

Fosfor (łac. *phosphorus* – P) – pierwiastek reprezentatywny należący do głównej rodziny azotowce – 5b. Istnieje w kilku odmianach alotropowych: fosfor biały, fosfor czerwony, fosfor fioletowy, fosfor czarny.

Fosfor należy do pierwiastków dość pospolitych w przyrodzie. Jego rozpowszechnienie w skorupie ziemskiej wynosi 0,12% wag. Głównymi surowcami mineralnymi fosforu są apatyty i fosforyty. Zasobne w fosfor jest również guano (naturalny nawóz mineralny).

Główne minerały fosforu podano w tabeli 1.

Tabela 1. Fosfor – Minerały użyteczne

Nazwa	Wzór chemiczny	Zaw. % P ₂ O ₅	Ukł. kryst.	Twardość	Gęstość
Apatyty:					
— fluorowy	Ca ₅ [F (PO ₄) ₃]	42,26 (3,78 F)	heks.	5,0	2,9–3,2
— chlorowy	Ca ₅ [Cl (PO ₄) ₃]	40,93			
— hydroksylowy	Ca ₅ [OH (PO ₄) ₃]	42,05			
— węglanowy	Ca ₅ [F (PO ₄ , CO ₃ , OH) ₃]	40,50			
Kolofan					
— fluokolofan	miesz. apatyty fluorowego, hydroksylowego i węglanowego			3–4	2,5–2,9
Dahlit	drobnoziarnista miesz. apatyty węglanowego i hydroksylowego				
Francolit	drobnoziarnista miesz. apatyty węglanowego i fluorowego	38,13 (3,71 F)			
Quercytit	drobnoziarnista odm. apatyty węglanowego				
Wiwianit	Fe ₃ ²⁺ [PO ₄] ₂ · 8 H ₂ O	28,31	jedn.	1,5–2,0	2,68

Przeróbka mechaniczna

Spośród kopalin fosforanowych przedmiotem przeróbki mechanicznej są apatyty i fosforyty, natomiast guano jest wykorzystywane przeważnie w stanie surowym, podlega tylko najprostszym operacjom suszenia i rozdrabniania, ewentualnie przesiewania.

Przeróbka kopalin apatyty

Apatyt występuje w złożach jako główny składnik lub jako minerał towarzyszący. Przemysłowe znaczenie mają głównie kopaliny apatytowo-nefelinowe, rudy żelaza (magnetyt, hematyt) z apatytami, kopaliny apatytowo-węglanowe, a także kopaliny kompleksowe, zawierające oprócz apatyty baddeleyit, magnetyt, i in. Przeróbce poddawane są kopaliny ze stosunkowo dużą zawartością P₂O₅ (powyżej 11–12%), ubogie są natomiast wzbogacane tylko w przypadkach uzyskiwania koncentratów minerałów towarzyszących. Wynika to z dużych kosztów procesów przerobczych, apatyt wzbogaca się bowiem stosując wyłącznie flotację. Jakkolwiek apatyt jest łatwo flotowany, to jednak wzbogacanie flotacyjne jego kopaliny bywa utrudnione. Wynika to z podobnych

właściwości flotacyjnych minerałów towarzyszących, także w obecności współwystępujących minerałów utlenionych (zwietrzałych), drobno zdyspergowanych, minerałów ilastych, pokryć szlamowych tlenkami żelaza.

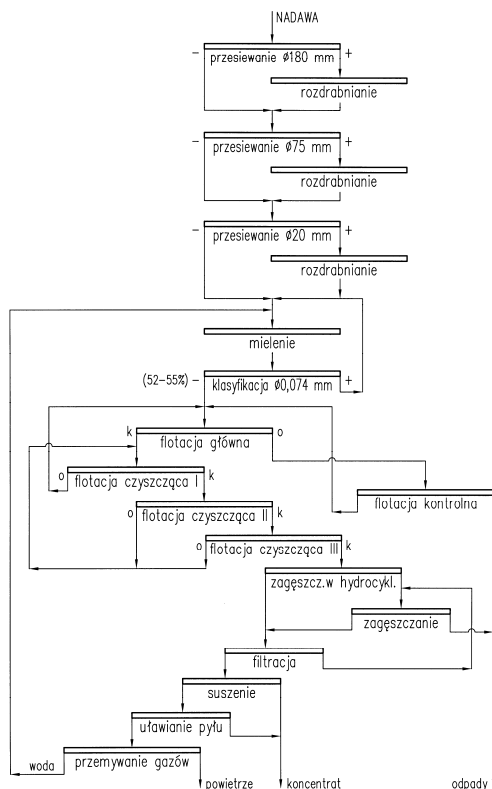
W trakcie wzbogacania należy dążyć do uzyskania koncentratów o zawartości nie mniej niż 39,4% P₂O₅ choć w wielu przypadkach trudno otrzymać nawet koncentraty o zawartości 28–29% P₂O₅. Mniejsza, zawartość P₂O₅ utrudnia i podraża późniejszą przeróbkę koncentratów. W koncentratach normuje się ponadto zawartość MgO, CO₂, R₂O₃, SiO₂. Również skład ziarnowy powinien być odpowiedni – klasy +0,15 mm nie powinno być więcej jak 14%.

Przy flotacji apatyty stosuje się najczęściej jako zbieracze: kwasy tłuszczowe, mydła kwasów żywicznych, mydło talowe, mydło siarczanowe, szare mydło, utlenioną naftę, mieszaninę 1:1 sopstoku i mydła siarczanowego, destylowany a w mieszaninach także surowy olej talowy, sole sodowe jedno- lub dwualkiliowych eterów kwasu fosforowego, oksyetylowane alkohole z C₁₂–C₁₇, z liczbą oksyetylowanych grup nie większą od sześciu, dwumetylodwualkilochlorek

amonu, syntapon – techniczna mieszanina etylo- i oleilosiarczanów sodu. Odczynnikami pianotwórczymi są olej sosnowy, alkohole, odczynnik OP-4, odczynnik OP SB, flotanol; depresorami: heksame-taforan, kaustyfikowany krochmal, Na_2SiF_6 . Flotację apatyty prowadzi się przy $\text{pH} = 9-9,5$, rzadziej przy $\text{pH} = 10$. Podczas flotacji głównej gęstość mętów powinna wynosić 25–30%, a przy kontrolnej 30–35% części stałych. Najkorzystniejsza temperatura 24–26°C, w praktyce stosowana bywa 16–20°C.

Wzbogacanie kopaliny apatyty

Kierowane do wzbogacania kopaliny apatyty zawierają około 16–19% P_2O_5 i 20–25% innych minerałów tlenkowych. Schematy wzbogacania są stosunkowo proste. Przykładowy układ pokazano na rys. 1. Urobek kierowany jest do trzystadialnego rozdrabniania połączonego z klasyfikacją na przesiewaczach. Produkt o uziarnieniu poniżej 20 mm kierowany jest do mielenia. Młyny pracują w obiegu kołowym z klasyfikatorem, utrzymując przelew o zawartości 52–55% ziaren poniżej 0,074 mm. Klasa ta kierowana jest do flotacji głównej. Dla depresji tlenków stosuje się szkło wodne (70 g/t) i sodę żrącą (90 g/t). Odczynnikiem flotacyjnym jest mieszanina destylowanego oleju talowego (58 g/t), surowego oleju talowego (76 g/t), utlenionego petrolatum (11 g/t), OP-4 (8 g/t), wtórnego olejowego gudronu (36 g/t) i kwasów tłuszczowych (26 g/t). Zużycie odczynników może się zwiększać w przypadku kopali-



Rys. 1. Schemat wzbogacania kopaliny apatyty

ny utlenionej. Koncentrat flotacji głównej czyszczony jest trzykrotnie w układach flotacji czyszczących, a odpady flotacji głównej kieruje się do flotacji kontrolnej. Produkty pośrednie zawracane są do poprzedzających je operacji. Końcowy koncentrat zawiera 39,4% P_2O_5 (uzysk 92%), natomiast odpady 2,3% P_2O_5 . W koncentracie znajduje się 12,8% ziaren o wielkości powyżej 0,15 mm.

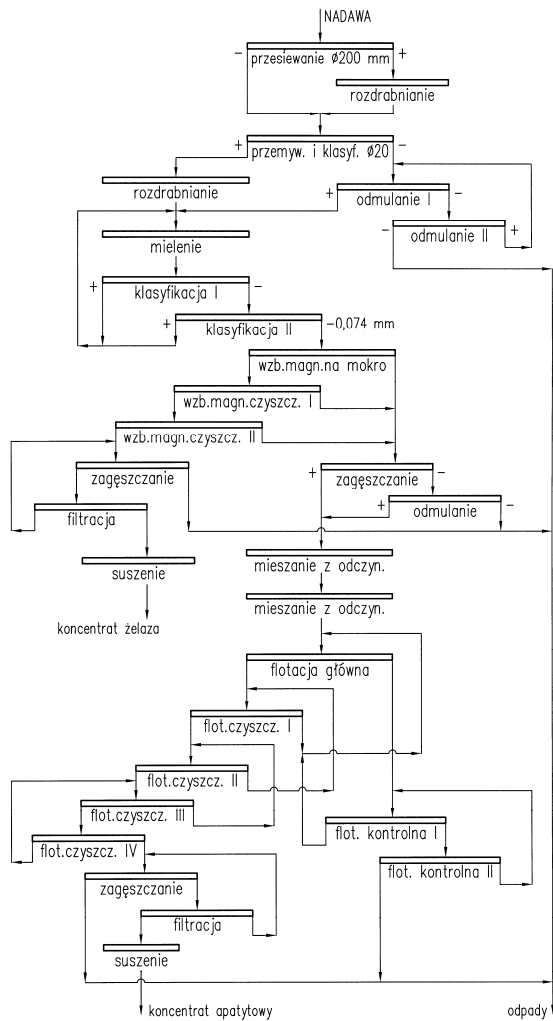
Wzbogacanie kopaliny apatyty-węglanowych

Kopaliny te są trudnowzbogacalne. Ze względu na przewagę jednego ze składników można je podzielić na apatytywo-dolomitowe, apatytywo-kalcytowe, apatytywo-krzemianowo-dolomitowe.

Kopaliny apatytywo-dolomitowe zawierają 10–15% apatyty, 60–65% dolomitu, 5–20% kwarcu, 1–15% kalcytu i 5–10% hematytu. Ze względu na ich zbliżone właściwości flotacyjne wydzielenie apatyty wymaga specyficznych warunków flotacyjnych. Sam schemat wzbogacania jest jednak prosty (rys. 2a). Urobek rozdrabniany jest do poniżej 0,25 mm, a następnie kierowany do wzbogacania flotacyjnego obejmującego flotację główną, trzy flotacje czyszczące oraz flotację kontrolną. Koncentrat flotacji kontrolnej oraz produkty przejściowe flotacji czyszczących zawracane są do flotacji głównej. Flotację apatyty prowadzi się z równoczesną depresją węglanów przy użyciu kaustyfikowanego krochmalu. Jako odczynnik zbierający stosuje się mieszaninę zbieraczy różnej budowy, np. niskomolekularne alkiłohydroksymaty (2–2,5 kg/t) z dodatkiem jako regulatorów hydrofilnych polimerów organicznego i nieorganicznego (1 kg/t) pochodzenia. Proces prowadzony jest w środowisku zasadowym (dodatek sody – 2 kg/t). Z kopaliny zawierającej 6% P_2O_5 otrzymuje się koncentraty 33–34% P_2O_5 (uzysk 63–67%).

Kopaliny apatytywo-kalcytowe wzbogaca się również według schematu prostej flotacji (rys. 2a), wykorzystując selektywne właściwości niektórych zbieraczy. Do takich zalicza się anionowy zbieracz z solidofilną grupą (PO_4), alkiłofosforany H_2RPO_4 i 2RHPO_4 , zawierające w węglowodorowym radykale 6 do 10 grup, dwudocylofosforan sodu, dwuizooktylofosforan sodu. Dodaje się także regulatory typu sodowych soli kwasu fosforowego (np. trójpolifosforan sodu). Przykładowo z kopaliny zawierającej 9% P_2O_5 i 27% CO_2 otrzymuje się koncentrat 36% P_2O_5 (uzysk 63%). Można także z urobku o zawartości 3,7% P_2O_5 i 36% CO_2 otrzymać normowe koncentraty.

Kopaliny apatytywo-krzemianowo-dolomitowe są spośród kopaliny apatytywo-węglanowych najłatwiej wzbogacalne. Urobek rozdrabnia się poniżej 0,15 mm, a następnie odszlamowuje usuwając ziarna poniżej 0,03 mm. Flotacja prowadzona jest według schematu flotacji prostej (rys. 2b) w środo-



Rys. 4. Schemat wzbogacania kopaliny apatytowo-staffelitowych

magnetycznego oraz flotację apatytu. Nadawę rozdrabnia się poniżej 200 mm i po przemyciu rozdziela na klasy 200–20 mm i 20–0 mm. Z klasy 20–0 mm usuwane są szlamy poniżej 0,05 mm. Stanowią one około 20% nadawy. Rozdrobniony materiał wzbogacany jest w separatorach magnetycznych na mokro. Koncentrat żelaza jest dwukrotnie czyszczony magnetycznie. Zawiera zwykle około 65% Fe (uzysk 50%). Produkt niemagnetyczny po zagęszczeniu i odszlamowaniu poddaje się działaniu szkła wodnego (2 kg/t) oraz działaniu odczynników flotacyjnych przez czas dochodzący do 20 min. Zużycie odczynników (wyższe alkohole tłuszczowe) jest duże i dochodzi do 2,5 kg/t. Przy zastosowaniu pozostałości podestylacyjnych wyższych alkoholi tłuszczowych zużycie odczynnika można obniżyć do 1 kg/t. Przy wzbogacaniu kopaliny o zawartości około 18% P_2O_5 można otrzymać koncentrat 35% P_2O_5 (uzysk 65%).

Wzbogacanie rud magnetytowo-apatytowych

Rudy te wydobywane są głównie ze względu na magnetyt. Apatyt wydziela się z odpadów wzboga-

cania magnetycznego. Zawierają one 18–19% P_2O_5 . Po domieleniu poniżej 0,3 mm kieruje się je do obróbki sodą (1 kg/t) i szkłem wodnym (0,75 kg/t). Tak przygotowaną nadawę flotuje się oleinianem sodu (0,7 kg/t) i terpenolem (0,02–0,03 kg/t). Koncentrat dwukrotnie czyści się flotacyjnie bez dodawania odczynników. Koncentrat końcowy zawiera do 36% P_2O_5 .

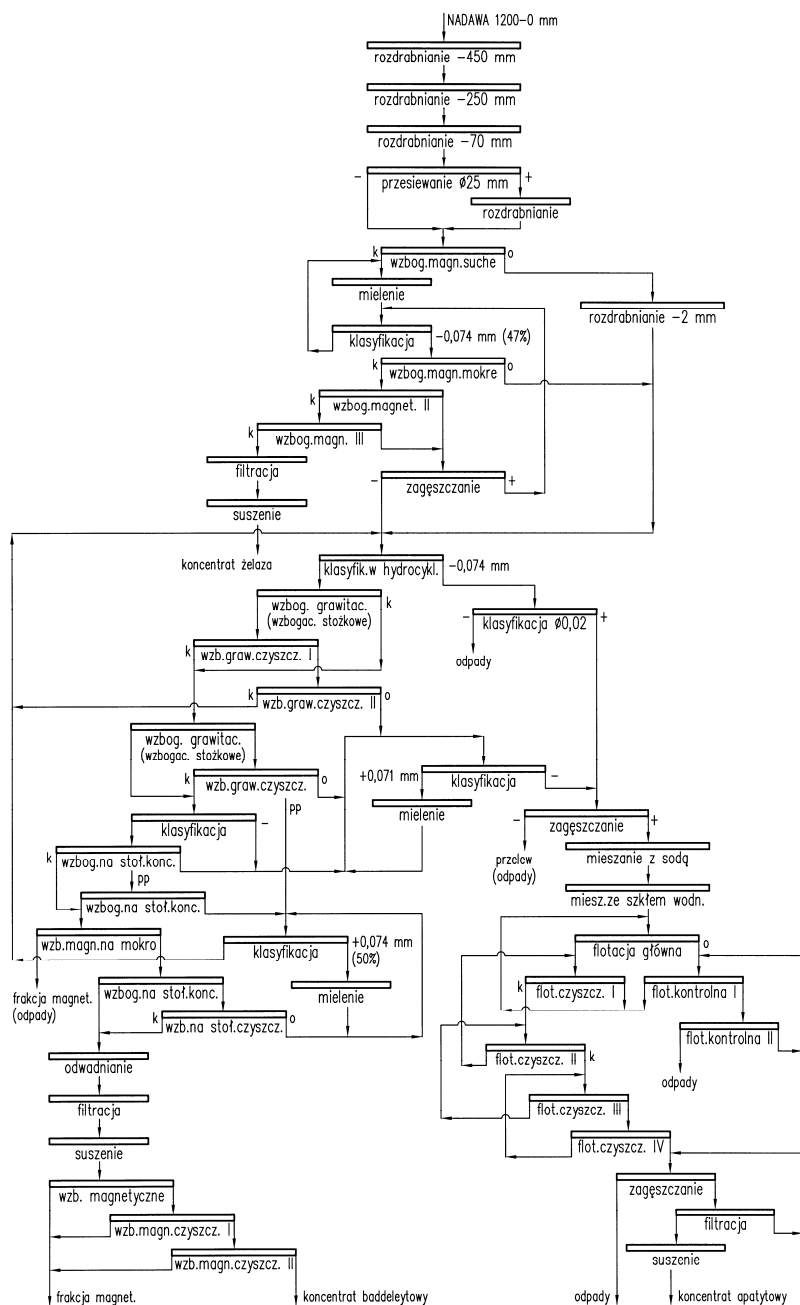
Rudy magnetytowo-apatytowe o małej zawartości P_2O_5 zawierające też węglany, wymagają nieco bardziej złożonego schematu wzbogacania. Odpady flotacji głównej kieruje się kolejno do dwóch flotacji kontrolnych, a koncentrat poddaje się dwóm flotacjom czyszczącym. Otrzymane z tych operacji produkty przejściowe wzbogaca się w oddzielnym cyklu flotacji. Zachowana jest obróbka sodą (2 kg/t) i szkłem wodnym (1 kg/t), natomiast odczynnikami flotacyjnymi są zmydlony destylowany olej talowy (175 g/t) i reagent OP-4 (50–60 g/t). Z nadawy o zawartości 12% P_2O_5 i 15,3% CO_2 otrzymywać można koncentraty powyżej 25% P_2O_5 (uzysk 78–79%).

Wzbogacanie rud magnetytowo-baddeleyitowo-apatytowych

Rudy te zawierają magnetyt, magnezyt, apatyt, forsteryt (oliwin), kalcyt, baddeleyit, flogopit, miki. Są traktowane jako rudy żelaza. Schemat technologiczny składa się z sekcji magnetytowej, baddeleyitowej i apatytowej. Przykładowy układ technologiczny pokazano na rys. 5. Nadawa rozdrabniana jest w czterech stadiach do 25 mm, a następnie, w celu wydzielenia części gruboziarnistych odpadów, wzbogacana magnetycznie na sucho.

Koncentrat mielony jest poniżej 0,074 mm i wzbogacany w separatorach magnetycznych na mokro. Po trzykrotnej separacji otrzymuje się koncentrat zawierający 63% Fe przy uzysku około 89% i wychodzie do 40%. Odpady separacji mokrej oraz rozdrobnione do 2 mm odpady wzbogacania suchego kierowane są do sekcji baddeleyitowej. Materiał poddawany jest klasyfikacji w hydrocyklonach na klasy ziarnowe 2–0,044 i 0,044–0 mm. Klasa grubsza wzbogacana jest we wzbogacalnikach stożkowych oraz na stołach koncentracyjnych. Koncentraty są następnie czyszczone w separatorach magnetycznych. Końcowym produktem jest koncentrat baddeleyitu (ZrO_2).

Odpady sekcji baddeleyitowej wraz z klasą ziarnową 0,044–0 mm kierowane są do sekcji apatytowej. Materiał jest klasyfikowany i domielany tak, aby przelew zawierał około 50% ziaren poniżej 0,074 mm. Po zagęszczeniu półprodukt poddawany jest kolejno działaniu sody, a następnie szkła wodnego i po wymieszaniu z odczynnikami kierowany jest do flotacji głównej. Odczynnikami flotacyjnymi są: destylowany olej talowy (0,28 g/t) i reagent OP-4 (0,08



Rys. 5. Schemat wzbogacania kopalin magnetytowo-baddeleyitowo-apatytowych

g/t), dodawane po uprzednim działaniu na nadawę sodą (2 kg/t), szkłem wodnym (0,75 kg/t) lub na mieszaninę krochmalu (0,5 g/t), oksyetylowanych kwasów węglanowych z C₁₇–C₂₀ (0,25 kg/t) dodawanych również po uprzednim działaniu szkła wodnego (0,48 kg/t) i kalcynowanej sody (0,5 kg/t). Z odpadów sekcji baddeleyitowej o zawartości 11–12% P₂O₅ można uzyskać koncentrat apatytu z 35–36% P₂O₅ (uzysk 62–70%).

Przeróbka fosforytów

Kopaliny te charakteryzują się dużą różnorodnością typów oraz składników mineralnych. Zawartość składnika użytecznego, mierzona procentową zawar-

tością P₂O₅, zmienia się w przemysłowych typach kopalin w szerokich granicach. Pochodzące z niektórych złóż kopaliny wykorzystywać można w stanie surowym jako **mączkę fosforytową**. Procesy przerobcze stosowane są w tych przypadkach, gdy kopalina zawiera mniej P₂O₅ niż określają to stawiane przez odbiorców wymagania lub też ceny na wysokojakościowe koncentraty czynią proces wzbogacania opłacalnym. Różne właściwości kopalin powodują stosowanie mniej lub bardziej złożonych technologicznych schematów wzbogacania. W przypadkach kopalin o znacznej zawartości P₂O₅ procesy przerobcze sprowadzają się do rozdrabniania, suszenia i przesiewania, a czasem tylko do odpylania lub odszlamowania. Kopaliny ubogie wzbogaca się poprzez przemywanie, połączone najczęściej z flotacją lub prażeniem, czasem ze wzbogacaniem magnetycznym. W niektórych zakładach stosowane jest wzbogacanie flotograwitacyjne, elektrostatyczne lub też kombinowane sposoby wzbogacania.

Przemywanie jest najczęściej stosowaną metodą wzbogacania kopalin fosforytowych. Ma ono na celu rozmycie i usunięcie materiału ilastego i glaukonitu, który cementuje i oblepia ziarna minerałów fosforowych. Mimo swojej prostoty przemywanie kopalin, zwłaszcza kongregacji fosforytowych, jest utrudnione. Wynika to z urozmaiconych kształtów ziaren (wgłębień) zatrzymujących ily. Zbyt energiczne ocieranie powoduje ubytki fosforytów, które odprowadzane są z odmywaną frakcją. Przemywanie odbywa się w bęb-
nach przemywających, w skrubkach,

przemywaczach korytowych, w klasyfikatorach spiralnych i w klasyfikatorach wieżowych. Proces prowadzi się w strumieniu wody lub w przeciwnym kierunku. Drobne frakcje odprowadzane są z przelewem lub przez otwory sit. Przemywanie w wielu przypadkach może być jedyną operacją przerobczą, pozwalającą na uzyskiwanie z urobku koncentratów do produkcji mączki fosforytowej. W odpadach, które zawierają 2–7% P₂O₅, traci się część fosforytu.

Wzbogacanie ręczne sprowadza się do wybierania ziaren skały płonnej z gruboziarnistego urobku. Materiał rozdziela się na węższe klasy ziarnowe i kieruje na stoły przerobcze lub taśmy przebieczerne. Na podstawie różnicy barwy ziaren skały płonnej

i ziaren składników użytecznych, oparte jest też **wzbogacanie fotometryczne** stosowane jednak w niewielu zakładach.

Podstawową metodą wzbogacania kopaliny fosforytowych jest flotacja. Ma ona na celu rozdzielanie drobnowpryśniętych fosforytów od współwystępujących węglanów (kalcytu, dolomitu), uwodnionych tlenków żelaza i domieszek ilastych. Czasem rozdziela się ziarna fosforytów o różnej zawartości składnika użytecznego. Jako zbieracze fosforanów stosuje się kwasy oleinowe, kwasy żywiczne, kwasy tłuszczowe, kwasy karboksylowe i ich mydła, mydło naftenowe, mydło siarczanowe, surowy i destylowany olej talowy, a także odpady przemysłu kwasu sebacynowego, pozostałości podestylacyjne wyższych kwasów tłuszczowych, itp. Odczynniki te stosuje się często z dodatkiem odczynników apolarnych (nafta, oleje traktorowe i dieslowe, olej solarowy). Podaje się je również w postaci emulsji. Dla regulacji procesu flotacji w celu depresji niektórych minerałów i peptyzacji szlamów stosuje się szkło wodne, sodę żrącą czasem heksametafosforan sodu lub pirofosforan sodu.

Problemem jest flotacja selektywna fosforanów w obecności dolomitu czy kalcytu. Proces w zależności od ich ilości można prowadzić stosując wstępną flotację węglanów lub też flotację fosforytów z późniejszym czyszczeniem koncentratów. Flotację w zależności od stosowanych odczynników można wykonywać w środowisku zasadowym lub kwaśnym. Proces flotacji utrudniają w wysokim stopniu szlamy, które powstają w trakcie rozdrabniania i rozmywania nadawy. Usuwanie szlamów połączone jest ze stratami drobnych ziaren fosforytów. Flotację fosforytów powinno się prowadzić w podwyższonej temperaturze, z reguły powyżej 18°C. Do wzbogacania flotacyjnego fosforytów stosuje się typowe maszyny flotacyjne. W przypadku występowania uwolnionych, grubych ziaren fosforytów można wzbogacać je przez flotację, stosując maszyny flotacyjne z zawieszoną sfluidyzowaną lub separacją pianową. Znane też są rozwiązania wzbogacania kopaliny fosforytów metodą **flotograwitacji**.

Kopaliny fosforytów można wzbogacać metodą **separacji elektrostatycznej**. Przed wzbogacaniem nadawę podgrzewa się do temperatury 120–130°C, czasem nawet do 150–180°C. Podwyższona temperatura i tarcie ziaren między sobą i o powierzchnię maszyn powoduje, że ziarna kwarcu uzyskują ładunek ujemny a ziarna fosforytów dodatni. Rozdział prowadzony jest w separatorach swobodnego padania ze wstępną elektryzacją materiałów. Wzbogaca się ziarna o wielkości 1,2–0,074 mm. Czasem stosuje się obróbkę powierzchni ziaren nieorganicznymi i organicznymi kwasami, np. kwasami tłuszczowymi.

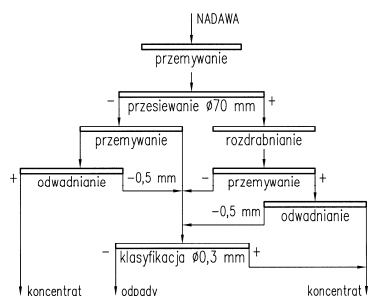
Częstą operacją stosowaną przy przeróbce kopaliny fosforytów jest ich **prażenie**. Ma ono na celu termiczne rozłożenie węglanów (dolomitu przy temperaturze 750–800°C, a kalcytu w temperaturze 950°C). Zmieniają się też właściwości innych minerałów. Może to być wykorzystane do ich usunięcia innymi metodami. Wprowadzenie obróbki termicznej pozwala na uzyskiwanie bogatych koncentratów.

Przeróbka kongrecji fosforytowych

Kopaliny fosforytów złożone z kongrecji są trudno wzbogacalne, mają one bowiem złożony skład mineralny, ponadto fosforany i minerały zawierające żelazo są drobno poprzrastane, a także współwystępują z ilami i rozpuszczalnymi związkami. Właściwości te powodują trudności w uzyskaniu wysokojakościowych koncentratów, a w przypadku takiej konieczności wymagają złożonych procesów przerobczych. W zależności od ich właściwości i wymagań stawianych koncentratom wzbogaca się je jednym z trzech sposobów, a mianowicie przez:

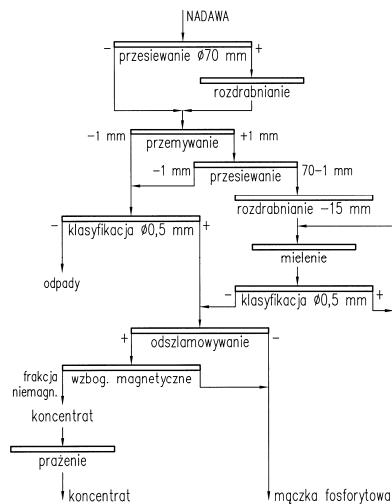
- przemywanie urobku,
- przemywanie urobku połączone ze wzbogacaniem drobnych ziaren,
- przemywanie urobku i wzbogacanie wszystkich klas ziarnowych.

Przemywanie urobku jest najprostszym sposobem wzbogacania kongrecji fosforytowych. Technologię tę stosuje większość pracujących zakładów przerobczych. Urobek rozmywany jest na składowiskach silnym strumieniem wody z hydromonitorów, a następnie kierowany do przemywaczy bębnowych. Gdy zawiera znaczne ilości składników ilastych, grube ziarna rozdrabnia się w kruszarce młotkowej. Rozmywanie odbywa się niekiedy w kilku stadiach przy użyciu rozmywaczy korytowych. Przemyty urobek odwadnia się. Ze szlamów odzyskuje się drobne ziarna fosforytów metodą klasyfikacji w hydrocyklonach (rys. 6). Metodą przemywania można z kopaliny o zawartości 7–10% P₂O₅ uzyskiwać koncentraty 16–17,5% P₂O₅ (uzysk 78–80%), a z kopaliny 11,5–12% P₂O₅ koncentraty 19–23% P₂O₅ przy uzysku 62–68,5%.



Rys. 6. Schemat przeróbki kongrecji fosforytowych metodą przemywania

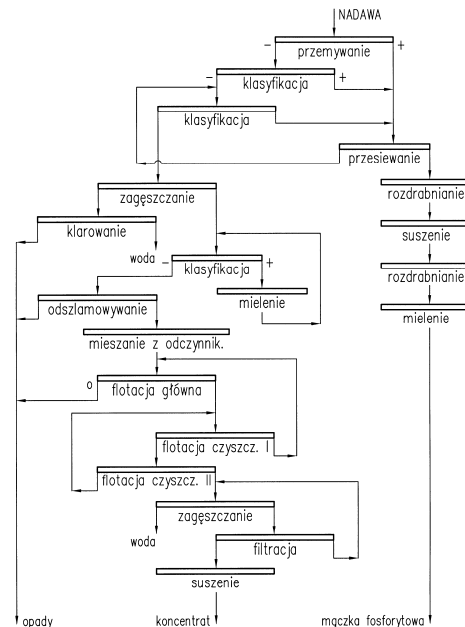
W przypadkach gdy w kopalinie występuje glaukonit do procesu przemywania włącza się operacje czyszczenia magnetycznego (rys. 7). Z kopaliny o zawartości 11,4% P_2O_5 i 9,7% Fe_2O_3 otrzymuje się koncentrat 26% P_2O_5 przeznaczony do przeróbki chemicznej przy uzysku 40% i koncentrat mączki fosforytowej 18,3% P_2O_5 (uzysk 33%). Koncentraty mogą być poddawane prażeniu, które pozwala podnieść zawartość P_2O_5 do 29%.



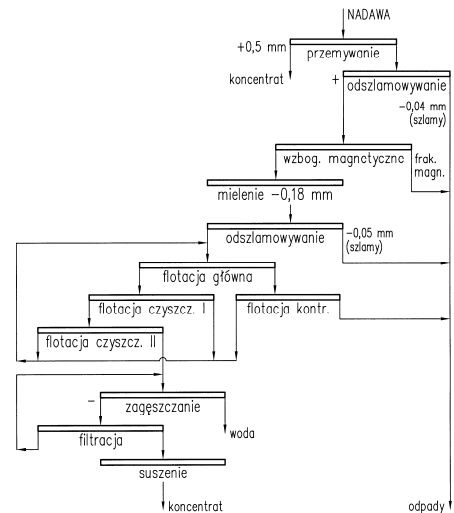
Rys. 7. Schemat przeróbki konkrecji fosforytowych metodą przemywania połączonego z czyszczeniem magnetycznym i prażeniem koncentratu

Układ technologiczny zakładów przeróbczych, przemywających nadawę i wzbogacających drobne ziarna, składa się z dwóch sekcji. W sekcji rozmywania i przemywania otrzymuje się gruboziarniste ($+0,5$ mm) koncentraty z 19–23% P_2O_5 (uzysk 60–68%). Ziarna poniżej 0,5 mm po odszlamowaniu rozdrabnia się poniżej 0,2 mm, a następnie poddaje obróbce sodą (3 kg/t) i szkłem wodnym (0,5 kg/t), po czym flotuje się stosując mieszaninę oleju talowego (0,9 kg/t) i nafty (0,7 kg/t). Cykl flotacji składa się z flotacji głównej i dwóch flotacji czyszczących. Koncentraty zagęszczają się, filtrują i suszą. Z kopaliny 12,3–13,4% P_2O_5 otrzymuje się koncentrat flotacyjny 19% P_2O_5 (uzysk około 60%). Przykładowy schemat wzbogacania konkrecji fosforytów metodą przemywania i flotacji pokazano na rys. 8.

W przypadkach gdy frakcje drobnoziarniste zawierają mało P_2O_5 (do 7,5%), wzbogaca się je kombinowaną metodą magnetyczno-flotacyjną (rys. 9). Odpady z przemywania urobku odszlamowuje się, usuwając ziarna w wielkości do 0,04 mm. Grubsze kieruje się do separatorów magnetycznych, z których frakcję magnetyczną traktuje się jako odpady. Frakcję niemagnetyczną domiela się poniżej 0,18 mm, a następnie kieruje się do flotacji głównej z dwoma flotacjami czyszczącymi i jedną kontrolną. W wyniku



Rys. 8. Schemat wzbogacania konkrecji fosforytowych metodą przemywania i flotacji

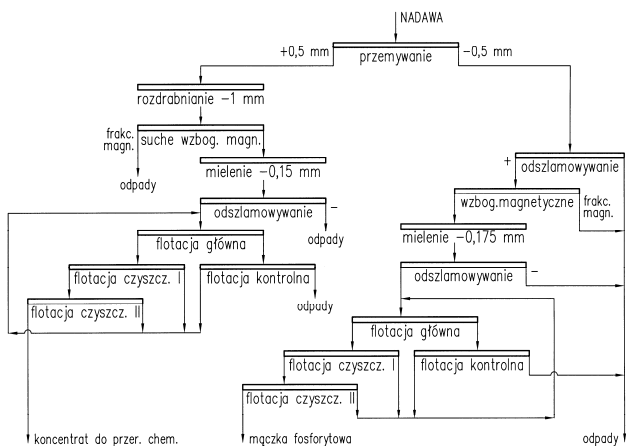


Rys. 9. Schemat wzbogacania konkrecji fosforytowych metodami przemywania, czyszczenia magnetycznego i flotacji

wzbogacania odpadów z przemywania o zawartości około 7,5% P_2O_5 otrzymuje się koncentrat o zawartości 19–21,3% P_2O_5 , przy uzysku 55–65%.

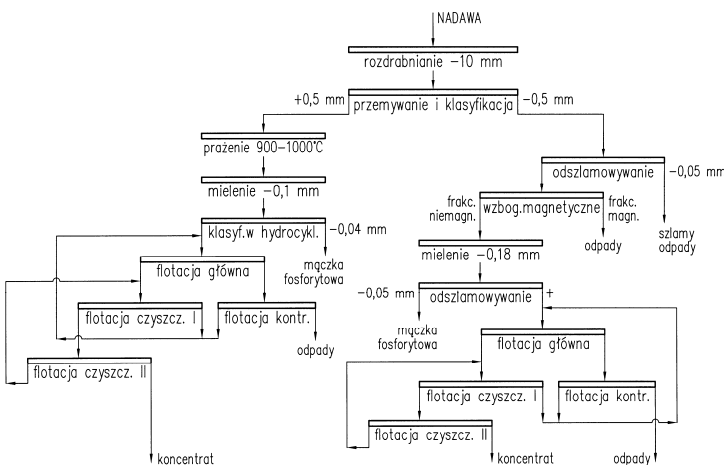
Wariant przemywania kopaliny z późniejszym wzbogacaniem całości materiału stosuje się w przypadkach konieczności uzyskania wysokojakościowych koncentratów przeznaczonych do przeróbki chemicznej. Zakłady przeróbcze składają się z dwóch linii produkcyjnych. Linia wzbogacania frakcji drobnoziarnistych metodą przemywania kopaliny surowej obejmuje procesy prowadzone wg schematów pokazanych na rys. 7–9. Produktem finalnym są koncentraty do 23% P_2O_5 używane jako mączka fosforytowa. Gruboziarniste produkty przemywania wzo-

gaca się magnetycznie, a frakcję niemagnetyczną rozdrabnia się i następnie kieruje do procesu flotacji. Tę ostatnią prowadzi się przy pomocy mieszaniny mydła siarczanowego (2,3 kg/t) i nafty (2,3 kg/t) z dodatkiem sody (2 kg/t) i szkła wodnego (2 kg/t). Przykładowy schemat takiego układu pokazano na rys. 10. W linii wzbogacania grubych klas ziarnowych można uzyskać koncentraty 27–28% P_2O_5 (uzysk 45,5–42,5%). Łączny uzysk P_2O_5 wynosi około 61 %.



Rys. 10. Schemat wzbogacania całości kopaliny (konkrecje fosforytowe)

Odmianą tej metody jest zastosowanie w linii wzbogacania frakcji gruboziarnistych prażenia materiału w temperaturze 900–1000°C (rys. 11). Nadawa po przemyciu rozdrabniana jest do uziarnienia poniżej 10 mm, a następnie przemywana z równoczesną klasyfikacją. Klasa 0–0,5 mm poddawana jest wzbogacaniu magnetyczno-flotacyjnemu według opisanego schematu. Klasa 10–0,5 mm kierowana jest do prażenia, w wyniku czego uzyskuje się produkt o za-



Rys. 11. Schemat kombinowanej metody wzbogacania konkrecji fosforytowych

wartości około 26% P_2O_5 (uzysk 84%). Produkt ten rozdrabnia się do uziarnienia poniżej 0,1 mm i odszlamowuje się w hydrocyklonie, usuwając ziarna poniżej 0,04 mm zawierające około 26% P_2O_5 , które wykorzystuje się jako **mączkę fosforytową**. Ziarna grubsze kieruje się do cyklu flotacji, składającego się z flotacji głównej, dwóch czyszczących i jednej kontrolnej. Flotację prowadzi się po obróbce nadawy sodą (1 kg/t) i szkłem wodnym (1,5 kg/t) za pomocą pozostałości podestylacyjnych wyższych alkoholi tłuszczowych (1 kg/t) i nafty (1 kg/t). Koncentrat flotacyjny zawiera około 28,5% P_2O_5 . W wyniku prowadzenia procesu wg schematu pokazanego na rys. 11 otrzymuje się wysokojakościowy koncentrat do ekstrakcji kwasu fosforowego o zawartości 28% P_2O_5 (uzysk 68%) i 3,7% Fe_2O_3 , oraz mączkę fosforytową o zawartości 24% P_2O_5 (uzysk 14,7%).

Prażeniu poddawane mogą być także końcowe koncentraty flotacyjnego wzbogacania gruboziarnistych klas kopaliny zawierających tlenki żelaza, głównie FeO. Prażenie wykonuje się w 950–1000°C. Zawartość P_2O_5 w koncentracie zwiększa się w zależności od składu mineralnego kopaliny od 21,7–25,2% do 24,3–26,6% z równoczesnym obniżeniem zawartości FeO z 2,5% do 0,3–0,5%. Koncentraty takie nadają się do przeróbki chemicznej.

Przeróbka piaszczystych konkrecji fosforytowych

Fosforytonośne konkrecje piaszczyste składają się z ziaren kwarcu scementowanego fosforanami. Współwystępują z nimi ziarna kalcytu, okrągłe ziarna glaukonitu, ziarna mik i inne. Aby uwolnić zrosty minerałów konieczne jest rozdrobnienie poniżej 0,1 mm. Powoduje to powstanie dużej ilości szlamów i strat składnika użytecznego. W wyniku, wstępnego przemywania otrzymuje się produkt o zawartości 16,5–17,5% P_2O_5 . W toku przemywania usuwa się z niego ziarna poniżej 1 mm (odpady). Ziarna grubsze rozdrabnia się do 10 mm, a następnie mieli do 0,1 mm. W niektórych przypadkach wydzielone z klasy 0,1–0 mm szlamy o uziarnieniu poniżej 0,04 mm zawierające ponad 19% P_2O_5 wykorzystuje się jako **mączkę fosforytową**. Wydziela się je w hydrocyklonach. Ziarna mniejsze od 0,1 mm wzbogacane są flotacyjnie. Układ flotacji składa się z flotacji głównej, flotacji kontrolnej i dwóch flotacji czyszczących. Do selektywnego wyflotowania fosforanów ze szlamistych kopaliny stosuje się jako zbieracze rozmaite odczynniki, np. pozostałości podestylacyjne wyższych alkoholi tłuszczowych, alkilosiarczany, alkiloarylosiarczany, syntetyczne nasycone kwasy węglanowe, produkty utlenienia parafinowanych frakcji nafty i inne. Proces wzbogacania flotacyjnego

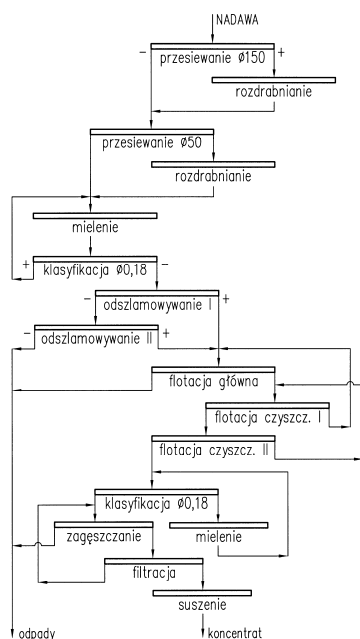
pozwała na uzyskanie koncentratów 21–22% P_2O_5 (uzysk około 75%). Straty składnika użytecznego dochodzą niekiedy do 40%.

Przeróbka fosforytów muszlowcowych

Fosforyty muszlowcowe są łatwo wzbogacalne. Mają one prosty skład mineralny, małą domieszkę iłów i wyraźne różnice we właściwościach fizykochemicznych rozdzielanych minerałów. Zawierają ziarna kwarcu, kalcytu, drobnokrystaliczny dolomit, uwodnione tlenki żelaza, glaukonit. Wzbogaca się je głównie metodą flotacji, można też stosować flotograwitację i separację elektrostatyczną.

Flotację prowadzi się według schematu flotacji anionowej lub flotacji kationowej. Flotację anionową wykonuje się w układzie flotacji głównej i dwóch flotacji czyszczących. Jako zbieraczy używa się mieszaniny mydła siarczanowego (1 kg/t) i nafty (1 kg/t) lub surowego oleju talowego (0,4–0,5 kg/t) i oleju (1 kg/t). Odczynniki te stosuje się często w postaci emulsji. Flotację anionowo-kationową prowadzi się w układzie anionowej flotacji głównej i dwóch flotacji czyszczących, a po obróbce koncentratów kwasem siarkowym (0,5 kg/t) – flotację kationową dla wyflotowania kwarcu. Podczas flotacji kationowej jako zbieracz stosowany jest odczynnik ANP (0,08–0,1 kg/t). W obu przypadkach przed flotacją anionową nadawa poddawana jest działaniu sody (1 kg/t) i szkła wodnego (1 kg/t).

Przykładowy schemat wzbogacania kopaliny muszlowcowych fosforytów pokazano na rys. 12. Nadawa poddawana jest dwustadialnemu kruszeniu połączonego z klasyfikacją aż do osiągnięcia ziarnistości 30–40% poniżej 0,18 mm. Po odszlamowaniu pro-



Rys. 12. Schemat wzbogacania fosforytów muszlowcowych

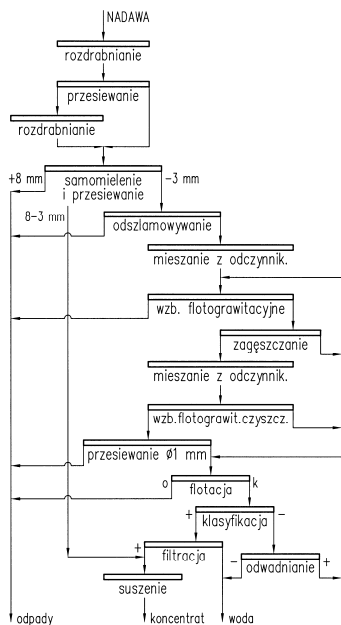
dukt podawany jest do flotacji składającej się z flotacji głównej i dwóch czyszczących. Proces prowadzony jest przy $pH = 9-9,5$. Jako zbieracza stosuje się tu 5% roztwór mieszaniny zmydlonego sodą żrącą surowego oleju talowego z odpadami przemysłu kwasu sebacynowego lub flotoreagentu gudronowego. Regulatorem procesu jest olej traktorowy. Z kopaliny zawierającej 6,4% P_2O_5 uzyskuje się koncentrat 27–28% P_2O_5 (uzysk 80–81%).

W niektórych złożach ziarna fosforytów muszlowcowych koncentrują się w określonych klasach ziarnowych. Przykładowo skład ziarnowy przedstawia się następująco: klasa +2 mm – dolomit, 2–0,5 mm – fosforyty muszlowcowe, 0,5–0,18 mm – kwarc, 0,18–0 mm – fosforany i węglany. Przy takim rozkładzie minerałów stosuje się wstępne mielenie przez ocieranie, a następnie nadawa trafia do cyklu klasyfikacji, gdzie usuwa się dolomit. Proces flotacji prowadzi się oddzielnie dla klasy fosforanowo-węglanowej, a odrębnie dla muszelek fosforytowych.

W fosforytach muszlowcowych występują czasem drobne wprysnięcia pirytu i produktów jego utleniania. Utrudnia to wzbogacanie. Kopaliny te w zależności od domieszek innych minerałów wzbogaca się według schematu flotacji anionowej, flotacji anionowo-kationowej lub flotacji kationowej. Flotacja kationowa ma na celu wydzielenie kwarcu i innych domieszek na początku procesu technologicznego. We wszystkich przypadkach urobek rozdrabnia się, stosując w jednym ze stadiów samomielenie. Nadawa o uziarnieniu poniżej 0,3 mm po odszlamowaniu kierowana jest do flotacji. Podczas wzbogacania z fosforytów muszlowcowych o zawartości 5,8–10% P_2O_5 otrzymuje się koncentraty 28–35% P_2O_5 (uzysk 70–92%).

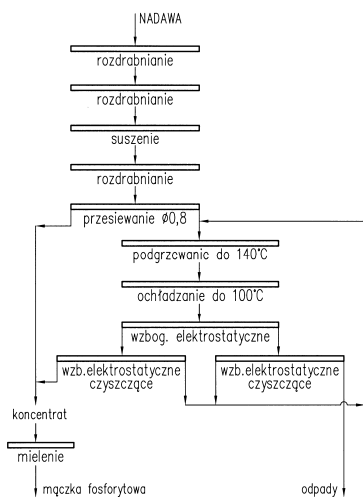
Fosforyty muszlowcowe można wzbogacać metodą flotograwitacji (rys. 13). Urobek rozdrabnia się w kilku stadiach i rozdziela na klasy: +10 mm, traktowaną jako odpady, 10–3 mm (koncentrat), 3–0 mm kierowaną do dalszej przeróbki. Po odszlamowaniu, mającym na celu usunięcie ziaren mniejszych od 7 μm , produkt kieruje się do flotograwitacji w osadzkach. Stosuje się zbieracze typu ANP (0,2 kg/t), Lilafлот 810, K-K, D-810 (0,1 kg/t), regulatorem jest karboksymetyloceluloza. Wyflotowuje się kwarc, zaś produkt sitowy i podsitowy osadzek kieruje się do flotograwitacji czyszczących. W drugim stopniu czyszczenia stosowane są maszyny typu KS, wzbogające flotacyjnie w zawieszynie sfluidyzowanej. Metodą flotograwitacji otrzymuje się koncentraty około 28% P_2O_5 (uzysk 70%).

W schematach wzbogacania fosforytów muszlowcowych stosuje się czasami **separację elektrostatyczną**. Może to być operacja pomocnicza, uzupełniająca lub główna. Jako operacji pomocniczej używa się separacji elektrostatycznej do oczyszczania frakcji



Rys. 13. Schemat wzbogacania fosforytów muszlowcowych metodą flotograwitacji

odpadowych, gdzie z produktu 5,7% P_2O_5 uzyskuje się koncentrat mączki fosforytowej do 20% P_2O_5 (uzysk w tej operacji około 75%). Jako operację uzupełniającą wykorzystuje się separację elektrostatyczną do rozdzielania koncentratów flotacyjnych (28–29% P_2O_5), wydzielając z niego koncentraty 32–33% P_2O_5 . Pozostały produkt traktowany jest jako mączka fosforytowa 22–25% P_2O_5 . Układ technologiczny, w którym separacja elektrostatyczna jest głównym procesem wzbogacania, pokazano na rys. 14. Urobek po rozdrobnieniu rozdzielany jest na dwie klasy; +0,8 mm – produkt końcowy o zawartości 28,5% P_2O_5 i klasę 0,8 mm, kierowaną do wzbogacania. Materiał podgrzewa się do temperatury

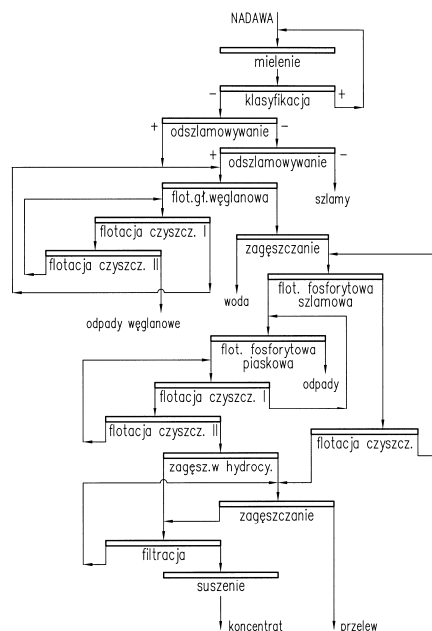


Rys. 14. Schemat wzbogacania fosforytów muszlowcowych metodą separacji elektrostatycznej

140°C, następnie chłodzi do 100°C i kieruje do wzbogacania elektrostatycznego. Proces ten obejmuje wzbogacanie główne i dwa wzbogacania czyszczące. Koncentrat zawiera 26,8%, a odpady 4;7% P_2O_5 . Łączny uzysk około 89%.

Przeróbka fosforytów masywnych

Fosforyty masywne mają złożony skład mineralny. Składają się one z fosforanów, dolomitu, kalcytu, chalcedonu i kwarcu. Są zwarte i zbite, drobnoprzyśnięte. Selektywne rozdzielanie tych minerałów jest trudne ze względu na ich zbliżone właściwości powierzchniowe, a także na często spotykane drobne poprzerastanie minerałów, zanieczyszczenia ich powierzchni i skłonności do tworzenia szlamów. W zależności od wielkości wprysnięć minerałów kopaliny te wzbogaca się metodami flotacyjnymi, grawitacyjno-flotacyjnymi, fotometryczno-grawitacyjno-flotacyjnymi lub termicznymi. Kopaliny fosforytowo-węglanowe i węglanowo-krzemianowe najczęściej wzbogaca się metodą flotacji. Stosuje się układ flotacji węglanowej z późniejszą flotacją fosforanową (rys. 15). Kopalina zawiera przykładowo 55–60% fosforanów, 15–22% węglanów, 12–18% krzemianów, 5–13% łącznie glaukonitu, pirytu, gipsu, tlenków żelaza, kalcytu, części organicznych. Nadawę podaje się do mielenia i klasyfikacji pracujących w układzie zamkniętym. Produkt klasyfikacji kierowany do dalszej przeróbki powinien mieć 96% ziaren poniżej 0,15 mm. Tak przygotowany materiał odszlamowuje się w hydrocyklonach i zagęszcza a następnie kieruje do flotacji węglanów. Zbieraczami są syntetyczne kwasy tłuszczowe

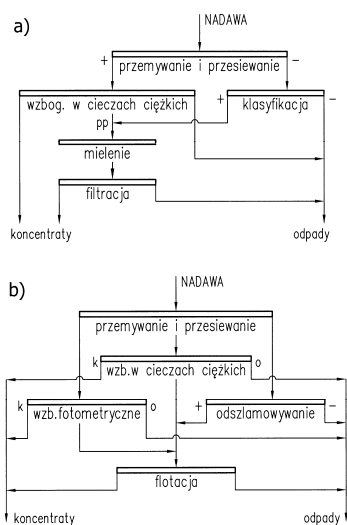


Rys. 15. Schemat wzbogacania rud fosforytowych metodą flotacji węglanowo-fosforanowej

C₁₀–C₁₆ (0,3–0,8 kg/t) przy pH środowiska w granicach 4,9–5 utrzymywanego przez dodatek kwasu fosforowego (5,7 kg/t).

Flotacja węglanowa składa się z flotacji głównej i dwóch flotacji czyszczących. Produkt pianowy stanowią węglanowe odpady. Produkt nieflotujący kierowany jest do flotacji fosforanowej składającej się z węzłów flotacji szlamów i flotacji piasków. Jako zbieracze stosuje się wyższe kwasy tłuszczowe, mieszaninę tych kwasów z siarczanowym mydłem lub z mieszaniną kwasów karboksylowych, odpady podestylacyjne wyższych kwasów tłuszczowych (0,8–1,5 kg/t). Flotację prowadzi się w środowisku zasadowym przy pH = 7,5–7,8 utrzymywanym przy pomocy sody (0,5–1 kg/t). W celu depresji krzemianów dodaje się szkło wodne (0,3–0,6 kg/t), a jako odczynnik pianotwórczy naftę (1–1,5 kg/t). Koncentrat zawiera 28,2% P₂O₅ (uzysk około 64%).

Kopaliny krzemianowo-węglanowe można wzbogacać kombinowanymi metodami grawitacyjno-filtracyjnymi (rys. 16a) i fotometryczno-grawitacyjno-flotacyjnymi (rys. 16b). W pierwszym przypadku z kopaliny o zawartości około 21% P₂O₅ otrzymuje się koncentrat grawitacyjny 28,5% P₂O₅ (uzysk 50 %) i koncentrat flotacyjny 28% P₂O₅ (uzysk 30%). W drugim przypadku prowadzi się separację fotometryczną klasy 200–25 mm otrzymując koncentrat 27,6% P₂O₅ (uzysk 30%) i odpady o zawartości 12,6% P₂O₅ (straty 4,9%) i produkt przejściowy. Klasa 25–1 mm wzbogacana jest w cyklonach z cieczą ciężką, z których uzyskuje się koncentrat grawitacyjny 32,3% P₂O₅ (uzysk 16,6%), odpady i produkt przejściowy. Produkty przejściowe i odszlamowane, klasa –1 mm wzbogacane są flotacyjnie.

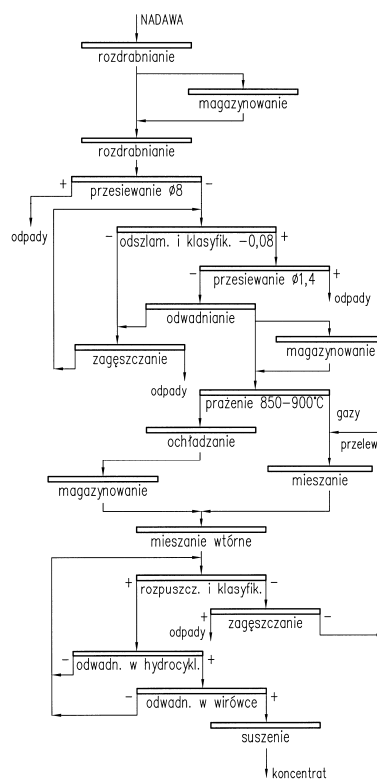


Rys. 16. Ideowe schematy wzbogacania kopaliny fosforowej metodami:
a – grawitacyjno-flotacyjną, b – fotometryczno-grawitacyjno-flotacyjną

W obu przypadkach stosuje się układ flotacji węglanowo-fosforanowej według sposobu przedstawionego na rys. 15. Wprowadzenie wstępnego wzbogacenia pozwala na obniżenie kosztów przerobczych poprzez prowadzenie drogiego procesu flotacji tylko dla części nadawy.

Kopaliny fosforowe typów mieszanych fosforanów wapnia i glinu wzbogaca się flotacyjnie. Kopalinę rozdrabnia się metodą dezintegracji strumieniem wody i rozdziela się na klasy: +12 mm, traktowaną jako odpad i klasę –12 mm, zawierającą 26–27% P₂O₅. Klasę tę poddaje się ocieraniu i odszlamowaniu, a następnie rozdrabnia się poniżej 0,8 mm. Proces flotacji prowadzi się oddzielnie dla klasy 0,8–0,3 mm i 0,3–0,04 mm. Zbieraczami są oleje talowy z dodatkiem gazoliny i oleju diesla. Nadawa do flotacji zawiera 30–31% P₂O₅; koncentrat flotacyjny zawiera 37,5–38% P₂O₅, a odpady 11% P₂O₅.

Kopaliny fosforowo-węglanowe wzbogaca się metodą przemywania i obróbki termicznej. Przykładowy schemat takiego procesu pokazano na rys. 17. Kopalina o zawartości 24,5% P₂O₅ kierowana jest do rozdrabniania i przesiewania. Ziarna powyżej 6 mm, usuwa się z procesu, traktując je jako ubogie odpady o zawartości 16% P₂O₅. Ziarna klasy 6–0 mm przemywane są w kolumnie w przeciwnym kierunku wody, w którym urobek przesuwa się w dół po perforowanych spiralnych talerzach. W przelewie usuwa się

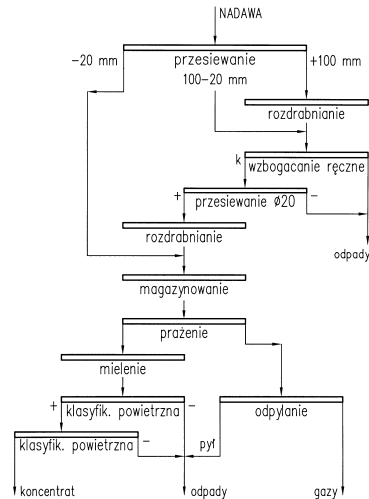


Rys. 17. Schemat wzbogacania kopaliny fosforowej metodą termiczną

szlamy o ziarnistości poniżej 0,08 mm i zawartości 19,6% P_2O_5 . Po odwodnieniu grube ziarna poddawane są kalcynacji w temperaturze 850–900°C. Proces prowadzony jest w zawieszinie sfluidyzowanej w aparatach Dorr-Oliver. Po ochłodzeniu materiał kieruje się do wtórnego przemywania i klasyfikacji w hydrocyklonach, w której wydziela się, powstały z wodorotlenków wapnia w wyniku prażenia, drobnoziarnisty $CaCO_3$. Po wysuszeniu koncentrat zawiera 34,6% P_2O_5 (uzysk 57%).

Kopaliny węglanowe i krzemianowe występujące w obszarach pustynnych wzbogaca się metodami suchymi. Stosowane może być wzbogacanie ręczne połączone z prażeniem i klasyfikacją powietrzną, ręczne połączone z rozdrobnieniem i przesiewaniem. Pozwalają one na wydzielenie z kopaliny zawierających 28% P_2O_5 koncentratów 30–32% P_2O_5 (uzysk około 60%). Pozostawia się przy tym bogate odpady o zawartości około 20% P_2O_5 , których wykorzystanie przewiduje się w przyszłości. Istota tych metod polega na wykorzystaniu koncentrowania się fosforytów w niektórych klasach ziarnowych rozdrobnionej kopaliny. Przykładowy schemat pokazano na rys. 18. Urobek rozdziela się na klasy ziarnowe >100 mm, 100–20 mm, 20–0 mm. Klasę najgrubszą rozdrabnia się. Ziarna klasy 100–20 mm wzbogaca się ręcznie, wybierając odpady. Koncentrat rozsiewa się,

traktując ziarna poniżej 20 mm jako odpady. Ziarna większe rozdrabnia się i wraz z ziarnami 20–0 mm nadawę praży się, a następnie mieli się i poddaje klasyfikacji powietrznej. W rezultacie wzbogacania z urobku o zawartości 23,5% P_2O_5 otrzymuje się koncentrat 31,5% P_2O_5 (uzysk około 64%). Odpady zawierają 18,5% P_2O_5 .



Rys. 18. Schemat suchego wzbogacania kopaliny fosforytowych