность, повысить качество цемента за счет улучшения состава сырья, выпустить ряд сортов цемента, снизить расход топлива (за счет удаления из сырья трудно-реагирующих примесей).

**2.** Схема обогащения цементного сырья разнообразна. Общим для большинства схем является применение классификации для выделения тонкой глинистой фракции из измельченной породы. В некоторых случаях гидравлической классификации подвергается только часть измельченной породы, в то время как остальной материал используется непосредственно без обогащения. В качестве классифицирующих устройств в этом случае применяют гидросепараторы, гидрокласификаторы и непрерывно действующие центробежные классификаторы.

Отдельные в результате гидравлической классификации глинистые фракции богаты алюмосиликатами и редко содержат свободные минералы кремнезема, которые обычно остаются в песковой фракции.

В большинстве случаев один из продуктов гидравлической классификации флотаций с целью получения материала, обогащенного карбонатом кальция с минимальным содержанием примесей.

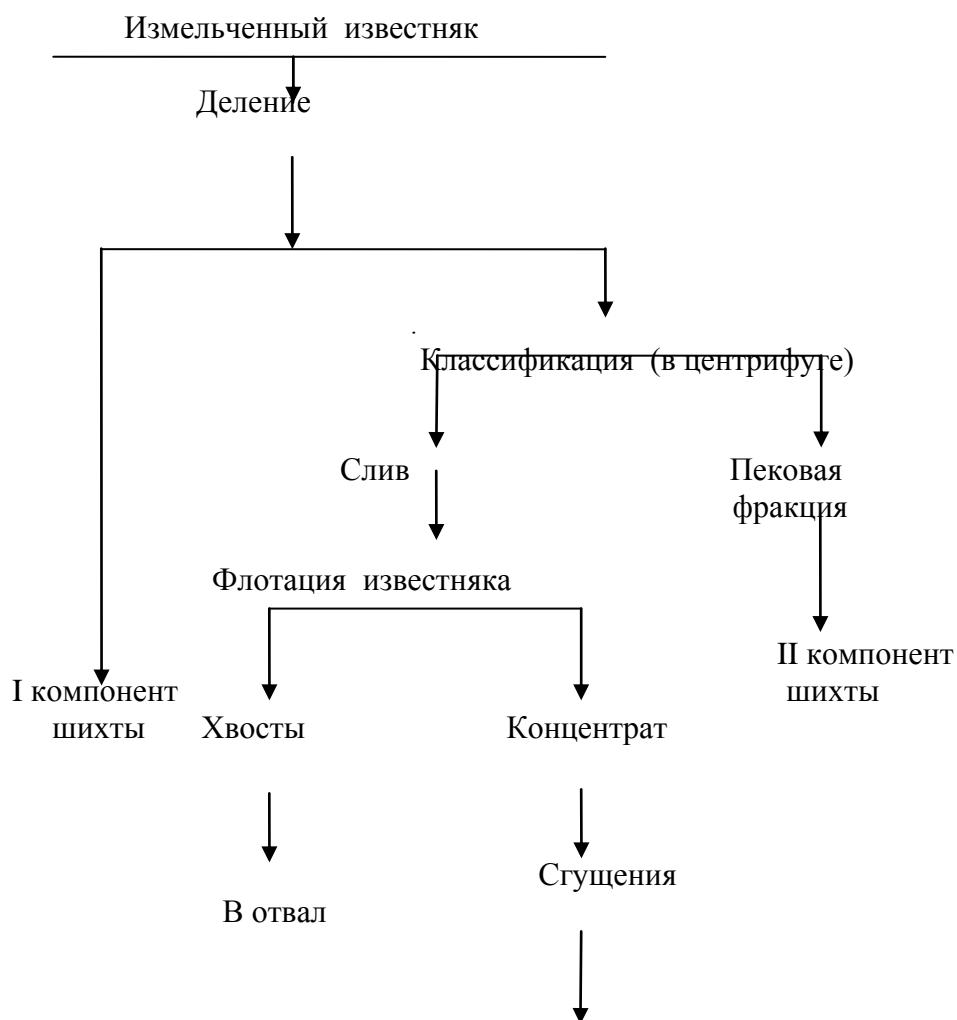
При обогащении по схеме рис 26.1 Флотация ведется только с целью выделения из породы концентрата известняка.

Для флотации известняка применяются заменители олеиновой кислоты – топливное масло и др.

Известны случаи, когда при обогащении известняковой породы из нее удаляют не только кварц, но и алюмосиликатные или углеродные примеси. На одном из цементных заводов выделяют катионным собирателем слюдястый продукт, который к тому же представляет некоторую ценность и используется в качестве слюдяного порошка.

При помощи обогащения можно удалить из известняка, также фосфатные минералы в тех случаях, когда их содержание превышает допустимое. При флотации известняка, содержащего 2,18% Р., получен его концентрат, содержащий 0,4-0,8% Р.

Извлечение известняка составило при этом более 90%. Флотация велась анионным собирателем в присутствии соды и жидкого стекла. В виду близости свойств известняка и апатита следует тщательно подобрать условия флотации.



### III компонент шихты

***Рис.26.1 Схема обогащения известняка с получением трех компонентов сырьевой шихты***

Начальной технологической операцией получения клинкера является измельчение сырьевых материалов.

Необходимость измельчения сырьевых материалов до весьма тонкого состояния определяется условиями образования однородного по составу клинкера из двух или нескольких сырьевых материалов. Химическое взаимодействие материалов при обжиге происходит вначале в твердом состоянии.

Это такой вид химической реакции, когда новое вещество образуется в результате обмена атомами и молекулами двух соприкасающихся между собой веществ при высокой температуре.

Для обжига клинкера, при мокром способе производства, применяют только вращающиеся печи. Они представляют собой стальной барабан длиной до 150-185м и диаметром 3,6-5м, футерованный внутри огнеупорным кирпичом, производительность таких печей достигает 1000-2000т клинкера в сутки установленной с наклоном в 3-4. В области горения топлива развивается наиболее высокая температуры до 1500°C, что необходимо для взаимодействия  $\text{CaO}$ , образовавшегося при разложении  $\text{CaCO}_3$ , с окислами глины и получения клинкера.

Измельчение клинкера является наиболее энергетической операцией цементного производства на измельчение одной тонны его расходуется 30-40 квт.ч энергии, что составляет от 35-40% от общего расхода энергии на производство тонны цемента. Температура клинкера при выходе из печей колеблется от 60°C до 100°C и выше.

Перед помолом клинкер дробят до зерен размером 8-10мм, чтобы облегчить работу мельниц.

Тонкость измельчения портландцемента должна характеризоваться остатком на сите 0,085мм, равным 2% .

Измельчение клинкера производится совместно с чистыми, гидравлическими и другими добавками, обеспечивающими тщательное перемешивание между собой всех материалов, а высокая однородность цемента является важным фактором его качества.

### **Вопросы:**

- 1) Существующие методы подготовки цементного сырья.

- 2) С какой целью обогащается цементного сырья?
- 3) Что является общим при обогащении цементного сырья?
- 4) Опишите схемы обогащения известняка с получением трех компонентов сырьевой шихты?

## **Лекция 27**

### **Технологии обогащения баритовых руд**

#### ***План:***

- 1) Свойства и применение барита
- 2) Характеристика месторождений и типов, баритовых руд
- 3) Методы обогащения баритовых руд
- 4) Технология обогащения баритовых руд

***Цель занятий:*** Дать общие понятия об обогащении баритовых руд.

**1.** Основными технологическими свойствами барита ( $\text{BaSO}_4$ ), определившими его широкое применение в различных отраслях промышленности, являются: высокое содержание бария, высокая плотность, белизна, химическая инертность, способность адсорбировать рентгеновские лучи, ядовитость бариевых соединений.

Высокая плотность барита (около  $4500 \text{ кг/м}^3$ ) обуславливает его применение в качестве утяжелителя глинистых растворов при бурении нефтяных скважин, а также в качестве утяжелителя в специальных сортах бумаги и картона, резины и в пластических массах.

Высокое содержание бария в барите (67,5 %) определило его применение в качестве высококачественного природного сырья для получения различных солей и препаратов бария, используемых в пиротехнике, кожевенном деле, сахарном производстве, при изготовлении фотобумаги, в керамике для производства эмалей, для выплавки специальных стекол, в медицине и т. д.

Белизна барита обусловила его применение при изготовлении литопона, светлых цветных красок и различных лаков, специальных сортов белой бумаги.

Химическая инертность барита делает возможным его применение в качестве наполнителя в резине, бумаге, красках и лаках.

Благодаря способности барита адсорбировать рентгеновские лучи его вводят в состав специальных строительных материалов, применяемых для изоляции рентгеновских кабинетов. Это же свойство позволяет использовать барит в медицине при диагностике внутренних болезней.

Ядовитость растворимых бариевых соединений обуславливает их применение в сельском хозяйстве в качестве средства для борьбы с грызунами.

2. Промышленные месторождения барита подразделяются на гидротермальные, месторождения выветривания и осадочные. Гидротермальные месторождения представлены мощными залежами барита, сопровождаемыми карбонатами, сульфидами железа, цинка, свинца и меди, кварцем, флюоритом; среди этих месторождений выделяются жильные и метасоматические месторождения. К этому типу принадлежат месторождения Грузии, Туркмении, Казахстана, Хакассии и др. В метасоматических месторождениях барит образует обычно рассеянную вкрапленность в известняках, и поэтому месторождения этого типа не имеют самостоятельного промышленного значения. Промышленное значение осадочных месторождений также невелико. К месторождениям выветривания относится Медведевское месторождение на Урале.

Баритовые руды разделяются на следующие технологические типы:

- По минеральным ассоциациям: кварцево-баритовые; кальцит-баритовые; сульфидно-баритовые; флюорит баритовые; баритовые, содержащие оксиды железа — магнитные железные минералы, лимонит и другие охристые минералы; по крупности минеральных включений: крупнозернистые руды, из которых при дроблении до 100—25 мм можно выделить куски с кондиционным содержанием барита; среднезернистые руды, из которых возможно выделение частиц с кондиционным содержанием барита при дроблении руды до 1,5—2 мм; тонкозернистые руды, в которых раскрытие основной массы минералов достигается при измельчении до 0,5 мм и мельче.
- по текстурным особенностям барита: мягкий барит — кристаллический, с отчетливо выраженной спайностью, хорошо поддающийся измельчению, используется главным образом для получения молотого барита; твердый барит — скрытокристаллический, плотный, трудно измельчающийся, используется преимущественно для химической переработки.

3. Обогащение баритовых руд заключается в отделении барита от сопутствующих примесей. В зависимости от свойств руды для достижения этой цели применяют различные методы.

Удаление глинистых и охристых примазок достигается промывкой руды. Для более тщательной очистки барита от окрашиваемых примесей его обрабатывают растворами минеральных кислот (чаще всего соляной и серной). Крупность обрабатываемого материала зависит от степени дисперсности примазок.

Отделение барита от сравнительно крупных включений кварца и кальцита вследствие достаточной разницы в плотности легко осуществляется гравитационными методами обогащения. С по-



мощью этих же методов легко отделить от барита галенит, значительно отличающийся от него по плотности. Для сравнительно крупного материала применяют отсадку, для более мелкого — концентрацию на столах.

Тонковкрапленные силикаты и сульфиды вследствие различной флотуируемости этих минералов отделяют от барита флотацией. В качестве собирателей при флотации сульфидов применяют ксантогенаты, в присутствии которых барит не флотуируется. Для флотации барита используют жирные кислоты, их мыла и алкил сульфаты в условиях, обеспечивающих эффективное отделение его от минералов породы.

Баритовые руды, содержащие значительное количество железа, часто обогащают рудосортировкой. Иногда такая руда подвергается магнитной сепарации с предварительным магнетизирующим обжигом. Для отделения железных минералов от барита в некоторых случаях успешно применяют гравитационное обогащение, флотацию или растворение в кислотах тонких пленок минералов железа и других минералов на плоскостях спайности барита.

Для обогащения явно кристаллических баритовых руд применяют нагревание, вызывающее растрескивание барита в тонкий порошок. Необходимая температура — 400—500°, крупность исходной руды — 25 мм. Кварц и железистые минералы остаются при этом в виде крупных зерен. Отделение тонкого порошка барита от крупнозернистых примесей достигается грохочением.

**4.** Крупнозернистые кварцево-баритовые руды обогащают промывкой с последующей рудосортировкой, среднезернистые руды — отсадкой, а тонкозернистые — концентрацией на столах, в центробежных аппаратах или флотацией.

Барит флотуируется обычно в щелочной среде олеиновой кислотой, талловым маслом в смеси с керосином, сульфатным маслом, нафтеновыми кислотами или алкилсульфатами при расходе 0,5—1,5 кг/т. Наибольшей селективностью обладают алкилсульфаты с длиной аполярной цепи, содержащей 15—17 атомов углерода.

Легче всего барит извлекается из руд, пустая порода которых представлена кварцем и силикатами, легко депрессирующимися уже при небольших загрузках жидкого стекла, несколько активизирующих флотацию барита.

Расход депрессора резко возрастает (до 1,5—4 кг/т) с увеличением в руде содержания карбонатов кальция и магния. Расход всех реагентов снижается, если в качестве собирателя используется алкилсульфат (100—150 г/т), обеспечивающий, кроме того, возможность флотации в жесткой воде без предварительного обесшламливания флотуируемого материала.

Обогащение кальцит-баритовых руд средне- и крупнозернистой вкрапленности проводится рудосортировкой и гравитационными методами. Для обогащения тонкозернистых руд этого типа используют флотацию.

Поскольку повышенные концентрации жидкого стекла оказывают депрессирующее действие и на флотацию барита, то при значительном количестве карбонатов кальция и магния в руде оказывается целесообразной обработка или пром-продуктов в отдельном цикле, или чернового баритового концентрата по методу Н.С. Петрова. Метод заключается в пропарке предварительно сгущенного до 50—60 % твердого концентрата в течение 30—60 мин в растворе жидкого стекла (0,3—2 %) при температуре 80—85 °С, разбавлении холодной водой до 25—40 °С и последующей флотации барита. В пропарке собиратель десорбируется с поверхности загрязняющих концентрат частиц кальциевых минералов и их флотация практически полностью депрессируется.

Сульфидно-баритовые руды обогащают флотацией. Селективная флотация этих руд позволяет получить сульфидные концентраты (свинцовый, цинковый) и баритовый концентрат высокого качества с содержанием 89—93 %  $\text{BaSO}_4$

Флотацию барита в этом случае проводят в содовой среде (рН 11) карбоксильным собирателем с использованием в качестве депрессора оксидов железа метасиликата натрия (0,5—1 кг/т).

Флюорит-баритовые руды наиболее эффективно обогащаются флотацией. При этом могут быть получены кондиционные баритовый и флюоритовый концентраты. Предварительной флотацией с применением ксантогената из этих руд могут быть выделены сульфиды тяжелых металлов. Присутствие кальцита усложняет процесс флотации флюорит-баритовых руд.

Баритовые руды, содержащие оксиды железа, труднообогатимы. При малом содержании железа крупнозернистые руды этого типа обогащают промывкой и рудоразборкой, а тонкозернистые — концентрацией на столах или нагреванием, если барит обладает способностью растрескиваться. Лимонит и другие охристые минералы отмываются кислотами, а магнитные минералы железа отделяются магнитной сепарацией. Обогащение баритовых руд, содержащих большое количество железа, весьма затруднено.

В большинстве случаев барит извлекается из полиметаллических руд, повышая комплексность их использования. Получаемые баритовые концентраты используются в химической промышленности в качестве утяжелителя при бурении нефтяных скважин. Высокосортные баритовые концентраты для химической промышленности содержат до 95 % барита. Плотность концентрата для нефтяной промышленности должна быть 4100—4300 кг/м<sup>3</sup>, а содержание класса -10 мм не более 5—7 %.

Схемы флотационного извлечения барита сравнительно просты. Они включают обычно основную и контрольную флотацию и две-три перечистки концентрата. Иногда концентрат последней перечистки подвергают классификации в гидроциклонах, пески которого являются концентратом для нефтяной промышленности. Из слива гидроциклона после двух-трех перечисток получают концентрат, пригодный для химической промышленности.

### ***Вопросы:***

- 1) Применение и основные свойства барита?
- 2) На какие технологические типы подразделяются баритовые руды?
- 3) Существующие методы обогащения баритовых руд?
- 4) Какие методы обогащения применяются при обогащении крупнозернистых кварцево-баритовых руд?

## **Лекция 28**

### **Технология обогащения флюоритовых руд**

#### ***План:***

- 1) Характеристика флюорита и его месторождений.
- 2) Методы обогащения флюоритовых руд.
- 3) Технология обогащения флюоритовых руд.

***Цель занятий:*** Дать общие понятия о обогащении флюоритовых руд.

1. Флюорит ( $\text{CaF}_2$ ) как минерал и источник фтора находит широкое промышленное применение. Флюоритовые концентраты используются в химической промышленности (для производства плавиковой кислоты и фтористых солей), в производстве эмалей и специальных сортов стекла, а также в качестве металлургического флюса. Специфической областью применения минерала является оптика, в которой крупные бесцветные кристаллы оптического флюорита используются для изготовления линз, призм и других деталей, обладающих практически одинаковым показателем преломления в разных длинах волн.

Промышленные месторождения флюорита известны в карбонатитах, пегматитах, а также в гидротермальных, скар-новых и других образованиях. Однако практическое значение имеют только пегматитовые (около 25 % запасов) и гидротермальные (более 70 % запасов) месторождения.

Основные запасы флюорита в России представлены силикатно-флюоритовыми и сульфидными рудами с содержанием 20—45 %  $\text{CaF}_2$ . Флюорит извлекается также из карбонатно-флюоритовых и барит-флюоритовых руд. Как правило, разрабатывают месторождения, руды

которых содержат не менее 30 % флюорита. Однако в настоящее время в переработку вовлекаются и более бедные руды (содержащие более 14% флюорита).

**2.** Обогащение флюоритовых руд осуществляется методами рудосортировки, отсадки, разделения в тяжелых суспензиях и флотации.

Ручную и автоматическую сортировку применяют для обогащения богатых руд с целью получения флюоритовых концентратов металлургических сортов. Рудосортировку применяют для обогащения только крупнокускового материала (с размером кусков не менее 20—25 мм).

Метод обогащения отсадкой не нашел широкого применения ввиду ограниченности запасов мономинеральных круп-новкрапленных руд. Как правило, данный метод применяют для предварительной концентрации карбонатсодержащих флюоритовых руд перед их флотацией с целью удаления значительной части породы.

Обогащение в тяжелых суспензиях используется в основном для предварительной концентрации флюоритовых руд и широко применяется за рубежом. На ряде установок в США получают концентраты металлургических сортов, содержащие 85—91 % флюорита при извлечении 81—93 %. Кроме того, существуют установки, которые работают по технологическим схемам, сочетающим обогащение в тяжелых суспензиях с флотацией.

Флотация является наиболее совершенным и распространенным методом обогащения карбонатсодержащих флюоритовых руд. Только этот метод позволяет получать богатые концентраты, содержащие более 95 % флюорита, при высоком извлечении из тонковкрапленных комплексных руд, а также выделять другие ценные компоненты. Другие методы применяются обычно с целью предконцентрации материала, поступающего на флотационное разделение.

Флюорит довольно легко флотируется оксигидрильными собирателями: олеиновой кислотой, олсатом натрия, аэрозолями ОТ и МА (диалкилсульфосукцинатом натрия), алкил-сульфатом. Максимальная сорбция собирателя и флотируемость минерала наблюдаются при pH 6. Жидкое стекло снижает адсорбцию анионного собирателя. Лимонная кислота депрессирует флотацию флюорита. Соли алюминия, особенно в смеси с жидким стеклом, и органические реагенты (декстрин, лигнин-сульфонаты и др.), депрессирующие барит и кальцит, даже несколько активируют флотацию флюорита. Применение в качестве собирателя алкиламино-карбоновых кислот повышает эффективность разделения флюорита и кальцита. По результатам лабораторных исследований флюорит и кварц разделяются с применением катионного собирателя, причем при pH 1—3 флотируется флюорит, а при pH 14 — кварц.

На флотацию поступают или исходная руда, или хвосты гравитационного обогащения (с целью выделения крупно-вкрапленных флюорита и барита), или хвосты сульфидной флотации.

**3.** Флюорит ( $\text{CaF}_2$ ) как минерал и источник фтора находит широкое промышленное применение. Флюоритовые концентраты используются в химической промышленности (для произ-

водства плавиковой кислоты и фтористых солей), в производстве эмалей и специальных сортов стекла, а также в качестве металлургического флюса. Специфической областью применения минерала является оптика, в которой крупные бесцветные кристаллы оптического флюорита используются для изготовления линз, призм и других деталей, обладающих практически одинаковым показателем преломления в разных длинах волн.

Промышленные месторождения флюорита известны в карбонатитах, пегматитах, а также в гидротермальных, скарновых и других образованиях. Однако практическое значение имеют только пегматитовые (около 25 % запасов) и гидротермальные (более 70 % запасов) месторождения.

Основные запасы флюорита в России представлены силикатно-флюоритовыми и сульфидными рудами с содержанием 20—45 %  $\text{CaF}_2$ . Флюорит извлекается также из карбонатно-флюоритовых и барит-флюоритовых руд. Как правило, разрабатывают месторождения, руды которых содержат не менее 30 % флюорита. Однако в настоящее время в переработку вовлекаются и более бедные руды (содержащие более 14% флюорита).

Обогащение флюоритовых руд осуществляется методами рудосортировки, отсадки, разделения в тяжелых суспензиях и флотации.

Ручную и автоматическую сортировку применяют для обогащения богатых руд с целью получения флюоритовых концентратов металлургических сортов. Рудо сортировку применяют для обогащения только крупнокускового материала (с размером кусков не менее 20—25 мм).

Метод обогащения отсадкой не нашел широкого применения ввиду ограниченности запасов мономинеральных крупно вкрапленных руд. Как правило, данный метод применяют для предварительной концентрации карбонат содержащих флюоритовых руд перед их флотацией с целью удаления значительной части породы.

Обогащение в тяжелых суспензиях используется в основном для предварительной концентрации флюоритовых руд и широко применяется за рубежом. На ряде установок в США получают концентраты металлургических сортов, содержащие 85—91 % флюорита при извлечении 81—93 %. Кроме того, существуют установки, которые работают по технологическим схемам, сочетающим обогащение в тяжелых суспензиях с флотацией. Флотация является наиболее совершенным и распространенным методом обогащения карбонат содержащих флюоритовых руд. Только этот метод позволяет получать богатые концентраты, содержащие более 95 % флюорита, при высоком извлечении из тонковкрапленных комплексных руд, а также выделять другие ценные компоненты. Другие методы применяются обычно с целью предконцентрации материала, поступающего на флотационное разделение.

Флюорит довольно легко флотируется оксигидрильными собирателями: олеиновой кислотой, олиеатом натрия, аэрозолями ОТ и МА (диалкилсульфосукцинатом натрия), алкил-сульфатом.

Максимальная сорбция собирателя и флотируемость минерала наблюдаются при рН 6. Жидкое стекло снижает адсорбцию анионного собирателя. Лимонная кислота депрессирует флотацию флюорита. Соли алюминия, особенно в смеси с жидким стеклом, и органические реагенты (декстрин, лигнин-сульфонаты и др.), депрессирующие барит и кальцит, даже несколько активируют флотацию флюорита. Применение в качестве собирателя алкиламино-карбоновых кислот повышает эффективность разделения флюорита и кальцита. По результатам лабораторных исследований флюорит и кварц разделяются с применением катионного собирателя, причем при рН 1—3 флотируется флюорит, а при рН 10—14 — кварц. На флотацию поступают или исходная руда, или хвосты гравитационного обогащения (с целью выделения крупно-вкрапленных флюорита и барита), или хвосты сульфидной флотации.

Анализ практики обогащения флюоритовых руд свидетельствует о том, что наиболее широкое распространение получили гравитационно-флотационные (комбинированные) и флотационные технологические схемы. Выбор типа технологической схемы определяется характером и размером вкрапленности минералов, их содержанием в руде и флотируемостью, наличием и характером шламов, требованиями к качеству концентратов, а также необходимостью комплексного использования сырья при минимальных затратах на обогащение.

Применение гравитационно-флотационной технологии наиболее эффективно при обогащении крупно вкрапленных флюоритовых руд. Комбинированные схемы предусматривают получение крупнокусковых флюоритовых концентратов металлургических сортов или выведение значительной части породообразующих минералов из процесса переработки флюоритовых руд на ранних стадиях обогащения гравитационными методами, в качестве которых на обогатительных фабриках применяют отсадку и обогащение в тяжелых суспензиях. Последующую доводку черновых флюоритовых концентратов, а также обогащение руд в тех случаях, когда

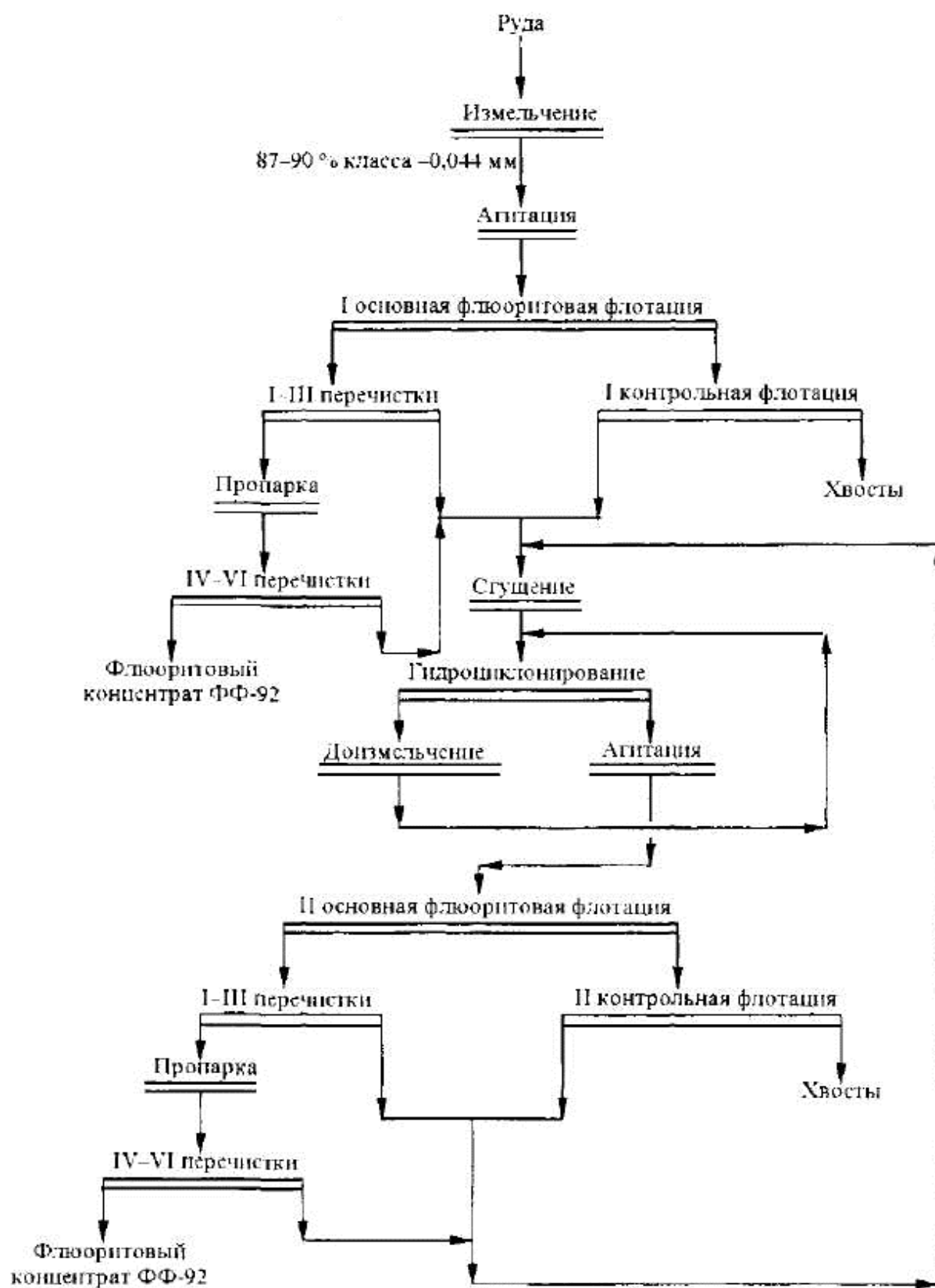


Рис. 28.1 Технологическая схема обогащения флюоритовых руд

гравитационные методы использовали для предконцентрации минеральной массы, осуществляют методом флотации.

Флотационные технологические схемы применяют при обогащении тонковкрапленных карбонат содержащих флюоритовых руд и руд со сложным взаимно прорастанием минералов, т. е. в тех случаях, когда использование гравитационных методов недостаточно эффективно.

Схемы флотационного обогащения флюоритовых руд в общем случае сравнительно просты; обычно они предусматривают основную, контрольную и несколько перечистных операций. (рис.28.1)

Если порода представлена силикатными минералами, высокое извлечение флюорита достигается небольшими загрузками (0,2—0,3 кг/т) оксигидрильного собирателя и жидкого стекла.

Для повышения селективности флотации флюорита из карбонатных руд депрессия кальцита осуществляется обычно в сильнощелочной среде, создаваемой едким натром (0,4—0,6 кг/т), последовательной загрузкой жидкого стекла с модулем 2,6—2,8 (0,45—0,6 кг/т) и соли алюминия (0,6—0,8 кг/т). Дополнительная загрузка декстрина (0,6 кг/т), лигнин-сульфоната или других подобных им органических реагентов усиливает депрессию кальцита и активизирует флотацию флюорита. Селективность флотации может быть повышена подогревом пульпы до 40—50 °С и некоторым усложнением схемы за счет введения дополнительных перечисток или выделения промпродуктов для переработки в отдельном цикле.

Наибольшие трудности возникают при флотации барит-флюоритовых руд. В этом случае возможна как схема прямой селективной флотации барита и флюорита, так и схема с предварительной коллективной флотацией обоих минералов и дальнейшим выделением в пенный продукт флюорита. Разделение коллективного барит-флюоритового концентрата осуществляется путем депрессии барита танином и солью двухвалентного железа, декстрином и бихроматом калия, КМЦ и сернокислым алюминием, лигносульфанолом, декстрином или крахмалом. Селективность разделения иногда может быть улучшена использованием слабокислой среды (рН 4,6—4,8) и подогревом пульпы до 40—45 °С. Флотационные флюоритовые концентраты содержат 92—98 %  $\text{CaF}_2$  и используются для получения плавиковой кислоты и фтористых солей.

Вредные примеси в них — кремнезем (не более 1,5—3 %) и кальцит (не более 2—3 %). Извлечение флюорита в концентрат в зависимости от состава руд колеблется от 78 до 91 %. Вместе с флюоритом переходят в концентрат связанные с ним редкие земли.

#### ***Вопросы:***

- 1) Применение и основные свойства флюорита?
- 2) Существующие методы обогащения флюоритовых руд?
- 3) Реагентный режим при флотации флюорита?



## Лекция 29

### Технология обогащения горючих сланцев

#### *План:*

- 1) Общие сведения о горючих сланцах в СНГ и методы их переработки.
- 2) Некоторые физико-химические свойства горючих сланцев Кызылкумов.
- 3) Комплексность использования горючих сланцев

**Цель занятий:** Дать общие понятия об обогащении горючих сланцев.

1. Запасы горючих сланцев в СНГ сосредоточены в нескольких бассейнах. Наибольшее промышленное развитие получил Прибалтийский сланцевый бассейн. Прибалтийский сланец — горючее ископаемое органического происхождения. По современным представлениям превращение исходного органического материала (планктона) происходило в окислительной среде, в которой не могли сохраниться форменные остатки организмов. Уже на ранней стадии разложения исходного материала происходили усреднение состава органического вещества и образование коллоидного "водного гумуса", старение которого впоследствии привело к образованию химически однородного органического вещества сланца — керогена.

Элементный состав керогена прибалтийских сланцев достаточно постоянен, он мало изменяется для различных слоев и районов месторождения. Содержание в нем отдельных элементов следующее, %: углерода 76 — 78; водорода 9,3 — 9,7 ; серы 1 — 2,1; азота 0,16 — 0,46; хлора 0,2 - 0,8; кислорода 9,9 - 11,7.

По физическим свойствам кероген — аморфное вещество от темного до светло-коричневого цвета. В массе сланца кероген вкраплен частицами крупностью от 20 до 150 мкм.

Минеральная часть сланцев состоит из карбонатов (главным образом кальцита) и обломочного терригенного материала: кварца, алюмосиликатов и др. Содержание минеральных примесей в слоях и прослойках сланца колеблется от 54 до 85 %, содержание керогена — от 15 до 46 %

выходом  $\gamma_k$  35,8 % и  $Q^{daf} = 12,4$  МДж/кг и отходы с выходом  $\lambda_0 = 64,2$  %

и  $Q^{dat} = 2,30$  МДж/кг.

Добываемые прибалтийские сланцы используются: как энергетическое топливо (без обогащения), для полукоксования, переработки в газогенераторах и получения газа с высокой теплотой сгорания, жидкого топлива и других продуктов. Минеральная часть сланцев, как по-

казывают результаты опытных и опытно-промышленных работ, может с успехом использоваться для получения высококачественного цемента и ряда других строительных материалов.

В процессе добычи горючие сланцы засоряются вмещающими породами и прослойками известняков, глины и др. Обогащение сланцев пока находит ограниченное применение, однако тенденции развития сланцевой промышленности свидетельствуют о целесообразности развития комплексного использования сланцев на основе их предварительного обогащения.

На рис. 29.1 показана технологическая качественно-количественная схема обогащения эстонского сланца. Исходные сланцы, поступающие на обогащение, имеют зольность около 45 %, плотность от 1300 до 1800 кг/м<sup>3</sup> и теплоту сгорания  $Q^{daf}$  - 9,5 МДж/кг.

Горная масса подвергается классификации с выделением класса более 125 мм с последующим его обогащением в тяжелосреднем сепараторе СКВС32 в магнетитовой суспензии при плотности разделения 2130 кг/м<sup>3</sup>.

Выделяемый класс (менее 125 мм) повторно классифицируется на грохоте с отверстиями размером 25 мм. Крупный класс (25 — 125 мм) после обесшламливания также обогащается в тяжелосреднем сепараторе СКВС32 при плотности разделения 2130 кг/м<sup>3</sup>. Мелкий класс (менее 25 мм) является конечным продуктом обогащения. Концентрат класса более 125 мм дробится, затем классифицируется по граничной крупности 25 мм. Класс менее 25 мм объединяется с классом 25 — 125 мм и является конечным продуктом для технологической переработки.

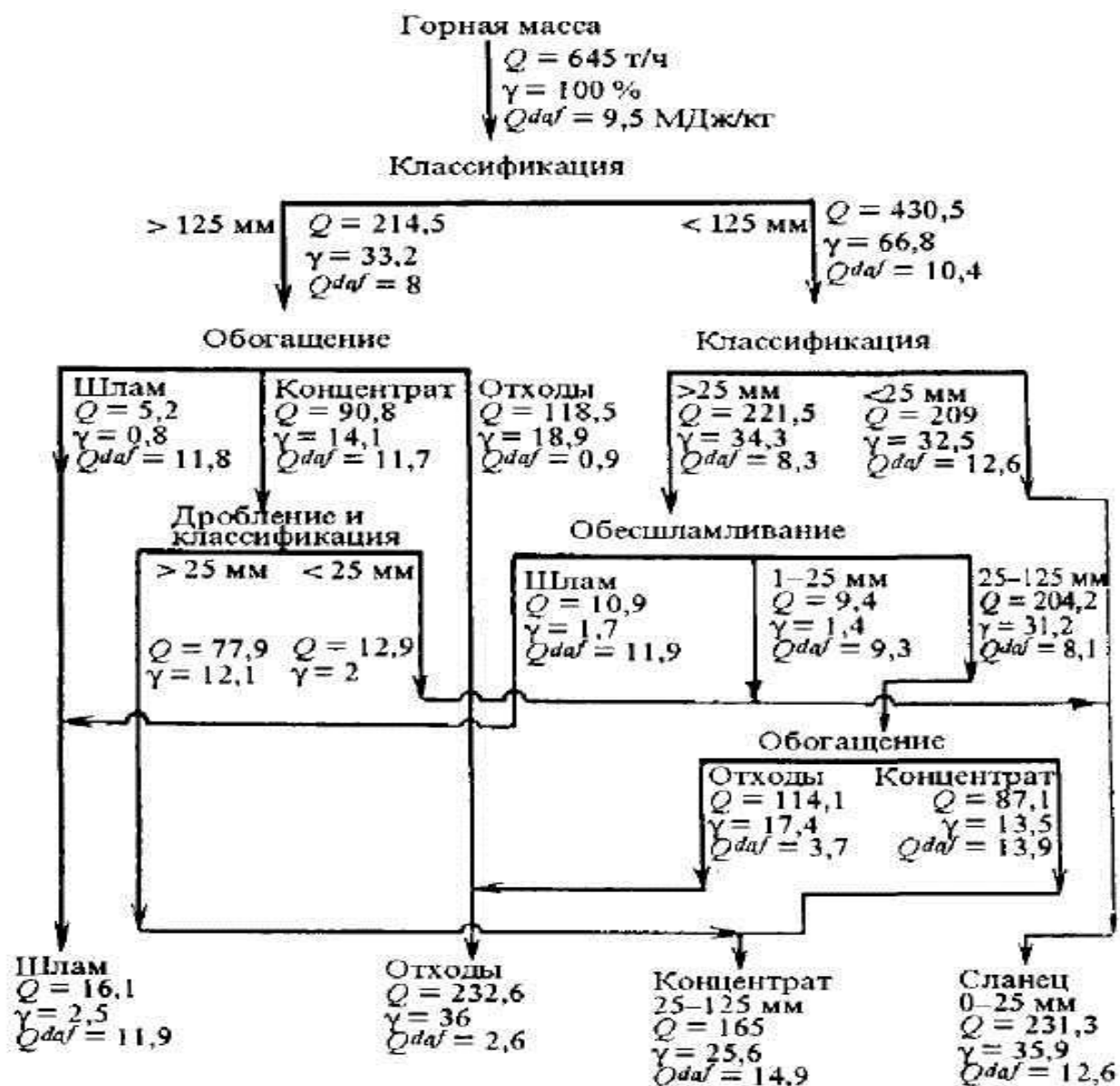


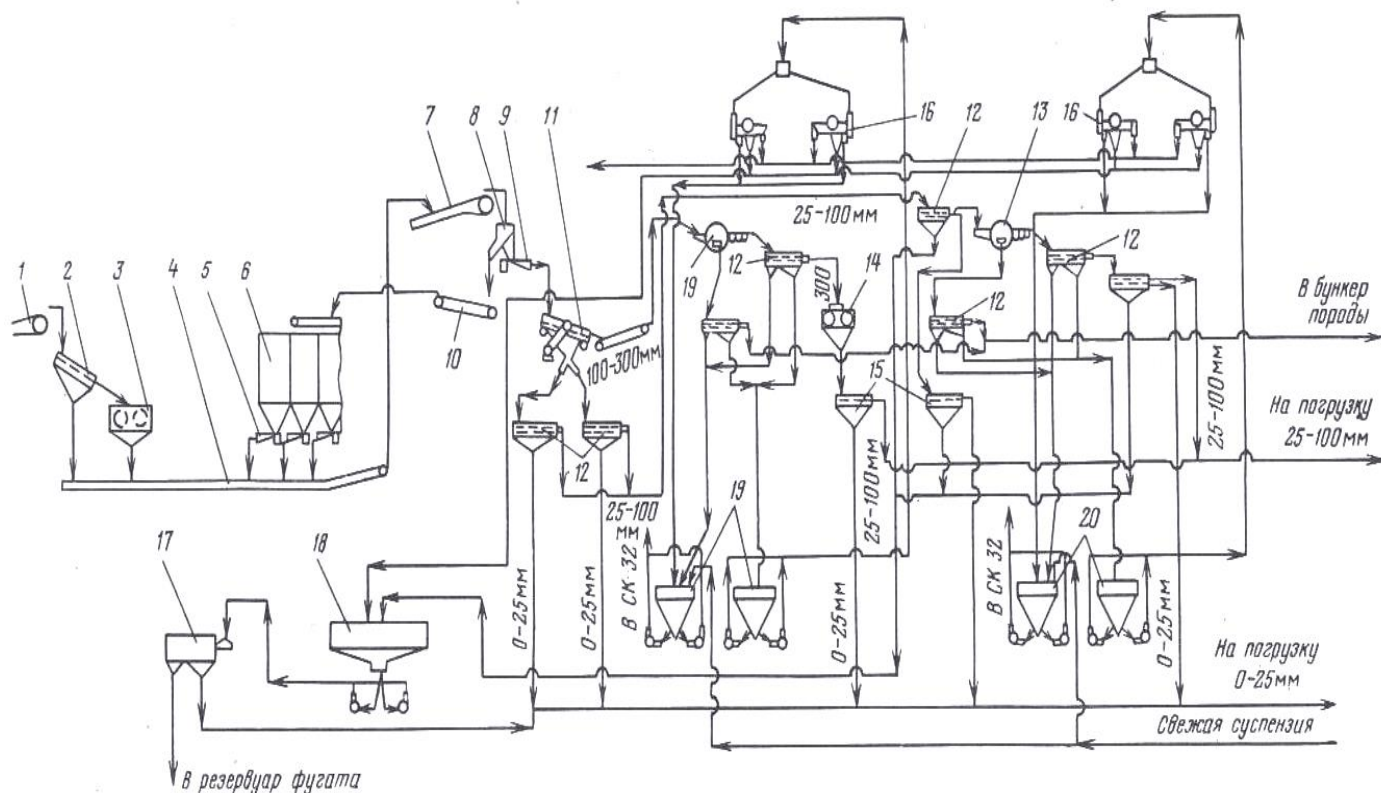
Рис. 29.1 Качественно-количественная схема обогащения горючих сланцев

Класс 0 - 25 мм направляется на тепловую электростанцию в качестве энергетического топлива. Как видно из приведенных на схеме данных (см. рис. 29.1), продукты обогащения получают с различной теплотой сгорания, которые могут быть использованы для разных целей. Часть отходов обогащения (тяжелая фракция класса 25 - 125 мм) от шахты "Таммику" отгружается строительным организациям для использования при строительстве дорог.

В последние годы исследователи и проектировщики большое внимание уделяют радиометрическому методу обогащения сланцев, результаты испытаний которого на опытно-промышленной установке при шахте им. СМ. Кирова ПО "Ленинградсланец" были положительными. При испытании установки "Кристалл" производительностью 20 т/ч, работающей на исходном продукте крупностью 50 - 200 мм с теплотой сгорания  $Q_{daf} = 5,9 \text{ МДж/кг}$ .

В настоящее время разрабатываются и находятся в эксплуатации более мощные радиометрические сепараторы: «Минерал», «Минерал-100», «Вихрь» и др.

На рис.29.2 показана более совершенная (проектная) схема фабрики для обогащения прибалтийских сланцев производительностью 5 млн. тонн в год по товарному сланцу. В схеме предусмотрены дробление исходной горной массы до крупности 300 мм и грохочение дробле-



ного продукта

**Рис. 29.2. Схема цепи аппаратов обогатительной фабрики для обогащения горючих сланцев:** 1 – шахтный конвейер; 2 – колосниковый грохот; 3 – дробилка ДЭС 70; 4, 7 – ленточные конвейеры; 5, 9 – качающиеся питатели; 6 – аккумулярующие бункера; 10 – катучий конвейер; 8 – воронка; 11 – грохот ГИТ 71; 12 – грохот ГИСЛ 72; 13 – сепаратор колесный СК 32; 14 – дробилки ДЭС 70; 15 – грохот ГИСЛ 61; 16 – электромагнитные сепараторы ЭБМ 80/170; 17 – осадительная центрифуга НОГШ – 1100; 18 – радиальный сгуститель; 19 – баки кондиционной суспензии; 20 – баки некондиционной суспензии.

продукта на три класса: 100 - 300, 25 - 100 и 0 - 25 мм. Первые два класса обогащаются в минеральной суспензии плотностью 2100 кг/м<sup>3</sup>. Класс 0 - 25 мм не обогащается и используется в качестве энергетического топлива на тепловых электростанциях. Крупный обогащенный сланец используется в качестве сырья для химической переработки на сланцеперерабатывающих

комбинатах. Крупные классы тяжелых фракций тяжелосредних установок после дробления могут использоваться в качестве строительного щебня.

Недостаток действующих сланце обогатительных фабрик — несовершенство водно-шламовых схем, в результате чего ежегодно в наружные шламовые отстойники (НШО) сбрасывается около 600 тыс.т сланцевых шламов с теплотой сгорания 2,56 МДж/кг. Осаждение, осветление, уплотнение и обезвоживание шламов в НШО осуществляются в течение 3—5 лет. При этом в связи с окислением горючей массы сланца под влиянием природных факторов значительно снижается его теплота сгорания. Кроме того, сточные воды ОФ при длительном контакте со шламом приобретают повышенную кислотность (рН до 4), а дренируемая вода заболачивает прилегающие к НШО земли.

При реконструкции действующих и строительстве, новых фабрик предусматривается организация замкнутого водооборота с применением радиальных сгустителей, флокуляции шламов и их обезвоживания в осадительных центрифугах.

Перспективным является использование горючих сланцев для получения из них концентратов с высоким (до 90 %) содержанием керогена. Получение такого концентрата может быть осуществлено флотацией исходного сланца, измельченного до крупности 90 — 95 % класса менее 0,074 мм.

Кероген-70 — ценное сырье для получения различных химических продуктов. Он находит все более широкое применение в качестве наполнителя при производстве кислотоупорных и щелочеупорных пластических масс, для получения специальных сортов эбонита, резинотехнических изделий и других материалов. В качестве наполнителя кероген полностью или частично заменяет дорогостоящие наполнители (древесную муку, полевой шпат, асбест). Применение керогена позволяет уменьшить расход дефицитных фенолформальдегидных смол, не ухудшая качества изделий, снизить расход материалов и их себестоимость при производстве пластмасс и резинотехнических изделий.

Разработана технология получения из керогена жирных дикарбоновых кислот. Эти кислоты находят широкое применение в качестве исходного сырья для производства пластификаторов и полиэфирных смол. Кроме того, разработана технология термопластификации керогена. Получаемый продукт — термобитум — может заменить формальдегидные смолы в производстве пенопластов и антикоррозионных лаков.

Ленгипрошахтом разработана технологическая схема глубокого обогащения горючих сланцев для получения керогена-70. По этой схеме обогащаются сланцы крупностью 0 — 30 мм с содержанием в них

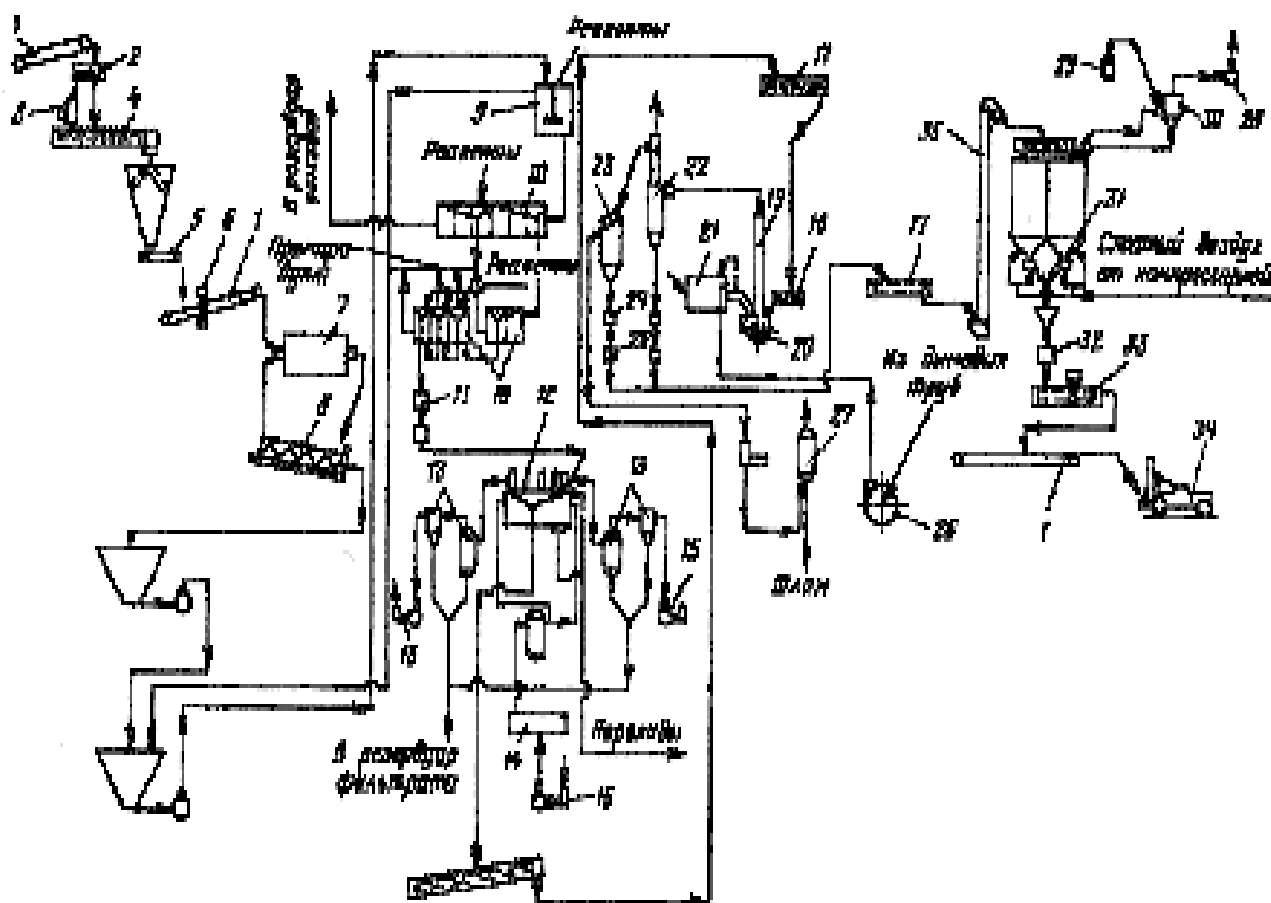


Рис. 29.3. Схема цепи аппаратов установки для получения керогена -70:

1 – ленточный конвейер; 2 – пробоотборник ковшовый; 3 –проборазделительная машина МПП 150; 4 –конвейер; 5 –питатель ленточный ; 6 –весы ленточные; 7 –шаровая мельница; 8 –классификатор односпиральный; 9 –контактный чан; 10 – флотационные машины ФМР 2Б ; 11 – пеногаситель ; 12 – вакуум – фильтр ДУ 100 – 2,5; 13 – ресиверы ; 14 – ловушка ; 15 – вакуум – насосы КВН -50 ; 16 – воздуходувка ТВ -80 -1,6; 17 - скребковый конвейер ; 18 - скребковый конвейер и трубе – сушилка ; 20 – шахтные мельницы ; 21 – газовая топка ; 22 – циклон НИОГАЗа ; 23 – батарейный циклон «Тюбкс» ; 24- мигалки; 25 –шлюзовые затворы; 26- дымосос; 27-мокрый пыеуловитель; 28- центробежный вентилятор; 29- электрорифер; 30- всасывающий фильтр; 31- пневморазгрузатель; 32-весы ДВП-500; 33-мешкозашивочная машина; 34-автогрузчик; 35- ленточный элеватор.

30-36 % керогена. Конечный концентрат должен содержать 70-75 % керогена. Выход концентрата составляет 42 - 44 %.

Для получения концентрата заданного качества в схеме цепи аппаратов (рис.29.3) предусматривается применение шаровых мельниц, работающих в замкнутом цикле с гидроцик-

лонами или спиральным классификатором, с целью измельчения сланца до крупности 90 % класса менее 0,074 мм и четырех перечисток концентрата основной флотации и контрольной перечистки отходов. Обезвоживание концентрата флотации будет осуществляться на дисковых вакуум-фильтрах, сушка — в трубах-сушилках инертными газами.

С 1963 г. при комбинате "Сланцы" Миннефтехимпрома СНГ действует установка для получения керогена-70 из отсевов класса 0 — 25 мм технологического сланца с содержанием органической массы 40 % .

Получение керогена возможно также с помощью центробежного разделения горючих сланцев в тяжелых жидкостях по методу, разработанному в ИОТТ. Применение этого метода целесообразно при сооружении обогатительной установки в едином комплексе с установкой по окислению керогена азотной кислотой. В этом случае отходы химического цеха могут быть использованы для получения водных растворов нитрита кальция, используемого в качестве тяжелой жидкости при центробежном тяжелосредном обогащении.

Практика эксплуатации установки и многочисленные исследовательские работы ряда институтов по флотации сланцев различных слоев и месторождений показывают, что во всех случаях могут быть достигнуты хорошие технологические показатели обогащения. Институтами разработаны эффективные режимы получения высококонцентрированного керогена марки 80,90 и 92, его обезвоживания и доведения до нужной крупности.

**2.** Горючие сланцы, как высокозольное углеводородное органическое сырье, перерабатывается во многих странах мира (Австралия, Югославия, Швейцария, Эстония, Швеция, Германия, Украина, Россия и др.) для получения электроэнергии, сланценой смолы, горючих смазочных материалов (ГСМ) и др.

На территории Средней Азии прогнозные ресурсы горючих сланцев до глубины 600 м от дневной поверхности определены в 93 млрд. т, в том числе 47 млрд., т. в Узбекистане (Байсунском - 55 млн. т. Уртабулакском - 248 млн. т., Учкыр-Кульбешкакском - 126 млн. т) . Многие месторождения горючих сланцев расположены на территории Кызылкумом.

Одной из определяющих особенностей качественной характеристики горючих сланцев является повышенное содержание металлов, в том числе молибдена, ванадия, кадмия, индия, скандия, золота и др. Кроме того, сланцы содержат в определенных количествах платиноиды и уран, а также 28-30% горючих веществ.

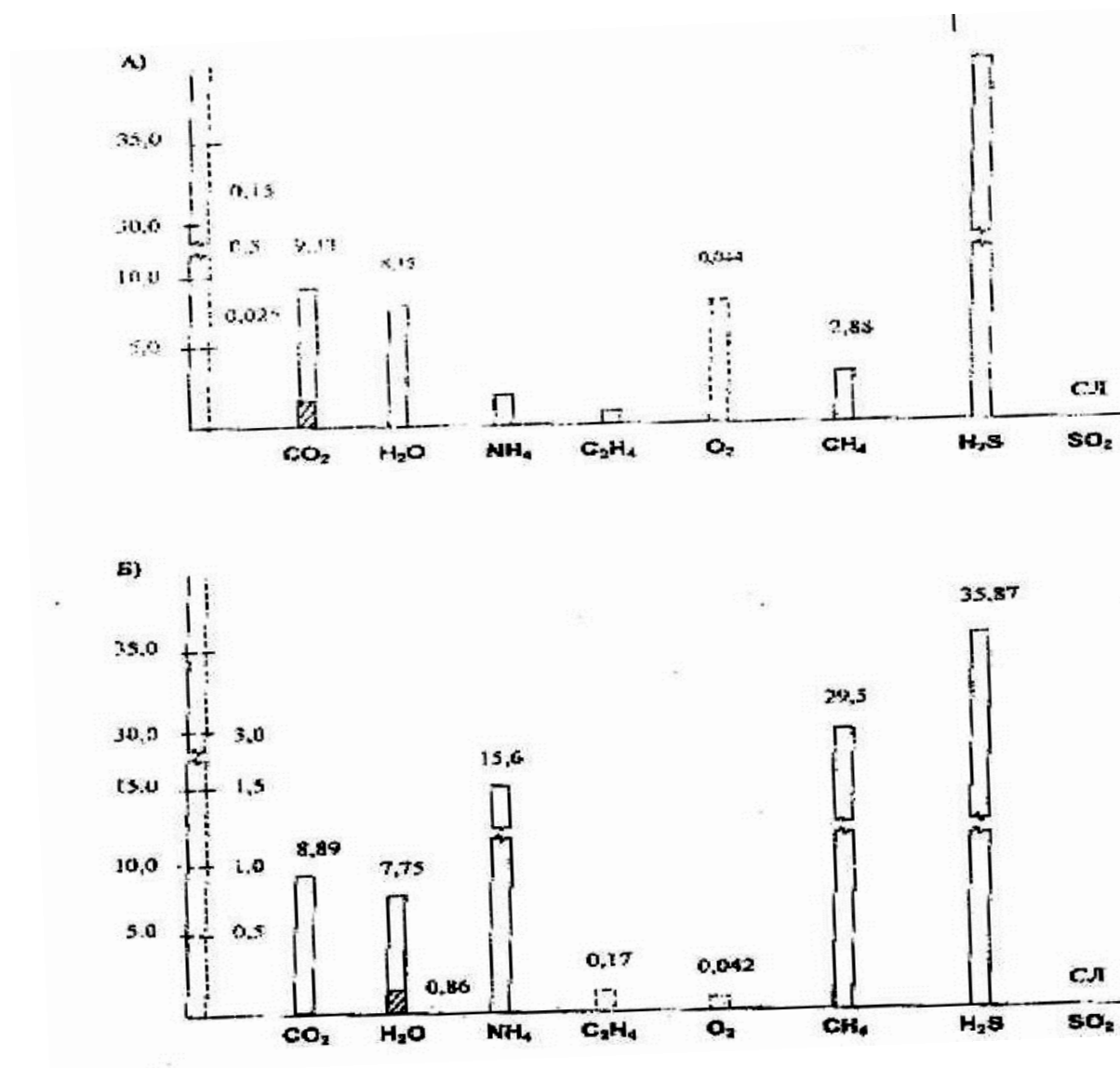
Таким образом, горючие сланцы Узбекистана являются высокоперспективным минеральным сырьем для получения цветных, благородных и редких металлов, ГСМ, медицинских препаратов, Горючие сланцы можно использовать как энергоносители. Однако, в настоящее время в Узбекистане горючие сланцы не перерабатываются из-за отсутствия приемлемой технологии.

Результаты химического анализа пробы горючих сланцев показали, что сланцы содержат 69-73% минеральной составляющей и 27-31% керогена.

Исходный органический материал -планктон (простые микроорганизмы и водоросли) вращался в окислительной среде и на ранней стадии разложения происходило усреднение состава органического вещества и образовался коллоидный «водный гумус». При старении коллоида, на определенном этапе в нем образовались изолированные пузырьки газов. Для многих сланцев природа газовых включений была подтверждена экспериментально, выделив газ из отключений и опреели его состав

Газовыделение при повышении температуры может быть установлено и путем съема декрепитаграмм пробы сланцев, Согласно полученным результатам вакуумной декрепитографических исследований двух фракций (-1 +0,5 и -0,5 + 0,25 мм) сланца выделяются два температурных интервала, характеризующихся повышенными газовыделениями :

I - от 20<sup>0</sup> С до 60<sup>0</sup> С при максимуме при 40<sup>0</sup> С,





II - от 120 °С до 540 °С при максимуме при 180 °С. Эти температурные интервалы являются аналогичными для обеих фракций сланца.

Результатами анализа установлено, что в обеих фракциях имеют места следующие газы: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, KН, C<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, (рисунок). Общий объем газов и навеске во фракции - 0,1 -0,5 мм составляет 59,63 мл/г, а во второй -58,06 мл/г. В навеске фракции -1 -0,5 мм обнаруживаются следы SO<sub>2</sub>, тогда как сера в форме H<sub>2</sub>S выделяется очень обильно (37.36; 35,87 мл/г), Это свидетельствует о высокой сернистости сланца,

Сера в сланце может быть представлена в виде серосодержащих органических соединений и в виде сульфидов металлов, часто в виде пирита. Кстати характерной особенностью минеральной части горючих сланцев Центральной Азии является высоккое содержание пирита, тонко рассеянного среди частичек глины и среди сгустков псевдовитринита в керогене, Как показывают результаты спектрального анализа содержание железа в минеральной части сланца составляет 3%. Это значит, содержание пирита а сланце будет не менее 5%. Большое содержание пирита характеризует интенсивный восстановительный геохимический характер среды. Из данных следует, что основным элементным составом битумоидов .

**3.** Перспективным является использование горючих сланцев для получения из них концентратов с высоким (до 90 %) содержанием керогена. Получение такого концентрата может быть осуществлено флотацией исходного сланца, измельченного до крупности 90—95 % класса -0,074 мм.

Недостатком действующих сланцеобогащительных фабрик является несовершенство водно-шламовых схем, в результате чего ежегодно в наружные шламовые отстойники (НШО) сбрасывается большое количество (600 тыс. т) сланцевых шламов с теплотой сгорания 2,56 МДж/кг. Осаждение, осветление, уплотнение и обезвоживание шламов в НШО осуществляются в течение 3—5 лет. При этом в связи с окислением горючей массы сланца под влиянием природных факторов значительно снижается его теплота сгорания. Кроме того, сточные воды обогащительных фабрик при длительном контакте со шламом приобретают повышенную кислотность (рН до 4), а дренирующая вода заболачивает прилегающие к НШО земли. Поэтому при реконструкции действующих и строительстве новых фабрик предусматривается организация замкнутого водооборота с применением радиальных сгустителей, флокуляции шламов и их обезвоживанием в осадительных центрифугах.

Кероген-70 является ценным сырьем для получения различных химических продуктов. Он находит все более широкое применение в качестве наполнителя при производстве кислотоупорных и щелочеупорных пластических масс, для получения специальных сортов эбонита, резинотехнических изделий, полностью или частично заменяет дорогостоящие наполнители (древесную муку, полевой шпат, асбест). Применение керогена позволяет уменьшить расход дефицитных фенолформальдегидных смол, не ухудшая качества изделий, снизить расход материалов и их себестоимость при производстве пластмасс и резинотехнических изделий.

Разработана технология получения из керогена жирных ди-карбонатных кислот. Эти кислоты находят широкое применение в качестве исходного сырья для производства пластификаторов и полиэфирных смол. Кроме того, разработана технология термопластификации керогена. Получаемый продукт — термобитум — может заменить формальдегидные смолы в производстве пенопластов и антикоррозионных лаков.

Разработана технологическая схема глубокого обогащения горючих сланцев для получения керогена-70. По этой схеме обогащаются сланцы крупностью 0—30 мм с содержанием в них 30—36 % керогена. Конечный концентрат должен содержать 70—75 % керогена.

Получение керогена возможно также с помощью центробежного разделения горючих сланцев в тяжелых жидкостях. Применение этого метода целесообразно при сооружении обогатительной установки в едином комплексе с установкой по окислению керогена азотной кислотой. В этом случае отходы химического цеха могут быть использованы для получения водных растворов нитрата кальция, применяемого в качестве тяжелой жидкости при центробежном тяжелосредном обогащении горючих сланцев.

Практика эксплуатации такой установки и многочисленные исследовательские работы по флотации сланцев различных слоев и месторождений показывают, что во всех случаях могут быть достигнуты хорошие технологические показатели обогащения. При этом разработаны эффективные режимы получения высококонцентрированного керогена марки 80, 90 и 92, его обезвоживания и доведения до нужной крупности.

### ***Вопросы для повторения:***

- 1) Где сосредоточены запасы горючих сланцев. Назовите физические свойства и состав сланцев?.
- 2) Методы обогащения сланцев (классификация, радиометрический метод?)
- 3) В чём проявляется недостаток действующих сланцеобогатительных фабрик?
- 4) Как получают керогена-70 его свойства, применение?
- 5) Каким методам из горючих сланцев в тяжелых жидкостях получают кероген?
- 6) Физико-химические свойства горючих сланцев Кызылкумов?
- 7) Проблемы комплексного использования горючих сланцев?

## Лекция 30

### Комплексная переработка нерудных полезных ископаемых

#### *План:*

- 1) Комплексность использования сырья в процессах его добычи и обогащения
- 2) Усовершенствование технологические схемы с целью комплексной переработки сырья

***Цель занятий:*** Дать общие понятия о комплексной переработке полезных ископаемых.

Целесообразность и необходимость комплексного использования полезных ископаемых обусловлены совокупностью факторов: геохимических, вследствие комплексного характера руд; технологических, в связи с наличием технологии, позволяющей разделить их на основные составляющие минеральные компоненты; экономических, в связи с возможностью получения дополнительной прибыли и повышения других технико-экономических показателей (экономии капитальных затрат, трудовых ресурсов, высвобождения техники, сокращения земельного отвода и др.); экологических, поскольку безотходная технология добычи и переработки руд (при замкнутом водообороте) позволяет свести к минимуму влияние горного производства на окружающую среду.

Несмотря на многообразие типов полезных ископаемых, повышение комплексности их использования в горно-обогатительном производстве осуществляется по следующим общим направлениям.

***Повышение полноты использования недр при добыче полезных ископаемых.*** Этому способствуют технологические схемы с ядерно-физическим контролем контуров рудных тел, раздельной добычей технологически несовместимых сортов руд, предконцентрацией и сортировкой горной массы, внутрирудничным усреднением состава технологических сортов руд. Такие схемы позволяют снизить потери руд и разубоживание горной массы при добыче, выделить и усреднить до необходимых кондиций технологические сорта руд, выдать часть породы, выделенной из горной массы, в виде товарной продукции, использовать остальные отходы горного и обогатительного переделов для заполнения выработанного пространства.

***Повышение полноты извлечения основных и сопутствующих ценных компонентов.*** Повышение извлечения ценных компонентов осуществляется посредством совершенствования технологии рудоподготовки с целью более полного раскрытия сростков при минимальном переизмельчении извлекаемых минералов, использования разветвленных и многостадийных схем обогащения, изыс-

кания более эффективных технологических режимов, применения комбинированных методов обогащения и освоения новых технологических процессов.

***Повышение извлечения благородных металлов.*** Значение руд, например, цветных металлов как дополнительного источника получения благородных металлов непрерывно возрастает.

Для извлечения свободного золота в циклах измельчения используют гидроловушки (фабрики «Хоумстейк», «Алмалыкская» и др.) и отсадочные машины (фабрики «Доум», «Зыряновская» и др.), в операциях флотации - короткокonusные гидроциклоны и щелевые концентраторы (фабрики «Алмалыкская», «Зыряновская» и др.), шлюзы (фабрики «Квемонт», «Норанда», «Магна» и др.).

Однако гравитационные аппараты позволяют извлекать золото крупностью до 0,5 мм не более чем на 90 %, а крупностью до 0,25 мм - на 70 %. Золотины размером мельче 0,1 мм улавливаются хуже, тогда как их доля составляет 30-40 % всего свободного золота. Такое золото стремятся извлечь в процессе флотации в медные или свинцовые концентраты, из которых они могут быть выделены при последующей металлургической переработке.

Кроме флотации и цианирования для извлечения мелкого золота и платины используют орбитальные шлюзы с концентрационными столами, новые специальные гравитационные аппараты центробежного типа.

***Доизвлечение ценных компонентов из производственных растворов и сточных вод.*** Для этого используют ионную флотацию, электрофлотацию, адгезионную сепарацию, процессы сорбции и экстракции, позволяющие извлекать малые количества растворенных и тонкодиспергированных веществ из больших объемов жидкостей.

***Попутное получение неметаллорудных и других концентратов.*** Руды являются источником получения не только цветных, редких, благородных металлов, но и сырья для многих других отраслей промышленности. Обогащительные фабрики попутно, например, с концентратами цветных металлов получают концентраты: пиритные - для производства серной кислоты; баритовые (фабрики «Косака», «Бучанс», «Кентауская», «Салаирская» и др.) - для химической и нефтехимической промышленности; флюоритовые, полевошпатовые, тальковые, кварцевые, силлиманитовые - для литейного производства и производства строительных материалов; магнетитовые - для черной металлургии; серицитовые — для алюминиевой промышленности и др. Кроме того, хвосты фабрик - хороший материал для закладки выработанного пространства и производства микроудобрений (фабрика «Янг» и др.).

**2. Решение проблемы замкнутых технологических систем добычи и переработки минерального сырья:** включает: комплексное обогащение руд с извлечением всех ценных компонентов до кларкового содержания, т. е. среднего содержания их и армией коре или данном типе горных пород; создание бессрочных технологических процессов на основе взаимного проникновения и производственных циклов: обогащительных - в процессе добычи руды, гидро- и пиро-

металлургических- в процессах обогащения ; развитие процессов и систем переработки вскрышных пород и отходов обогащения с целью их дальнейшего использования [8].

На основе диагностики изменения свойств дисперсных минеральных систем и водных растворов путей магнитных, электрохимически вибрационных и других воздействий, изыскания реагентов с заданными физико-химическими свойствами при комплексной переработки минерального сырья все более широкое применение находят новые операции рудоподготовки, технологические процессы и аппараты, основанные на комбинировании различных принципов разделения, обогатительно-гидрометаллургические схемы, включающие как традиционные механические, так и бактериальное, химическое выщелачивание, экстракцию, ионный обмин, обжиг, ионную флотацию и др.

Эксплуатация каждого месторождения сопровождается значительными объемами добычи горной массы и получением из руд многоотраслевой товарной продукции, которая перерабатывается на самостоятельных химических и металлургических предприятиях. Вскрышные породы и отходы обогащения являются вторичным сырьем для производства строительных и других материалов, а также используются в горных выработках в качестве закладочного материала.

Однако полная утилизация добываемой в большом объеме горной массы не всегда оказывается экономически целесообразной. Поэтому при создании замкнутых экономических циклов перспективно максимальное территориальное совмещение циклов добычи и переработки руд. К ним отнесшей подземная организация отдельных циклов обогащения непосредственно в рудниках, которая включает и подземное складирование отходов, а также развитие геотехнологических процессов: подземное химическое и бактериальное выщелачивание ценных компонентов из руд.

При управлении замкнутыми технологическими циклами резко возрастет роль информационно-вычислительных машин, которые будут обеспечивать оптимизацию всех технологических параметров, включая математические методы планирования усреднения руды, выпуска концентратов и экономическую длительности предприятия в целом.

Минералого-технологическая изученность и техника— экономические оценки свидетельствуют о потенциальной возможности создания высокоэффективных безотходных горноперерабатывающих комплексов для большинства руд месторождений Кольского полуострова.

Из данных, следует, что наиболее подготовленными в технологическом и экономическом отношении: по организации замкнутых технологических циклов являются комплексные железные руды Ковдора и апатитонепелиновые руды Хибин. Из ковдорских руд наряду с железным, фосфатным, циркониевым, форстеритовым концентратами может быть получен кальциевый продукт, который в значительных объемах найдет региональное использование для производства вяжущих и других строительных материалов, известкования кислых почв, а так-

же в качестве флюса при переработке хибинского нефелинового концентрата. Первый опыт Ковдорского ГОК показывает, что кальцийсодержащие отходы обогащения могут быть эффективно использованы для известкования почв с затратами, в 3-5 раз меньшими по сравнению с применением извести.

Замкнутая технология переработки может создаваться и для медно-никелевых руд Кольскую полуострова, из которых кроме медно-никелевого концентрата возможно получение талькового и асбестового, а также природно-легированного гидратно-магнетитового концентратов. Это позволит не только повисит комплексность использования руд, но и поднимет извлечение цветных металлов. Вскрышные породы представляют собой сырье для производства бутового, облицовочного, поделочного камня и других строительных материалов. Отходы обогащения могут быть использованы для закладки выработанных подземных пространств. Газообразные отходы металлургической переработки медно-никелевых концентратов являются сырьем для получения серной кислоты, а шлаки - для производства железа, шлаковаты, щебня, бетона и магнезиальных фосфатов.

Таким образом, организация безотходных замкнутых процессов при переработке минерального сырья не только позволит радикально решить экологическую проблему, но и повысит экономичность существующих процессов с организацией производства разных видов продукции.

#### ***Вопросы для повторения:***

- 1) По каким направлениям осуществляется повышение комплексность использования сырья?
- 2) Применение газообразных отходов как сырьё для производства продукции.
- 3) Влияние комплексного использования сырья на экологию и экономичность организации производства?

## ***ОСНОВНЫЕ ЛИТЕРАТУРЫ***

- 1.** П. Шилаев «Обогащение полезных ископаемых». М. Недра 1990г.
- 2.** Справочник «Фосфатное сырье» А.И. Ангелов, Б.В. Левин, Ю.Д. Черненко М. Недра 2000г.
- 3.** Химическая переработка фосфоритов В. Ф. Кармышов И. Химия 1983г.
- 4.** Технология экстракционной фосфорной кислоты Б. А. Копылев Химия 1981г.
- 5.** Н.И. Кучерский, Е.А. Толстов, О.А. Михин и др. «Комбинированная технология обогащения зернистых фосфоритов» Журн. Горная промышленность №4 2001г.
- 6.** Раимжонов Б.Р., Абурахмонов Э. и др. «Исследования по комплексному использованию ценных компонентов фосфоритовых руд Центральных Кызылкумов. Журнал Горный вестник Узбекистана №1 2001г».
- 7.** В.И. Классен. «Обогащение руд». М.1979г
- 8.** А.А.Абрамов «Переработка, обогащение и комплексное использование твердых полезных ископаемых» Технология обогащения полезных ископаемых. Том II М. Изд. МГУ 2004г.
- 9.** [http: // WWW. Lonmadi/ rul.](http://WWW.Lonmadi/rul)
- 10.** [http: // WWW. New – technologies.spb.ru/drob/drob.htm](http://WWW.New-technologies.spb.ru/drob/drob.htm)
- 11.** [http: // WWW.uralomega.ru/technology/rudaob](http://WWW.uralomega.ru/technology/rudaob)

## *СОДЕРЖАНИЕ*

Введение _____	3
Лекция № 1. Значение неметаллических руд в народном хозяйстве _____	4
Лекция № 2. Характеристика алмазов и методы извлечения алмазов _____	7
Лекция № 3. Дезинтеграция песков алмазных руд коренных месторождений _____	11
Лекция № 4. Основные процессы переработки алмазов _____	14
Лекция № 5. Технологические схемы извлечения алмазов _____	16
Лекция № 6. Значение асбеста в народном хозяйстве _____	21
Лекция № 7. Руды хризотил асбеста и их характеристика _____	24
Лекция № 8. Технология получения черновых асбестовых концентратов _____	28
Лекция № 9. Графит, его свойства и классификация _____	31
Лекция № 10. Способы обогащения графитовых руд _____	34
Лекция № 11. Технология получения крупночешуйчатого графита _____	38
Лекция №12. Обогащение тальковых руд _____	43
Лекция №13. Характеристика каолин содержащих руд _____	49
Лекция № 14. Сухие и мокрые способы обогащения каолин содержащих руд _____	54
Лекция №15. Основные свойства полевых шпатов и кварца, их использование _____	57
Лекция №16. Комбинированные схемы обогащения кварца и полевых шпатов _____	61
Лекция № 17. Характеристика промышленных типов фосфоритов _____	64
Лекция № 18. Химический и минеральный состав фосфоритов _____	67
Лекция №19. Область использования фосфорсодержащих руд _____	70
Лекция №20. Методы обогащения фосфатов _____	76
Лекция № 21. Минерально-технические особенности обогащения фосфоритов Центральных Кызылкумов _____	80
Лекция № 22. Исследование по выщелачиванию фосфатного сырья _____	89
Лекция № 23. Комплексное использование фосфатного сырья _____	94
Лекция № 24. Гидравлические цементы и их свойства _____	99
Лекция № 25. Дробление, измельчение и дезинтеграция цементного сырья _____	102
Лекция № 26. Обогащение цементного сырья _____	105
Лекция № 27. Технологии обогащения баритовых руд _____	108
Лекция № 28. Технология обогащения флюоритовых руд _____	112
Лекция № 29. Технология обогащения горючих сланцев _____	117
Лекция № 30. Комплексная переработка нерудных полезных ископаемых _____	126
Основные литературы _____	130