



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

EESTI FOSFORIIDIMAAGI VAHTRIKASTAMISEKS SOBIVA TEHNOLOOGIA OTSING

SEARCH OF FLOTATION TECHNOLOGY SUITABLE FOR ESTONIAN PHOSPHORITE
BENEFICIATION

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Indrek Piir

Üliõpilaskood: 176468KAKM

Juhendaja: Kaia Tõnsuaadu, vanemteadur

Tallinn 2019

(Tiitellehe pöördel)

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“.....” 201.....

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“.....” 201.....

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....”201... .

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Indrek Piir, 176468 (nimi, üliõpilaskood)
Õppekava, peeriala: Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia (kood ja nimetus)
Juhendaja(d): Kaia Tõnsuaadu, vanemteadur (amet, nimi, telefon)

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Eesti fosforiidimaagi vahtrikastamiseks sobiva tehnoloogia valik
(inglise keeles): Search of flotation technology suitable for estonian phosphorite beneficiation

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Uurida flotoreagentide efektiivsust eesti fosforiidis sisalduvate mineraalide eraldamisel.
2. Töötada välja Eesti fosforiidile sobivad rikastusskeemid.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Teostada Hallimond tube mikroflotatsioonikatsed	01.06.2018
2.	Teostada fosforiidimaagi stendikatsed	01.10.2018
3.	Tulemuste analüüs ja töö vormistamine	24.05.2019

Töö keel: Eesti keel

Lõputöö esitamise tähtaeg: ".....".....2019a

Üliõpilane: Indrek Piir "....." 2019a
/allkiri/

Juhendaja: Kaia Tõnsuaadu "....." 2019a
/allkiri

Konsultant:

"....."201....a

/allkiri/

Kinnise kaitsmise ja/või avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel

SISUKORD

EESSÕNA.....	6
Lühendite ja tähiste loetelu	7
SISSEJUHATUS.....	8
1 Kirjanduse ülevaade	10
1.1 Setteliste fosfaatide rikastamine.....	10
1.1.1 Ränirikaste fosfaatmaakide rikastamine.....	10
1.1.2 Karbonaatsete fosfaatide rikastamine.....	11
1.2 Eesti fosforiidi rikastamise ajalugu	13
1.2.1 Maagi iseloomustus.....	13
1.2.2 Maardus kasutatud rikastusmeetodid	14
1.2.3 Toolse maagi rikastuskatsed.....	16
1.3 Kokkuvõte	17
2 Eksperimentaalne osa.....	19
2.1 Flotoreagentide efektiivsuse hindamine kasutades Hallimond toru katseseadet	19
2.1.1 Kasutatud reagentid ja mineraalid	19
2.1.2 Kasutatud analüüsimeetodid ning katseseadmed	20
2.1.3 Hallimond toru katsemetoodika	21
2.1.4 Katsekirjeldus.....	22
2.1.5 Flotatsioonkatsed puhaste mineraalidega.....	22
2.1.6 Flotatsioonkatsed binaarsete mineraalide segudega.....	24
2.1.7 Kvartsi floteerimine apatiidist	24
2.1.8 Apatiidi floteerimine kvartsist.....	26
2.1.9 Dolomiit-apatiit segude floteerimine	27
2.1.10 Järeldused Hallimond toru katsetest.....	28
3 Stendi katsed Iru, toolse ja ülgase maagiga.....	29
3.1 Eesmärgid/Sissejuhatus	29
3.1.1 Stendikatsed	29
3.2 Proovide iseloomustus.....	30
3.2.1 Mineraloogiline analüüs	30
3.2.2 Mineraalide vabastusastme analüüs	31
3.2.3 Sõelanalüüs.....	32

3.2.4 Maakide jahvatatavus	34
3.3 Rikastuskatse kirjeldus	35
3.3.1 Proovi töötlemine enne flotatsiooni	35
3.3.2 Flotatsioon	35
3.4 Flotatsioonkatsete tulemused	36
3.4.1 Ülgase	36
3.4.2 Iru maagi rikastamine	44
3.4.3 Toolse maagi rikastamine	49
3.4.4 Stendikatsete kokkuvõte	53
3.5 Järeldused	56
Kokkuvõte	58
Summary	60
4 Kasutatud kirjanduse Loetelu	62
LISAD	64
GRAAFILINE OSA	66

EESSÕNA

Maailma fosfaatse kivimi varud on kahanemas, mõnede hinnangute järgi jätkub seda ainult 50 aastaks, teiste hinnangute järgi veel sadadeks aastateks. Sellest hoolimata väheneb iga kümne aastaga kaevandatava fosfaatmaagi keskmine fosforisisaldus umbes 1% ning vastupidiselt sellele kasvab fosfaadimaagis ohtlike metallide (nt Cd ja Hg) ja radioaktiivsete metallide (U ja Th) kontsentratsioon [1, 2]. Väetiste nõudlus maailmas kasvab nii suureneva rahvaarvu kui ka arenguriikide elatustaseme kasvu tõttu. Need nähtused tingivad aga fosfaatmaagi hinna kasvu ja vaesemate leiukohtade kasutuselevõtu.

Eestis asuvad Euroopa suurimad fosforiidi varud, mida kokku on umbes 700 miljonit tonni P_2O_5 [3]. Eestis on fosforiiti kaevandatud XX sajandi kahekümnendate algusest kuni 1991. aastani. Rikastamine toimus enamasti kuivrikastamise teel, kuid lühikest aega 1970. aastatel toimus siin ka vahtrikastamine. Pärast Nõukogude Liidu lagunemist lõpetati Eestis fosforiidi kaevandamine.

Eesti fosforiit on liivakivi, mis on rikas ladestunud oobuluskarbikete kodade tükikeste poolest. Kojad koosnevad peamiselt fluorkarbonaatapatiidist ehk frankoliidist, mille P_2O_5 sisaldus on kuni 35%. Lisandmineraalidena leidub Eesti fosforiidimaagis kvartsi, dolomiiti, kaltsiiti, püriiti ja savisid. Eesti fosforiit paistab silma oma madala ohtlike metallide sisaldusega. Kaadmiumi on temas erakordselt vähe (1-5 ppm). Madal ohtlike metallide sisaldus tõstab selle maagi väärtust, kuna Euroopa Liidu plaanides on vähendada fosfaatväetistes sisalduva kaadmiumi lubatavat piirmäära [4].

Eeltooduga seotult on tõusnud huviorbiiti Eesti fosforiidi varud. RITA projekti „Maapõueressursside efektiivsemate, keskkonnasõbralikemate ja säästvamate kasutusvõimaluste väljatöötamine“ alaprojektis RITA1/01-01-11 uuritakse uute rikastamismeetodite rakendamise võimalusi Eesti fosforiidimaagile, saadava kontsentraadi töötlemist lõpp-produktideks ning kaasnevate kahjulike ja/või kasulike komponentide jaotust ning eraldamist.

Lühendite ja tähiste loetelu

XRD- Röntgendifraktsioonanalüüs

XRF- Röntgenflourestsentsanalüüs

P80- osakeste suurus, mida on kogumassis vähemalt 80%

HT- Hallimond toru

SISSEJUHATUS

Mineraalse tooraine üks laialtlevinuid rikastusmeetod on flotatsioon. Floteerimine on separatsiooniprotsess, kus vedelikus suspendeeritud osakesed kantakse vedeliku pinnale gaasi mullide poolt. Gaas juhitakse mullidena läbi vedeliku ja mullidele kleepunud osakesed eemaldatakse vedeliku pinnalt [5].

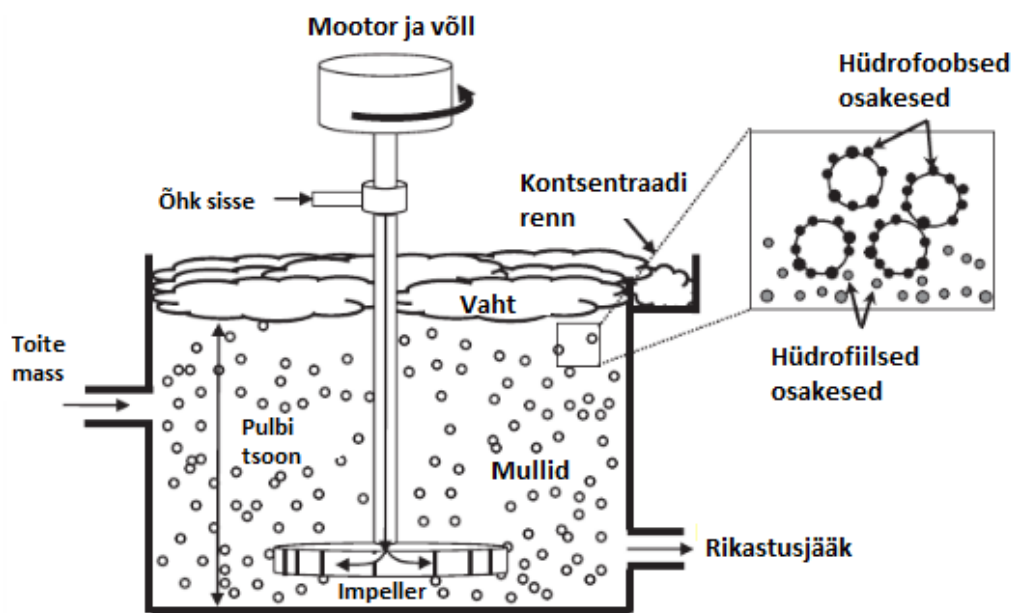
Vahtrikastamise käigus viiakse väärtuslik mineraal vahufaasi ehk flotatsiooni fraktsiooni, jättes kõrvalmineraalid maha pulpi (vee-maagi suspensioon) või aherainesse. Seda nimetatakse otseseks flotatsiooniks ja selle vastandiks on tagurpidine flotatsioon, mille puhul tõstetakse lisandmineraalid flotatsiooni fraktsiooni [6].

Tahkised eraldatakse suspensioonist tänu nende selektiivsele kinnitumisele õhumullidele. Protsessi käigus segunevad mullid tahke/vedelik suspensiooniga kolonni (raku) põhjas ja tõusevad läbi vedeliku koos osakestega, mis nende pinnale on kinnitunud. Kolonni ülaosas eraldatakse mullid, mis moodustavad vahu, ja nende tahke koorem mehhaaniliselt. Flotatsiooni õnnestumine sõltub suuresti kahest faktorist: mullide tekkest-ja osakeste kinnitumisest neile, kusjuures edukaks flotatsiooniks peab mulli-osakese agregaat olema tiheduselt väiksem kui teda ümbritsev pulp [7].

Kuna enamus tahkistest on hüdrofiilsed, on vajalik lisada toitesse pindaktiivseid aineid (pika ahelaga süsivesinikke) nn. kollektoreid, et aidata kaasa osakeste kinnitumisele mullidele. Need kemikaalid adsorbeeruvad selektiivselt soovitud mineraalidele, tavaliselt teiste reagentide kaasabil. Kasutatakse nii anioonseid kui ka katioonseid kollektoreid. Lisaks kollektoritele kasutatakse ka pindaktiivseid aineid, mille eesmärgiks on muuta mineraalide pind selektiivselt hüdrofiilseks ja neid nimetatakse depressantideks [6].

Mulli-tahkise liitumine on tihti kontrollaste flotatsioonis ja see on mõjutatud mulli ja osakese suurusel, turbulentsi ulatusest vedeliku kolonnis ja tahkiste hüdrofoobsusest. Lisaks mõjutavad flotatsiooni edukust maagi omadused, nagu osakeste suurus, koostis ja eraldatus teistest mineraalidest [8, 9].

Enim kasutatavas flotatsiooni seadmes segatakse pulpi impelleriga, et tagada tahkete osakeste ja õhu disperseeritus (Joonis 1). Õhk viiakse sisse läbi õhu sisselaske ava või pumbatakse puhuriga. Vaht suunatakse kontsentraadi renni labade või kraabitsatega. Hüdrofiilsed aheraine osakesed eraldatakse läbi rikastusjäagi ava raku põhjas [7].



Joonis 1. Mehhaaniline flotatsioonrakk [7].

Olulised parameetrid mehhaanilistes flotatsioonrakkudes on reagentide hulgad (vahustajad, kollektorid, depressandid, jt.), õhu kulu, impelleri pöörlemiskiirus, toite omadused (tahkiste osakaal, osakeste suurus) ja vahu-pulbi piirpinna asetus (vahukihi paksus).

Kõigi ülaltoodud faktorite koosmõju arvestamiseks ja optimaalsete rikastustingimuste väljatöötamiseks on vaja iga leiukoha maagi jaoks läbi viia vastavad katsetused.

1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

1.1 Setteliste fosfaatide rikastamine

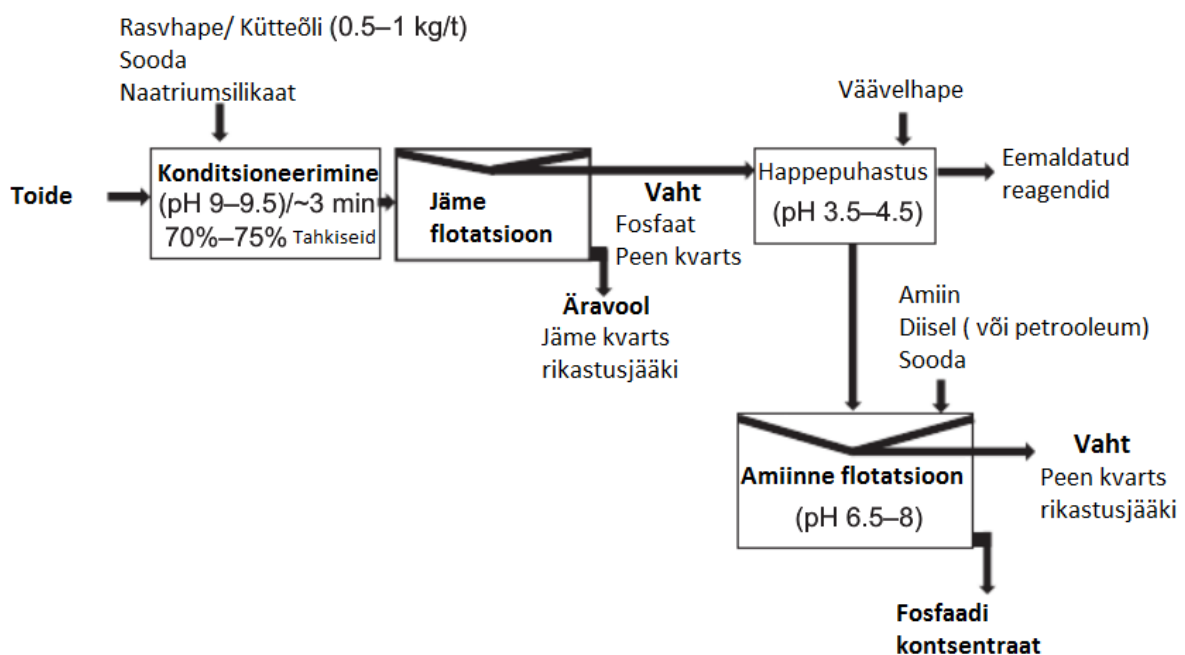
Enamus maailma fosfaadi varudest on settelist tüüpi. Maailma suurimad fosfaatide tootjad (USA, Maroko, Hiina, Tuneesia ja Jordaania) valmistavad fosfaatkonsentraate ainult nende settelistest leiukohtadest.

Settelisi fosfaate klassifitseeritakse silikaatseteks ja karbonaatseteks. Silikaatsetes fosfaatmaakides on põhiliseks lisandmineraaliks räni, millest saab fosfaati eraldada apatiidi otsese flotatsiooni teel kasutades anioonset kollektorit või kasutades „Crago kahekordse flotatsiooni“ protsessi. Karbonaatsete fosfaatide rikastamise puhul peab eraldama nii räni kui ka karbonaatsed mineraalid [9].

1.1.1 Ränirikaste fosfaatmaakide rikastamine

Crago kahekordne flotatsiooni protsess on olnud standardseks ränirikaste fosfaatmaakide rikastamisel juba aastast 1942, mil see patenteeriti. Crago protsess koosneb kahest astmest:

1. Jämedam flotatsioon, kus fosfaat tõstetakse jämedast ränist, kasutades anioonset rasvhappekollektorit.
2. Puhastav flotatsioon, kus peen räni tõstetakse fosfaatkonsentraadist, kasutades katioonset amiinkollektorit [7].



Joonis 2. Crago protsessi lihtsustatud vooskeem [7].

Crago protsessi miinusteks on reagentide ebaefektiivne kasutus. Esimeses jämeda flotatsiooni astmes floteerub koos apatiidiga ka 30-40% kvartsi. Kuna kvarts on kaetud rasvhapetega, peab need maha pesema kasutades väävelhapet. Selle vältimiseks on välja töötatud tagurpidine Crago protsess, milles esmalt floteeritakse peened liivad ning alles seejärel fosfaat. Tagurpidise Crago protsessi eeliseks on küll väiksemad kulud reagentidele, kuid saadav kontsentraadi P_2O_5 sisaldus pole nii kõrge kui tavamenetlusel saadu [9].

Hästi tuntud on fosfaatide rikastamine tallõli rasvhapetega, mida kasutatakse Senegalis [9]. Protsessis depresseeritakse räni, raud- ja savimineraale ning saadakse kõrge kvaliteediga kontsentraat, milles P_2O_5 sisaldus on kuni 37%. Jordaanias kasutatakse samuti otsest flotatsiooni, kus fosfaatsed mineraalid floteeritakse tallõli ja diiselõli seguga, vesiklaasi kasutatakse savide ja räni depressandina. Protsessis töödeldakse samamoodi nii jämedaid kui ka peeneid fraktsioone, kasutades mitmeid jämedaflotatsiooni ja puhastusastmeid. Mehhikos kasutatakse anioonset jäme-puhastus flotatsiooni, kasutades kollektorina rasvhapet, mis on emulgeeritud petrooleum sulfonaadis ja diiselõlis [9].

1.1.2 Karbonaatsete fosfaatide rikastamine

Karbonaatsete mineraalide eraldamine settelistest fosfaatmineraalidest flotatsiooni teel on äärmiselt keeruline. Halb selektiivsus karbonaatsete fosfaatide flotatsioonil tuleneb koostismineraalide apatiidi, dolomiidi ja kaltsiidi sarnastest pinnakeemilistest omadustest. Fosfaadi pinnaomadused ei sõltu ainult fosfaadi enda lahustuvuskeemiast, vaid ka teistest soola tüüpi mineraalide, kaltsiidi ja dolomiidi, lahustunud ioonidest [9].

Kõige paremaid tulemusi setteliste karbonaatsete fosfaatide rikastamisel on saavutatud Hiinas, kuna enamuse nende varudest (umbes 80%) on just seda tüüpi. Hiina fosfaatmaake iseloomustavad kolm omadust: nad on geoloogiliselt vanad, sisaldavad suures koguses dolomiiti ja teisi lisandeid ning suur fosfaadiosakeste hajuvus. Selle tõttu on fosfaadiosakeste eraldamiseks vajalik maakide jahvatamine kuni $-0,1$ mm p80 osakeste suuruseni [9].

Hiina Dayukou leiukoha fosfaatmaak sisaldab 17-18% P_2O_5 -t ja 4-5% MgO. Selles tehases toimub maagi rikastamine floteerides apatiiti ja depresseerides dolomiiti ja silikaate. Selleks konditsioneeritakse maaki esmalt vesiklaasi, sooda ja depressandiga S711, mis on aromaadne sulfonaat makromolekul, mille struktuuris on palju $-SO_3H$ polaarseid rühmi. S711 adsorbeerub mõnede polaarsete rühmadega karbonaatide pinnale ja samaaegselt orienteerib teised polaarsed rühmad vee poole muutes mineraali hüdrofiilseks. Depressandi efektiivsust tõestab tema väike kulu, mis on vaid 0,1-0,9 kg/T. Pärast konditsioneerimist lisatakse apatiidi kollektor PA-42,

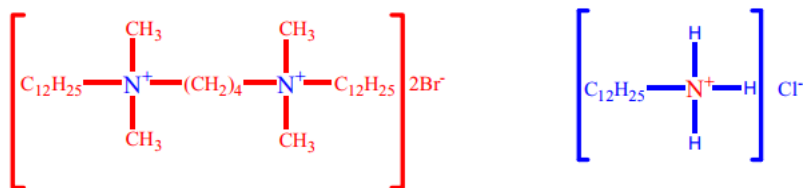
mis on valmistatud taimeõlide jääkproduktidest. Flotatsioon toimub suletud tsükliis, milles on mitu puhastus ja kontrollflotatsiooni astet [9].

Hiina Wengfu rikastustehases toimub rikastus kasutades ainult karbonaadi kollektorit PA-31 dolomiidi flotatsiooniks. PA-31 on segu rasvhapest ja 2% mitteioonsest pindaktiivsest ainest. Apatiidi hüdrofiilseks muutmine toimub kasutades väävelhapet. Happelises keskkonnas (pH 5,5 -6,0) tekib apatiidi lahustumisel vees lahustuv CaHPO_4 , mis adsorbeerub seejärel apatiidi pinnale ja muudab apatiidi hüdrofiilseks. Samas on oluline vähendada Ca^{2+} ionide hulka lahuses ja suurendada HPO_4^{2-} ionide hulka. [10] Seda ülesannet täidavadki väävelhape ja kelaatuvad reagentid nagu näiteks oksaalhape. Sellisel meetodil on õnnestunud rikastada maaki, mis sisaldab 30% P_2O_5 ja 4–4,5% MgO kuni kontsentradini, milles 36% P_2O_5 ja 0,95% MgO. Kusjuures P_2O_5 saagis oli 95% ja MgO eraldusaste vähemalt 80% [9].

Fosfaatide flotatsioonis kasutavate rasvhapete segude mõju apatiidi otsesele flotatsioonile uurisid Cao jt 2015. aastal. Stendikatsetes leiti kolme C18 rasvhappe: oleiinhappe (HOI), linoolhappe (LA) ja linoleenhape (LNA) parimate apatiidi floteerimisomadustega segu. Need rasvhapped erinevad teineteisest küllastumata süsiniksidemete arvu ja paigutuse poolest: HOI on üks, LA-l kaks ja LNA-l kolm küllastumata sidet. Kasutati segu doosi 600g/T ja pH 9,5. Leiti, et parim on segu 54% HOI, 36% LA ja 10% LNA. Oluliseks flotatsiooni efektiivuse juures hinnati oleiinhappe ja linoolhappe suhet, mis oli 3:2 [11].

Uuritud on ka erinevate heitõlide kasutuselevõttu dolomiidi kollektoritena. Heitõlid on rasvad, mis jõuavad kanalisatsiooni või looduslikesse veekogudesse ja põhjustavad keskkonnareostust. Katsetes kasutati rasvhapete segu, mis koosnes 44,64% oleiinhapest, 28,09% linoolhapest ja 18,20% palmitiinhapest. Dolomiiti floteeriti kergelt happelistes tingimustes, kasutades pH modifitseerimiseks väävel- ja sidrunhapet. Katsetes rikastati maaki, mis sisaldas 3,61% MgO ja 22,78% P_2O_5 ning saadi suurepärase kontsentrati, milles MgO sisaldus oli 0,65% ja P_2O_5 sisaldus 28,46% [12].

Kvartsi kollektorite efektiivsuse suurendamiseks on sünteesitud uut tüüpi pindaktiivsed ained (Gemini molekulid), mis koosnevad kahest ampifiilsest (keemiline aine, mis omab struktuuris nii hüdrofiilset kui ka hüdrofoobset osa) osast, mis on omavahel ühendatud kovalentse sidemega. Seda tüüpi pindaktiivsetel ainetel on parem lahustuvus, tugevam pindaktiivsus ja paremad märgamis ja vahustamis omadused.



Joonis 3 Vasakul on Gemini tüüpi pindaktiivse aine BDBD ja paremal dodeküülamiini struktuur [13].

Katse jaoks sünteesiti N,N0-bis(dodeküüldimetüül)-1,4-butaan diammoonium dibromiidi (BDBD) ja võrreldi selle efektiivsust dodeküülamiin hüdrokloriidiga (DDA), mida tavapäraselt kasutatakse kvartsi floteerimiseks fosfaatmaagist.

Stendikatsete tulemused näitasid, et uuel amiinsel kollektoril BDBD-l on kvartsile suurem selektiivsus, suurendades võrreldes DAH-ga maksimaalset saagist 2,41% ja kõrgeimat P₂O₅ sisaldust 0,26%. Samas oli kasutatud BDBD efektiivseim doos ainult 100g/T võrreldes DDA 400g/T [13].

Kuna amiinsete kollektoritega koos kasutatakse tavaliselt ka erinevaid mittepolaarseid kütteõlide fraktsioone, siis uurisid Liu jt erinevate mittepolaarsete lahustite mõju kvartsi floteerimisele dodeküülamiiniga. Hinnati dimetüülbenseeni, 1-metüül-naftaleeni, tsükoheksaani, dodekaani ja dodekeeni mõju flotatsioonile. Leiti, et parim on kasutada 1-metüül-naftaleeni, mis parandas kvartsi saagist võrreldes ainult DDA-ga peaaegu 20% [14].

1.2 Eesti fosforiidi rikastamise ajalugu

1.2.1 Maagi iseloomustus

Eestis leiduv fosfaatmaak on sõmer või kergelt tsementeerunud kvartsliidivas leiduvate fosfaatsete *Obulus apollinis* karbikeste purdmaterjali kogum. Lisaks kvartsliidvale ja frankoliidile (F, OH-karbonaatapatiidile) sisaldavad need liivakivid püriiti, dolomiiti, kaltsiiti, glaukoniiti, savimineraale, graptoliit-argilliiti jne [15].

Frankoliiti sisaldavat fosfaatset toorainet nimetatakse reeglina fosforiidiks. Eestis on fosforiiti leitud viiel kujul:

1. Fosforiitmuguladena. Need on kuni 10 cm, enamasti aga kuni 2 cm läbimõõduga ümmargused, nurklikud või lapikud tumedad mugulad, mis koosnevad kaltsiumfosfaadiga liitunud liivaterakestest. Fosforiitmugulate P₂O₅ sisaldus ei ületa 20%.

2. Peenhajutatult esinevate fosforiitse koostisega terakestena, mis kujutavad endast kas detriiti (fosforiitse skeletiga organismide murdosi) või keemilise tekkega autigeenseid mikrosferoliite.
3. Lukuta brahhiopoodide (perekonnad *Obolus* ja *Lingula*) karbipoolmete ning nende detriidi kuhjatistena. Fosfaat on siin esindatud fluori sisaldava (2,6-3,3%) mineraali frankoliidina.
4. Rüükala fossiilidena. Devoni kihtides leiduvad fosforiitse koostisega rüükalade luufragmendid sisaldavad kuni 36% P_2O_5 ning on ühtlasi suhteliselt rikkad haruldaste elementide, nagu tseeriumi, lantaani, strontsiumi ja uraani poolest [16].

Olemasolevad andmed näitavad, et peamised fosforit sisaldavad kihidid, mis koosnevad liivast ja karbiketest sisaldavad 9 - 13% P_2O_5 , 13-18 % CaO, 55-62% SiO_2 , 1-2% püriiti, 1-2% raudoksiide, 1,3-1,7% CO_2 , 0,36-1,01% F ja umbes 0,2% orgaanilist süsinikku (Lisa, Tabel 1 ja Tabel 2).

Karbimaterjal, mis on teistest mineraalidest eraldatud, sisaldab maksimaalselt P_2O_5 ja CaO vastavalt 33,67-35,45% ja 46,16-51,5%. Samaaegselt suureneb CO_2 sisaldus kuni 2,22-4,70% ja räni sisaldus väheneb kuni 0,50-2,0% [17].

1.2.2 Maardus kasutatud rikastusmeetodid

Maardu maak koosneb kuni 60% ulatuses kvartsliidist. P_2O_5 sisaldus on 13,8% (karbiketes kuni 35-36%), püriiti 1,3%, MgO 0,53 %. 60% P_2O_5 sisaldub maagis fraktsioonis -5 +0,3 mm, 90% kvartsi on fraktsioonis -0,3 mm [18, 19].

Aastatel 1923-1938 töötas Ülgasel fosforiidi mehhaaniline rikastusvabrik (trummelsõel kuivõlumiseks), kus eraldati fraktsioon +0,3 mm, mis sisaldas 25-27% P_2O_5 , saagis 70% [19]. Jaak Kuuse aastatel 1927-1929 läbiviidud katsetes kasutati kollektorina trans-rasvhappeid ja vahustajana põlevkiviõli. Leiti, et flotatsioon on tulemuslikum aluselises keskkonnas (pH~10), kasutades pH modifitseerimiseks NaOH-d. Üldiselt polnud rikastamine kuigi efektiivne, sest rikastusjääk sisaldas 77% liiva ja 22% ulatuses fosfaati ja suuretükilist materjali ei õnnestunud rikastada [20].

1954. aastal alustas tööd flotatsioonirikastus seade, kus kasutati fosfaadi kollektorina oleiinhapet koos sooda ja vesiklaasiga pH-9 juures. Kvartsi eraldamine ja šlammärastus toimuse eraldi astmetes. Soolade (kips) lahustamiseks katsetati maagi eelnevat pesemist HCl lahusega [21].

Anioonsete kollektoritega saavutati parimad tulemused, kasutades põlevkivitööstuse saadusi. Leiti, et enne floteerimist on oluline töödelda fosfaadiosakesi $FeSO_4$ lahusega, seejärel kasutades Na_2S ja vesiklaasi, et muuta kvartsi hüdrofiilsemaks. Kollektorina kasutati põlevkivi

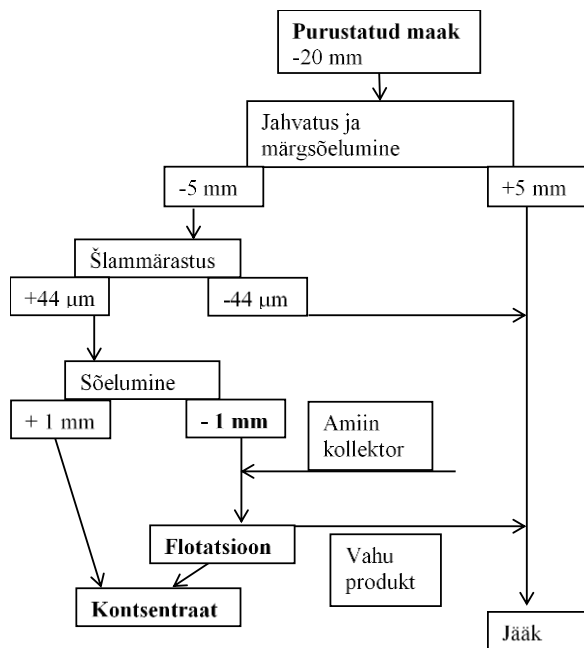
diiselfraktsiooni oksüdatsiooni produkti koos fenolaadiga, vahustajaks põlevkivivaigu suspensiooni. Kollektorite kulud olid vastavalt 1,2-1,4 ja 3,6-4,2 kg/T, vahustaja kulu 1,3-1,4 kg/T.

Maagi rikastamisel, milles P₂O₅ sisaldus oli 16,65%, saadi kontsentraat P₂O₅ sisaldusega 30%, saagis 97-98%. Kvaliteetsema kontsentraadi saamiseks soovitati enne esmast flotatsiooni läbi viia šlammärastus, mille tulemusel on võimalik tõsta kontsentraadi P₂O₅ sisaldus kuni 31,54% [21].

Aastatel 1971-1979 toimus Maardus fosforiidi rikastamine tagurpidi flotatsiooni teel kvartsi floteerimisega katioonse kollektoriga, kus saadi kontsentraat P₂O₅ sisaldusega 24-26%, saagis 85-87%. See nn must kontsentraat sõeluti ja suunati täiendavale rikastamisele keevkihi reaktorisse rootsi regentidega Lilafloat KKA (oksüamiinide atsetaatsoolad) ja ANP-2(amiinkloriid hüdraat), mille tulemusel P₂O₅ sisaldus tõusis 28-29%-ni.

Selline skeem tagas rauamineraalide eraldamise nõutaval tasemel. Suurem osa vaba püriiti eraldati juba esimese floteerimisega. Samuti vähenesid kulud jahvatamisele pärast 1. flotatsiooni astet, kuna peened liivad olid maagist eraldatud [22, 18].

1980.a. juurutati keevkiht flotatsioon kvartsi floteerimisega amiin reagentidega ilma flotosadestus astmeta. Šlammärastus toimus hüdrotsüklonis. Produktis oli P₂O₅ sisaldus 27-28%, saagis 65%. Keevkiht flotatsioonis kasutati 5-6 järjestikku asetsevat flotatsioonikoloni, mille esimestes kambrites kasutati ANP-2-t ja tagumistes Lilafloiti. Flotatsiooni toites oli 25-28% tahket ainet ja flotatsiooni koguaeg 15-17 min. Kvartsi eraldusaste oli vahemikus 92-96% [18, 22].



Joonis 4 Maardu flotovabriku skeem.

Hilisemates uuringutes hinnati ringlus ja tehnilise vee mõju reagenti ANP-2 efektiivsusele. Leiti, et lahused, mis sisaldasid kollektorit, kihistuvad ja nende efektiivsus langeb kiiresti ringvee ja tehnilise vee (Maardu järve vesi) kasutamisel. Uuringutest selgus, et enim mõjutavad SO_4^{2-} ioonid. Summaarselt mõjub lahuse soolsus, mis peab olema alla 12-13 mmol/L ANP-2 2%-lise kontsentratsiooni korral [23].

1.2.3 Toolse maagi rikastuskatsed

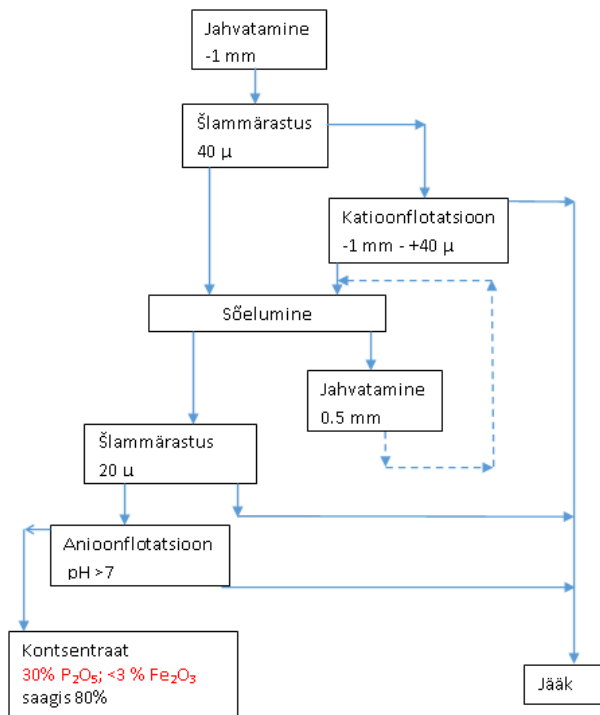
Toolse leiukoha maagi iseloomustab suurem raua sisaldus, võrreldes Maardu ja Kingissepa leiukoha maagiga.

Laboratoorsed katsed näitasid, et anioonflotatsioonil ringlusvee kasutamine vähendab flotatsiooni efektiivsust ja Fe sisaldus jäi kõrgeks kui maagis $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 \geq 0,2$. Püriit jäi kontsentraati, teised raua mineraalid jääki [24, 25].

Katsetes Toolse maagiga testiti ka Crago skeemi, mis ei andnud soovitud tulemusi, sest toimub püriidi leostumine leeliselises lahuses ja S^{2-} oksüdeerumine sulfaadiks, mis omakorda tingib Ca ionide liikuvuse ja lõpptulemusena fosfaadi pinna kipsistumise. Viimane takistab rasvhappe kollektori sidumist ja vähendab flotatsiooni efektiivsust. Samuti reageerib lahustunud Ca rasvhapete seebiga ja tekivad raskesti lahustuvad ühendid, mille tõttu kulub efektiivseks flotatsiooniks palju kollektorit [24, 25].

Uuringus soovitatakse kasutada Ca ionide suhtes vähemtundlikke kollektoreid nagu alküülsulfaate ja alküülfosfaate või suurendada leeliselisuse regulaatorite kogust.

Efektiivsemaks osutus katioonne flotatsioon, kuid $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 \geq 0,25$ korral ei tagata kontsentradiis nõutavat Fe taset, kuigi püriit eraldatakse rikastusjääki, jäävad siiski teised rauamineraalid fosfaatkonsentraati. Seega on soovitatav alustada rikastamist katioonflotatsiooniga neutraalses keskkonnas, kus koos kvartsiga eraldatakse 60-80 % püriiti [24, 25].



Joonis 5 Toolese maagi rikastusskeem [25, 24].

Kationse ja anioonse flotatsiooni kombineerimisel saadi kontsentraat, mille P_2O_5 sisaldus oli 30% ja saagis 80% [24, 25].

1.3 Kokkuvõte

Hetkel on flotatsioon üks efektiivsemaid tehnoloogiaid fosfaatmaagi rikastamiseks. Rohkem kui 60% maailma turustatavast fosfaadimaagist rikastatakse flotatsioonmeetodil [1]. Seda kasutatakse tavaliselt ränirikka fosfaate toorme puhul, kui teised odavamad või vähem keerulised viisid ei suuda tagada kõrge puhtusega fosfaatkonsentraati, mis sobib keemiliseks töötlemiseks. Karbonaatide eraldamiseks fosfaatmaagist on tehtud palju pingutusi, kuna karbonaatide eraldamine fosfaatidest flotatsioonil on keeruline [26, 27]. Parimad tulemused karbonaatsete fosfaatmaakide flotatsioonis on saadud kasutades rasvhappe kollektoreid happelises keskkonnas, samuti on häid tulemusi saadud kasutades sulfonaate dolomiidi

depressantidena. Amiinsete kollektorite kasutamisele on samuti suurt tähelepanu pööratud Hiinas leiduvate fosfaatmaakide rikastamisel [14, 28, 13]. Floridas on amiinseid kollektoreid ränirikaste fosfaatide rikastamisel kasutusel olnud juba üle 70 aasta [7].

Separatsiooniprotsessi efektiivsuse määrab hüdrofiilsete mineraalide apatiidi, kaltsiumfluoriidi, kaltsiidi ja dolomiidi selektiivselt reagentide abil hüdrofoobseks muutmise [27].

Eesti fosforiidimaagi P_2O_5 sisaldus kõigub sõltuvalt leiukohast vahemikus 9-16%. Samaaegselt apatiidi sisaldus kõigub vahemikus 20-30% ja kvartsiiva kontsentratsioon 60-80%. Väiksemas hulgas sisaldab eesti fosforiit kahjulikest lisandmineraalidest veel püriiti ja dolomiiti. Puhta karbimaterjali P_2O_5 sisaldus seab ülemise piiri võimaliku kontsentratsiooni P_2O_5 sisaldusele, mis jääb vahemikku 33,6-35,8%. Samuti sisaldub karbikeses MgO ja Fe_2O_3 läbi asenduste apatiidi struktuuri, mida pole võimalik flotatsiooniga eemaldada [17, 3].

Eesti fosforiiti on rikastatud nii otsesel kui ka tagurpidisel flotatsioonil [19, 18]. Tööstuslikult oli edukam tagurpidine kvartsi flotatsioon, kuid ka anioonsete rasvhappe kollektoritega saavutati laborikatsetes häid tulemusi. Flotatsiooniskeemi ja kollektorite valikul on määrav maagi mineraloogiline koostis, mis tingib iga uue leiukoha kasutuselevõtul skeemi ja protsessi tingimuste täpsustamise. Oluline on enne floteerimist läbi viia šlammärastus ja sõelumine. Šlammärastus parandab peenete osakeste koguse vähendamise tõttu kollektorite efektiivsust. Katioonse meetodi eeliseks on parem rauamineraalide separeerimine [24].

2 EKSPERIMENTAALNE OSA

Uuringud teostati kahes etapis. Esmalt viidi läbi laboratoorsed katsed Hallimond torus kasutades tööstuslikke flotoreagente ja puhtaid reagente Na- oleaati ja dodeküülamiini, eesmärgiga kontrollida nende efektiivsust eesti fosforiidi floteerimisel. Mikroflotatsiooni katsete eesmärgiks oli katsetada ainult reagentide efektiivsust eesti fosforiidis sisalduvate mineraalide sepraerimisel. Teises etapis viidi läbi stendikatsed Soome geoloogiateenistuse Outokumpu GTK Mintec uurimiskeskuses. GTK-s teostatud katsete eesmärgiks oli hinnata kolme eesti fosforiidiproovi rikastamisvõimalusi ning töötada neile välja optimaalsed rikastustingimused.

2.1 Flotoreagentide efektiivsuse hindamine kasutades Hallimond toru katseseadet

2.1.1 Kasutatud reagentid ja mineraalid

Tabel 1 Hallimond toru katsetes kasutatud kollektorid.

Kasutatud reagent	Päritolu	Tüüp	Tõstetav mineraal	pH
Armeen T	Akzo Nobel	Rasvamiin	Kvarts	Neutraalne
Attrac 2600	Akzo Nobel	Rasvhape	Apatiit	Aluseline
Custofloat 218	ArrMaz	Rasvhapete segu	Apatiit	Aluseline
Custofloat 620	ArrMaz	Oleiinhape	Apatiit	Aluseline
Custofloat 714	ArrMaz	rasvhape	Karbonaat	Happeline
Dodeküülamiin	Puhas reagent	Amiin	Kvarts	Neutraalne
Lilafloat 811M	Akzo Nobel	Eeteramiin, eeterdiamiin	Kvarts	Neutraalne
MD 20396	Akzo Nobel	Tallõli	Apatiit	Aluseline
Na-dodeküülsulfaat	Puhas reagent	Dodeküülalkoholi ja väävelhappe ester	Apatiit	Aluseline
Na-oleaat	Puhas reagent	Oleiinhappe seep	Apatiit	Aluseline

Süsteemide pH modifitseerimiseks kasutati NaOH ja H₃PO₄ lahuseid.

Apatiit (frankoliit) saadi oobuluskarbikeste suuremate kodade käsitsi eraldamisega maagist, mis puhastati mehhaaniliselt liivast ja muudest lisanditest. Karbikesed jahvatati kasutades ahhaat kuulveskit ning pärast jahvatamist sõeluti. Flotatsioonkatsetes kasutati fraktsiooni - 200+100µm.

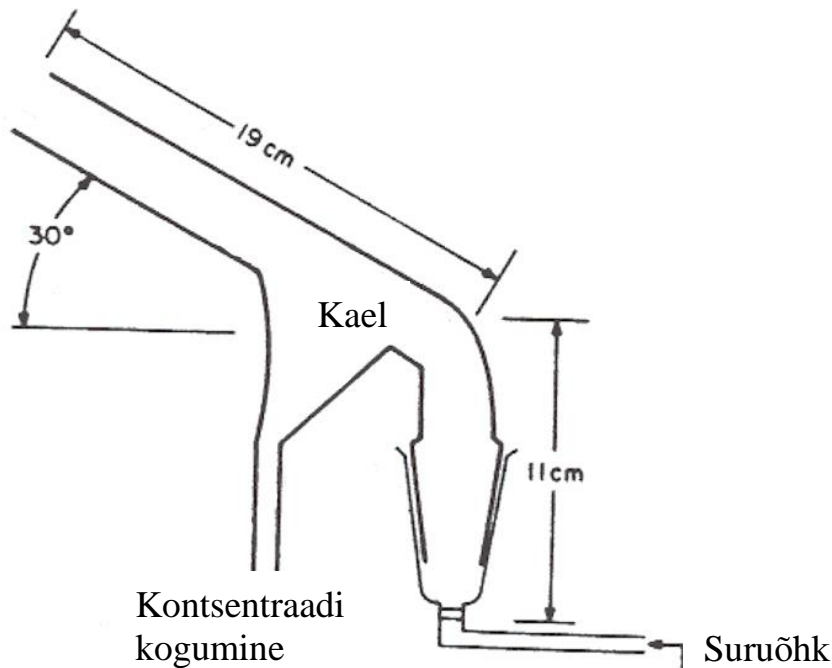
Kvartsi proov pärines geoloogiliste näidiste hulgast. Kvartsi proovi pesti HCl lahusega, et lahustada võimalikult palju lisandmineraale. Kvartsi proov sõeluti ja eraldati fraktsioon -200+100 μ m.

Dolomiidi proov pärines geoloogiliste näidiste hulgast. Dolomiidi proov jahvatati, sõeluti ja eraldati fraktsioon -200+100 μ m.

2.1.2 Kasutatud analüüsimeetodid ning katseseadmed

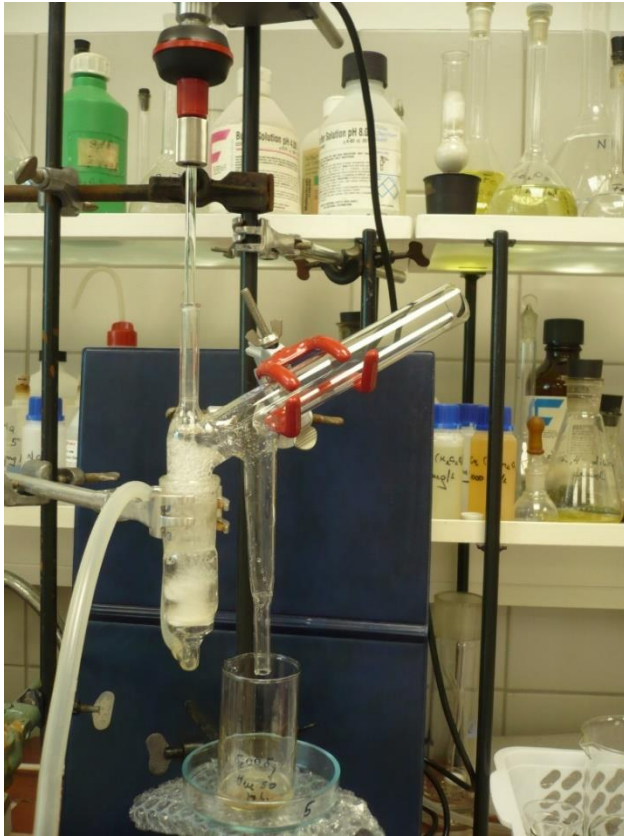
Kollektorite efektiivsuse hindamiseks kasutatakse mikroflotatsioonkatseid, mille läbiviimiseks kasutatakse sageli Hallimond toru (Joonis 6).

Mikroflotatsioon modifitseeritud Hallimond toru katseseadmega on test, mis viiakse läbi puhaste mineraalidega kontrollitud tingimustes. Katse eesmärgiks on ennustada flotatsiooni käitumist apatiidile ja/või kaasuvatele aheraine mineraalidele, sõltuvalt pH-st, kollektori tüübist, depressandi tüübist ja lahuses esinevatest ionidest. Selle meetodi kasutamisel saadud andmete korreleerimine vahtrikastamisega on siiski küsitav. Samas on see täiesti sobilik, et antud mineraali floteeritavust hinnata ja saada eelandmeid (pH, reagentid), mida peaks arvestama flotatsiooni stendikatsetel [29].



Joonis 6 Hallimond toru katseseadme skeem.

Kasutuses oli katseseade, mille alumises osas oli 125 µm ava suurusega klaasfilter. HT alumine osa mahutas 35 ml lahust ja on ühendatud õhutoruga. Segamine toimus muudetava pöörlemiskiirusega mehhaanilise labadega segajaga. Õhukulu kontrolliti rotameetriga.



Joonis 7 Hallimond toru katseseade.

2.1.3 Hallimond toru katsete meetodika

Mikroflotatsiooni katsete eesmärgiks on hinnata reagentide adsorptsiooni mineraalide osakestele, reagentide vahustamisvõimet, reagentide kontsentratsioone ja pH mõju reagentide adsorptsioonile ja flotatsioonile.

Olulised näitajad on piisava koguse vahu teke, mis viib kaasa floteeritava mineraali ja mineraalide separatsioon. Mõõdetakse vahu tekke aega ja kaasaviidud mineraali kogust konstantse segamiskiiruse ja õhuhulga juures sama proovi massi korral.

Kirjanduse andmete põhjal fikseeriti ära järgnevad parameetrid:

- Mineraali kogus 1g
- Õhu kulu 40 ml/min
- Osakeste suurus $-0,2+0,1$ mm
- Konditsioneerimise aeg 3 min

- Segamise kiirus 400 rpm
- Reagendilahus 35 ml

Kollektori kontsentratsiooni muudeti vahemikus 10-2000 mg/L. pH vahemik valiti vastavalt reagenti tootja soovitusetele ning kirjanduse andmetele.

2.1.4 Katsekirjeldus

1. Kaaluti katses testitavad mineraalid ning valati need flotoraku alumisse ossa, lisati reagentide lahus ning konditsioneeriti katseplaanis seatud aja jooksul.
2. Flotatsiooni alustati õhukraani avamisega.
3. Katse kestust hinnati vahu eraldumist jälgides. Kui üle flotoraku kaela ei kerkinud enam vahtu, siis lõpetati katse.
4. Flotatsioonikatse lõpetamiseks suleti õhukraan ja peatati segamine, kogu flotorakus olev mineraal pesti pesupudeli abil kontsentraadi kogumise keeduklaasi või tagasi flotorakku.
5. Kontsentraadi keeduklaasis oleva mineraali-vee segu filtreeriti ja flotorakku jäänud vee segu valati jääkidesse.
6. Kuivanud filterpaber koos mineraalidega kuivamist kaaluti ja saadud tulemus märgiti üles protokollis.

Flotatsiooni produkti puhtust analüüsiti XRD analüüsiga Rigaku Smartlab SE abil (TalTech, Mehaanika ja tootmistehnika instituudis).

Lahuste pH määrati kasutades Mettler Toledo elektroodi DG-112 Pro, kalibreeritud Mettler Toledo puhverlahustega (4,01; 7,00; 9,21).

2.1.5 Flotatsioonikatsed puhaste mineraalidega

Kollektori omaduste ja tööpiirkonna (kontsentratsioon, pH) uurimiseks viidi esmalt läbi katsed puhaste mineraalidega. Reagenti efektiivsust hinnati floteeritud mineraali saagise ja reagenti koguse järgi.

Kvartsi floteerimise katsed viidi läbi reagentidega Armeen T, Lilafloat 811M ja dodeküülamiin (Tabel 2). Efektiivseim nendest kolmest reagentist oli dodeküülamiin, mille puhul reagenti kontsentratsiooni 100 mg/L ja pH= 7 juures õnnestus floteerida 99,5% mineraalist. Armeen T puhul saavutati parimad tulemused kontsentratsiooniga 200 mg/L ja pH 6,0 juures oli saagis samuti 99,5%. Lilafloat 811M puhul teostati katsed ainult kontsentratsioonil 2000 mg/L, kuna saagis oli ainult 80,6%, otsustati lahjendusi mitte edasi testida. Dodeküülamiini efektiivsust

väljendas ka floteerimiskiirus, keskmiselt 10-15 sekundi jooksul oli flotorakust väljunud kogu liiv ja vahu eraldumine lõppenud. Samas Armeen T puhul kulus floteerimiseks kaks kuni kuus minutit. Kõigi kvartsi kollektorite puhul pH reguleerimine ei mõjutanud oluliselt vahu struktuuri ega flotatsiooni efektiivsust.

Tabel 2 Flotatsioonkatsed puhaste mineraalidega.

Katse ID	Floteeritav mineraal	Reagent	Lahuse konts. mg/L	pH	Saagis, %
1-1	Kvarts	Armeen T	20	7,3	85,8
1-2	Kvarts	Armeen T	20	8	41,8
1-3	Kvarts	Armeen T	200	7,1	98,5
1-4	Kvarts	Armeen T	200	6	99,5
1-5	Kvarts	Armeen T	20	6	38,6
1-6	Kvarts	Lilafloat 811M	2000	8,3	80,6
1-7	Kvarts	Lilafloat 811M	2000	9,3	10,0
1-8	Kvarts	Lilafloat 811M	2000	9,2	27,0
1-9	Kvarts	Dodeküülamiin	100	7	99,5
2-1	Apatiit	Na-oleaat	2000	9,3	93,0
2-2	Apatiit	Na-oleaat	200	7,2	-
2-3	Apatiit	Na-oleaat	200	9,5	-
2-4	Apatiit	Na-oleaat	1000	9,6	-
2-5	Apatiit	Na-oleaat	1000	-	-
2-6	Apatiit	Na-oleaat	2000	9,2	97,1
2-7	Apatiit	Na-oleaat	2000	9,8	99,5
2-8	Apatiit	Na-oleaat	1300	8,7	97,5
3-1	Apatiit	MD 20396	2000	10,2	99,5
4-1	Dolomiit	Phospholan PE169	2000	7,1	86,1
4-2	Dolomiit	Phospholan PE169	400	-	98,0
4-3	Dolomiit	Phospholan PE169	200	-	97,0
4-4	Dolomiit	Phospholan PE169	20	7,1	96,5
4-5	Dolomiit	Phospholan PE169	20	6	92,0
4-6	Dolomiit	Custofloat 714	200	8,6	85,5
4-7	Dolomiit	Custofloat 714	200	7,1	77,7
4-8	Dolomiit	Custofloat 714	200	6,1	87,5
4-9	Dolomiit	Custofloat 714	200	10,5	8,0

Apatiidi floteerimisel hinnati Na- oleaadi kui rasvhapete soolade põhikomponendi floteerimisvõimet ja pH mõju (Tabel 2). Na-oleaadi efektiivsus karbikese flotatsioonil oli madal, kuna väikseim kontsentratsioon, mille juures õnnestus apatiiti floteerida oli 1300 mg/L pH 8,7 juures. Kontsentratsioonidel 1000 mg/L ja 200 mg/L katsed ebaõnnestusid, kuna vahtu ei tekkinud. Tallõli MD 20396 toimis efektiivselt kontsentratsiooni 2000 mg/L juures, mil vahu

teke oli intensiivne. pH reguleerimine aluseliseks andis kollektoritele paremad vahustamisomadused.

Dolomiidi floteerimist testiti kollektoritega Phospholan PE169, Custofloat 714, Na-dodeküülsulfaat ja Custofloat 218-t (Tabel 2). Efektiivseim neist kolmest oli Phospholan PE169. Väikseim kasutatud kontsentratsioon oli 20 mg/L ja kasutatud pH 7,1. Nendel tingimustel õnnestus floteerida 96,53% flotorakus olevast dolomiidist. Samas leiti, et ka pH 6 juures oli kollektor efektiivne, tõstes flotorakust vahuga välja 92% dolomiidist. Aluselistel tingimustel puhul oli kollektori efektiivsus madal: pH 10,5 puhul oli saagis kõigest 8%. Custofloat 714 puhul kasutati kontsentratsiooni 200 mg/L pH vahemikus 6-10. Parimaks keskkonnaks osutus pH 6,1, mille juures õnnestus floteerida 87,5% dolomiidist. Custofloat 218 efektiivsus oli madal. Kontsentratsioonil 2000 mg/L floteeriti 66,5% mineraalist. Väiksemate kontsentratsioonide korral oli efektiivsus veel madalam ning ka pH reguleerimine ei parandanud tulemust. Na-dodeküül sulfaadiga dolomiidi floteerimise katsed ebaõnnestusid täielikult sõltumata kontsentratsioonist.

2.1.6 Flotatsioonkatsed binaarsete mineraalide segudega

Kollektorite selektiivsuse hindamiseks valmistati segud apatiit + kvarts ja dolomiit + apatiit. Mõlemas segus oli kumbagi mineraali 50%. Vahuprodukti mineraloogiline koostis määrati XRD analüüsiga katsetes, milles kogusaagis oli väiksem kui 90% ja suurem kui 10%, kuna suure kogusaagise puhul separeerumist praktiliselt ei toimunud, sest floteerus palju mõlemat mineraali. Väikse kogusaagise puhul võis küll eraldumise efektiivsus olla kõrge, kuid üldiselt oli protsessi efektiivsus madal.

2.1.7 Kvartsi floteerimine apatiidist

Kuna kvartsi floteerimine toimus kõige paremini amiin kollektoriga neutraalsetes tingimustes (Tabel 2) siis nendes kastes pH-d ei reguleeritud. Omavahel võrreldi kolme kollektorit: dodeküülamiin, Armeen T ja Lilafloat 811M (Tabel 3).

Tabel 3 Kvartsi amiinsete kollektoritega floteerimise tulemused Hallimond toru katseseadmega.

Katse ID	Reagent	Lahuse konts. mg/L	Kogusaagis, %	Kvarts %	Kvartsi saagis, %	Apatiit, %	Apatiidi saagis, %
6-1	Dodeküülamiin	20	51,0	86,8	88,5	13,2	13,5
6-2	Dodeküülamiin	20	58,0	79,2	91,9	20,8	24,1
6-3	Dodeküülamiin	20	52,7	63,5	66,6	36,5	38,7
6-7	Armeen T	200	95,6				
6-8	Armeen T	100	67,7	70,2	94,5	29,8	40,5
6-9	Armeen T	80	53,0	80,2	85,0	19,8	21,0
6-10	Armeen T	80	62,4	77,1	94,0	22,9	29,3
6-11	Armeen T	80	74,6	61,3	92,0	38,7	57,5
12-1	Lilafloat 811M	20	91,0				
12-2	Lilafloat 811M	20	91,5				
12-3	Lilafloat 811M	20	51,0	87,2	88,9	12,9	13,2
12-4	Lilafloat 811M	20	50,0	94,6	94,6	5,4	5,4
12-5	Lilafloat 811M	10	23,5	95,5	44,9	4,5	2,1
12-6	Lilafloat 811M	200	60,5	81,3	98,4	18,7	22,6
12-7	Lilafloat 811M	2000	16,0	53,9	17,3	46,1	14,8

Armeen T-ga tehti katseid kontsentratsioonidel 20- 200 mg/L. Armeen T sisalduse juures 20 ja 50 mg/L oli näha, et flotorakus tekkivad mullid olid küll mineraalidega kaetud, kuid vaht polnud piisavalt püsiv, et tõusta üle „kaela“ (Joonis 6). Kontsentratsioonidel 100 mg/L ja 200 mg/L oli vahutamine liialt intensiivne ja peaaegu kogu materjal kandus vahuga kaasa. Analüüs näitas, et apatiidist oli kaasa kandunud 40,5 %. Parim tulemus saavutati Armeen T kollektoriga saadi kontsentratsiooniga 80 mg/L. Saadi vahuproduktid, milles oli kvartsi sisaldus 77,1 - 80,2%, saagisega 85,0 - 94,0%.

Dodeküülamiini puhul katsetati ainult kontsentratsiooni 20 mg/L. Katsetes 6-1 ja 6-2 kasutati flotatsiooni ajal segajat, kuid katses 6-3 lülitati segaja floteerimise ajaks välja. Segaja kasutamine võimaldas kvartsi paremini eraldada, kuna segamine lõhkus tekkivaid suuri õhumulle, mis apatiiti kaasa kandsid. Katsetes 6-1 ja 6-2 kvartsi sisaldused produktis olid vastavalt 86,8 ja 79,2 % samas kui katses 6-3 oli kvartsi sisaldus vahuproduktis vaid 63,5%.

Kõige puhtam kvartsi kontsentraat (95,5 %) saavutati katses 12-5 kasutades kollektorit Lilafloat 811M kontsentratsioonil 10 mg/L, kuid floteeritud mineraalide kogus oli väike (23,5%) ja eraldusaste selle tõttu madal. Parim tulemus saadi kasutades Lilaflooti 811M lahust 20mg/L (94,6% kvartsi ja saagis 94,6%).

Parimaks kvartsi kollektoriks osutus Lilafloat 811M, kuna kontsentratsioonide laias vahemikus (10-200 mg/L) oli vahuproduktis kvartsi sisaldus <80%. Ka dodeküülamiin töötas samuti väikestel kontsentratsioonidel (20 mg/L), tagades ~80% kvartsi sisalduse produktis. Armeen T

oli kõige väiksema selektiivsusega kollektor, kuna üheski vahuproduktis polnud kvartsi sisaldus suurem kui 80%, samuti oli selle reagenti madalaim efektiivne kontsentratsioon 80 mg/L. Katsete tulemusel selgus, et amiinsete kollektoritega on võimalik efektiivselt eraldada kvartsi eesti fosforiidis sisalduvast frankoliidist.

2.1.8 Apatiidi floteerimine kvartsist

Apatiidi floteerimisel kvartsist tehti katseid Na-oleaadi, tallõli MD 20396-ga ja Attrac 2600-ga (Tabel 4). Puhaste mineraalide floteerimise katsetest Tabel 2-s, selgus, et rasvhappe kollektorite puhul on oluline kontrollida pH-d, mille reguleerimiseks kasutati NaOH-d. Parim apatiidi kontsentraat saadi kasutades kollektorina Na-oleaati pH=9,2 juures kontsentratsioonil 1300 mg/L. Katses 7-2 ja 7-4 saadud vahuproduktid sisaldasid 77,3-77,5% apatiiti, kuid üldine saagis oli madal jäädes vahemikus 26,5-31,2%, mille tulemusel katses eraldati ainult 41,5-48,2% apatiidist.

Tallõli MD 20396-ga tehtud katsetes hinnati kollektori efektiivsust kontsentratsioonide vahemikus 20-2000 mg/L, pH 9,4-10,2. Üheski katses ei õnnestunud apatiiti kvartsist eraldada, sest kuigi floteerus 53,2-65,0% materjalist, siis XRD analüüs näitas, et vahuproduktis kvartsi ja apatiidi sisaldused palju ei erinenud. Parim tulemus oli apatiidi sisaldus 58,6%.

Attrac 2600 toimet hinnati kontsentratsioonidel 100-1000 mg/L ja pH vahemikus 10,2-11,2. Kõrgeim apatiidi kontsentratsioon (57,1%) oli katses 11-4, kuid üldsaagis 19,0%, mis on väga madal.

Rasvhappe kollektorite efektiivsus oli Hallimond toru katsetes madal. Kollektoritel oli võrreldes amiinsete kollektoritega suhteliselt kõrged kontsentratsioonid 1300 mg/L ja ka apatiidi sisaldus vahuproduktis oli madal, olles parimas katses vaid 77,5%. Tallõli MD 20396 ja Attrac 2600-ga läbiviidud katsetes apatiidi sisaldus vahuproduktis jäi alla 60%, seega võib öelda, et efektiivset separatsiooni ei toimunud.

Tabel 4 Apatiidi rasvhappe kollektoritega floteerimise tulemused Hallimond toru katseseadmega.

Katse ID	Reagent	Lahuse konts. mg/L	pH	Kogusaagis, %	Kvarts, %	Kvartsi saagis, %	Apatiit, %	Apatiidi saagis, %
7-1	Na-oleaat	2000		27,4				
7-2	Na-oleaat	1300	9,2	26,5	22,5	11,8	77,5	41,5
7-3	Na-oleaat	1300	9,2	23,8	28,1	13,4	71,9	34,2
7-4	Na-oleaat	1300	9,2	31,2	22,7	14,2	77,3	48,2
7-5	MD 20396	2000	10,2	53,2	41,4	44,3	58,6	62,1
7-6	MD 20396	200	9,7	59,2	44,0	51,8	56,0	66,6
7-7	MD 20396	20	9,6	1,5				
7-8	MD 20396	40	9,6	65,0	42,4	55,1	57,6	74,9
7-9	MD 20396	20	9,4	60,5	48,0	58,1	52,0	62,9
7-10	MD 20396	20	9,4	54,0	49,0	52,9	51,0	55,1
11-1	Attrac 2600	1000	11,2	99,0				
11-2	Attrac 2600	750	11	81,8	60,6	99,6	39,4	64,1
11-3	Attrac 2600	400	10,2	67,5	58,6	79,1	41,4	55,9
11-4	Attrac 2600	100	10,2	19,0	42,9	16,3	57,1	21,7

2.1.9 Dolomiit-apatiit segude floteerimine

Dolomiit+apatiit segude separeerimiseks kasutati kahte rasvhappe kollektorit Custofloat 218 ja Custofloat 714 (Tabel 5). Custofloat 218 on tootja andmetel mõeldud apatiidi floteerimiseks ja Custofloat 714 karbonaatide kollektoriks. pH modifitseerimiseks kasutati fosforhapet ja naatriumhüdrosiidi.

Tabel 5 Dolomiidi rasvhappe kollektoritega floteerimise katsed Hallimond toru katseseadmega.

Katse ID	Reagent	Lahuse konts. mg/L	pH	Kogusaagis, %	Apatiit, %	Apaadi saagis, %	Dolomiit, %	Dolomiidi saagis, %
8-1	Custofloat 714	200	8,5	65,5	30,2	39,6	69,8	91,4
8-2	Custofloat 714	200	5,6	87,5	45,0	78,8	55,0	96,3
8-3	Custofloat 714	130	6,1	42,0	13,4	11,3	86,8	72,9
13-7	Custofloat 218	400	5,8	46,0	91,3	84,0	8,7	8,0
13-8	Custofloat 218	400	7,6	33,5	76,6	51,3	23,4	15,7
13-9	Custofloat 218	400	9,5	40,0	67,7	54,2	32,2	25,8
13-10	Custofloat 218	400	5,5	19,5	87,4	34,1	12,6	4,9

Custofloat 714 oli efektiivsem dolomiidi flotatsioonil. Katses 8-1 oli reagenti kontsentratsioon 200 mg/L ja pH 8,5. Nendel tingimustel floteerus 65,5% kogumassist ja dolomiidi sisaldus vahuproduktis oli 69,8% (eraldati 91,44% dolomiidist). pH=5,6 juures oli kollektori efektiivsus madalam rikkaliku vahutamise tõttu. Seda näitab kõrge kogusaagis 87,5%, kuid dolomiidi

sisaldus jäi madalaks (55%). See katse näitas, et kollektori vahutamismadused paranevad madalama pH juures, kuid separeerimiseks on kollektori kontsentratsioon liialt suur. Järgnevas katses 8-3 vähendati kollektori kontsentratsiooni 130 mg/L-ni. Sellega saavutati väga hea selektiivsus dolomiidile, mille sisaldus vahuproduktis tõusis 86,8%, kuid vahuga eraldatud materjali hulk vähenes 42,0%, mistõttu eraldati 72,9% dolomiidist.

Custofloat 218 puhul täheldati paremat selektiivsust apatiidile. Kõigis katsetes kasutati kontsentratsiooni 400 mg/L ja varieeriti ainult pH-d. Katsetes 13-7 ja 13-10 floteeriti apatiiti happelistes tingimustes, pH vastavalt 5,8 ja 5,5. Parim selektiivsus apatiidile saavutati katses 13-7, kus produktis oli 91,3% apatiiti ja saagis 84%. Aluselises keskkonnas pH 7,6 ja 9,5 juures saadud produktid sisaldasid apatiiti vähem, vastavalt 76,6% ja 67,7%. Parim selektiivsus apatiidile saadi pH=5,8 puhul, mis näitab, et kollektor on selektiivsem apatiidile happelistes tingimustes.

Segudega apatiit + dolomiit tehtud katsete põhjal võib öelda, kollektorid Custofloat 218 ja Custofloat 714 töötavad efektiivsemalt kergelt happelistes tingimustes ja et dolomiidi separatsioon franktoliidist on võimalik nii otsesel kui tagurpidisel meetodil.

2.1.10 Järeldused Hallimond toru katsetest

Amiinsed kollektorid olid kvartsi separeerimisel apatiidist oluliselt efektiivsemad kui rasvhappe kollektorid. Reagentide kontsentratsioon oli oluliselt madalam jäädes vahemikku 10-80 mg/L ja kvartsi sisaldus produktis oli väga kõrge ~90 % ning ka saagised olid kõrged >85%. Parim kollektor oli Lilafloat 811M, kuid ka dodeküülamiini ja Armeen T olid efektiivsed.

Rasvhappe kollektoritega oli apatiidi eraldamise efektiivsus madal. Apatiiti flotatsioon õnnestus ainult Na-oleaadiga (1300 mg/L), kuid apatiidi sisaldus vahuproduktis ja ka saagis olid madalad, vastavalt 77,5% ja 48,2%, võrreldes kvartsi floteerimisega. Teiste kollektoritega separeerimist praktiliselt ei toimunud.

Dolomiit-apatiit segude separeerimine on võimalik nii apatiidi tõstmise kui ka dolomiidi tõstmise teel. Dolomiidi floteerimisel saavutati hea tulemus kollektoriga Custofloat 714 kontsentratsioonil 130mg/L kergelt happelistes tingimustes kasutades pH reguleerimiseks fosforhapet. Saadi vahuprodukt, milles dolomiidi sisaldus oli 86,8% ja saagis 72,9%. Apatiidi floteerimisel Custofloat 218-ga olid kollektori kontsentratsioon kõrgem (400 mg/L) kui Custofloat 714-ga, kuid vahuproduktiga eraldatud mineraalide segu sisaldas enam apatiiti (91,3%) ning apatiidi saagis oli kõrgem (84,0%). Seega apatiidi eraldamiseks dolomiidist tuleks eelistada apatiidi flotatsiooni Custofloat 218-ga.

3 STENDI KATSED IRU, TOOLSE JA ÜLGASE MAAGIGA

3.1 Eesmärgid/Sissejuhatus

Strateegilist teadus- ja arendustegevust toetava programmi RITA 1 alamprojekti „Eesti fosforiidi säästlik väärindamine“ (2017-2019) üheks peaülesandeks on uurida Eesti fosforiidi rikastamise kaasaegseid võimalusi, eesmärgiga saada keemiatööstuse nõuetele vastavat fosfaatkontsentraati. Selle eesmärgi täitmiseks sõlmiti leping Soome Geoloogiakeskusega kolme fosfaatmaagi rikastamise uuringuteks GTK Mintecis.

Osalesin nendes katsetes septembris 2018.

Proovid valmistas ette ja saatis Soome TalTech Geoloogia instituut. Rikastamiseks kasutati proove, mis pärinesid 1980. aastatel võetud tehnilistest proovidest. GTK Mintecile seati eesmärkideks:

1. Uurida kolme eesti fosforiidiproovi rikastusvõimalusi flotatsiooni teel, et eraldada fosfaatne mineraal.
2. Optimeerida töötlemise parameetreid (reagendid ja nende doosid, osakeste fraktsiooniline koostis, flotatsiooni aeg, pH jt.) ning töötada välja rikastusskeem.

3.1.1 Stendikatsed

Suurem osa laboratoorsest katsetest viiakse läbi perioodilistes flotorakkudes mehhanilise segamisega, kus impelleri pöörlemissagedust on võimalik reguleerida, et simuleerida tööstuslikke seadmeid. Õhku antakse sisse paigal seisva õõnestoru kaudu. Kiirelt pöörlev impeller tõmbab liikumise abil õhku, mille kulu reguleeritakse ventiili abil, flotoanumasse. Õhuvoog peenestatakse impelleri poolt väikesteks mullideks, mis tõustes läbi pulbi pinnale korjavad kaasa hüdrofoobseid osakesi. Pulbi pinnale koguneb mineraaliderikas vaht, mida saab kaabitsa abil eemaldada [30].

Perioodilisi katseid on suhteliselt lihtne läbi viia, kuid mõningaid olulisi aspekte tuleb arvestada:

1. Pulbi segamine peab olema piisavalt tugev, et hoida kõik tahkised suspensioonis, piisavalt rahulik, et mitte lõhkuda tekkinud vahu kihti.
2. Katse käigus on vajalik pulpi reagentidega konditsioneerida. Selle segamise käigus, mis vältab tavapäraselt mõnedest sekunditest kuni 30 minutini, enne õhukraani avamist, viiakse reagendid kokku mineraali osakestega ning toimub nende vaheline reaktsioon.

3. Väikestel vahustaja/kollektori kogustel on märkimisväärne mõju vahu kogusele. Tavaliselt kasutatakse astmelist vahustaja/kollektori lisamist, et reguleerida tekkiva vahu mahtu. Vahu sügavus peaks jääma vahemikku 2 kuni 5 cm, kuna väga madala vahu puhul on oht pulbi ülevoolamiseks kontsentraadi nõusse. Vahel vähendatakse õhu kulu, et piirata tekkiva vahu kogust.
4. Kuna vesi sisaldab lahustunud kemikaale, mis võivad flotatsiooni mõjutada, siis peab hoiduma destilleeritud vee kasutamisest ning pigem kasutama vett, mida kasutatakse hilisemalt täismöödulises tehases. [30]

3.2 Proovide iseloomustus

GTK Mintecis Outokumpus analüüsiti maagiproovide mineraloogilist ning keemilist koostist, mineraalide vabastusastmelisust, osakeste suuruse jaotust ja jahvatatavust.

Kasutatud seadmed ja meetodid

Mineraloogiline koostis määrati ja mineraalide vabastusastmete analüüs viidi läbi MLA-seadmega FEI Quanta 600 SEM XBSE meetodil.

Keemiline koostis määrati XRF seadmega Bruker S-4.

Jahvatamiseks kasutati varrasveskit, milles terasvarraste kaaluks oli 8 kg. Jahvatamiseks lisati 1,5 kg maagi proovile 0,9L kraanivett saades pulbi tiheduseks 62,5% tahkiseid.

Sõelanalüüsil kasutati seadet W.S. Tyler RO-TAP® WX-29-t. Sõelumise kestuseks oli 30 minutit.

3.2.1 Mineraloogiline analüüs

Väärtuslikku mineraali, apatiiti, on enim Ülgase proovis 55,7%, järgneb Iru 44,2%-ga ja vähim on apatiiti Toolse maagi proovis 26,1%. Kõigis proovides on peamiseks aheraine mineraaliks kvarts, kõige rohkem on kvartsi, 71,4% ,Toolse proovis, Iru proovis on kvartsi 54,0% ja Ülgase proovis on kvartsi 40,6%. Kõiki teisi mineraale on Ülgase proovis kokku 3,77%, millest olulisim on kips, mida on 3,04 %. Märkimisväärselt on veel päevakivi (0,4%). Peale kvartsi ja apatiidi sisaldub Iru proovis teisi mineraale kokku 1,79%. Kolm suurema kontsentratsiooniga lisandit on päevakivi (0,51%), võrreldes teiste proovidega on enim püriiti (0,31%) ja götiit (0,48 %). Toolse proovis on võrreldes teistega rohkem päevakivi 1,86% ja selles proovis leidub ka rohkem püriiti (0,27%) kui Ülgase proovis. Ülgase madalat püriidisisaldust seletab kõrge kipsi sisaldus, Ülgase proov on võetud hapniku ja vee rikastest tingimustest, seega on temas sisalduv püriit oksüdeerunud kipsiks.

Proovide osakeste suuruse analüüsist kvartsi (Lisa, Joonis 9) ning apatiidi (Lisa, Joonis 8) osakestele selgub, et apatiidi osakeste p80 on oluliselt suurem kui kvartsi osakeste suurus. Iru, Ülgase ja Toolse p80 osakeste suurused on vastavalt 750 µm, 700 µm ja 550 µm, samal ajal kui kvartsi osakeste suurused on vastavalt 240 µm, 255 µm ja 180 µm

Tabel 6 Mineraloogilise analüüsi tulemused.

Mineraal	Keemiline valem	Toolse massi%	Iru massi%	Ülgase massi%
Kvarts	SiO ₂	71,4	53,97	40,55
Apatiit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,OH,Cl)	26,09	44,24	55,68
K-päevakivi	KAlSi ₃ O ₈	1,86	0,51	0,4
Kips	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0	0	3,04
Biotiit	K(Mg,Fe ²⁺) ₃ (OH) ₂ [(Al,Fe ³⁺)Si ₃ O ₁₀]	0,02	0,13	0,03
Püriit	FeS ₂	0,27	0,31	0,05
Götiit	α-FeO(OH)	0,11	0,48	0,03
Krandalliit	CaAl ₃ (PO ₄)(PO ₃ OH)(OH) ₆	0,07	0	0
Talk	KAl ₂ (AlSi ₃ O ₁₀)(F,OH) ₂	0,04	0	0
Ilmeniit	FeTiO ₃	0,01	0,03	0,04
Kaltsiit	CaCO ₃	0,01	0	0,01
Tsirkoon	ZrSiO ₄	0,01	0,03	0,03
Muskoviit	NaAlSi ₃ O ₈	0,05	0,01	0
Rutiil	TiO ₂	0,01	0,01	0
Gran_Goet_Musc		0,01	0,05	0,02
Teadmata		0,05	0,23	0,1
Kokku		100	100	100

Kui Ülgase ja Iru proovide osakeste suuruse jaotused on suhteliselt sarnased siis Toolse proovi puhul on osakeste suurus palju väiksem.

3.2.2 Mineraalide vabastusastme analüüs

Mineraalide vabastusastme analüüsist näeme, et apatiidi osakeste vabastusaste on samuti suur. (Lisa, Joonis 2, Joonis 4, Joonis 6). Enamus apatiidi osakesi on selgelt aherainete mineraalidest eraldunud. On ainult üksikuid kvartsi aglomeraate, mis sisaldavad peeneid apatiidi osakesi. Ülgase proovi puhul on tsementeerumist rohkem, näha on kokku kleepumist kipsiga. Kuna apatiit on suure vabastusastmega, siis pole tarvis pikka jahvatusaega, et lõhkuda aglomeraate. Iru ja Ülgase proovide puhul on näha ka märke apatiidi kasvamisest kvartsi terakestele (Lisa, Joonis 11, Joonis 12). See muudab nende osakeste eemaldamise raskemaks, kuna nende pinnaomadused on sarnased. Toolse proovi eristab teistest apatiidi osakeste suurem

vabastus lisanditest ning ka pikliku kujuga apatiidi osakesed. Toolse maagi puhul pole märgata ka apatiidi kasvamist kvartsiteerakestele (Lisa, Joonis 10).

3.2.3 Sõelanalüüs

Ro-tap automaatne sõelumisseade tekitab sõelte ringikujulist liikumist koos kaanele perioodilise koputamise ja liikumise tulemuste korratavusega. Liikumine on ühetaoline ja sõelumise tulemused on korratavad. Tavaliselt kasutatakse sõelasid, mille läbimõõt on 203,2mm ja avad on ruudu kujulised. Sõela avade suurust määratletakse ava külje pikkusena (mikro- või millimeetrites) või kasutatakse terminit *mesh* (sõela *mesh* on avade hulk lineaarse tolli kohta) [8].

Proov asetatakse kõige ülemisele sõelale ning proovi sõelutakse kuni 40 minuti jooksul. Peened osakesed kogunevad alumisse nõusse. Oluline on valida sobiv kogus proovi, et vältida sõelte ummistumist [8].

Sõelumisega jagati proovid kolme fraktsiooni: -1,5+0,5mm, -0,5+0,125mm ja -0,125 mm.

Ülgase ja Iru sõelanalüüsist (Tabel 7 ja Tabel 8) on näha, et fraktsioon -1,5+0,5mm on apatiidi poolest kõige rikkam, sisaldab vastavalt 29,9% ja 31,3% P₂O₅. Kuid ka kvartsi sisaldus selles fraktsioonis on siiski nii Ülgase kui ka Iru puhul kõrge, 16,2% ja 14%, seega ei saa pidada seda fraktsiooni veel kontsentraadiks.

Toolse maagi puhul on samuti suuremad fraktsioonid rikkamad apatiidi poolest. Toolse maak erineb teistest proovidest veel kõrge SiO₂ (89,8%) ja madala P₂O₅ (2,93%) poolest sisalduse kõige väiksemas -0,125mm fraktsioonis.

Tabel 7 Ülgase proovi sõelanalüüsi tulemused.

Ülgase								
Sõelatud fraktsioon	-1,5+0,5 mm		-0,5+0,125 mm		-0,125 mm		Kogu proov	
Keemiline koostis	41,8		50,3		7,9		100	
Mass %	Mass %	Saagis %	Mass %	Saagis %	Mass %	Saagis %	Mass %	Saagis %
SiO ₂	16,2	20,69	46,8	71,92	30,6	7,39	32,73	100
Fe ₂ O ₃	1,83	56,28	0,98	36,12	1,31	7,61	1,36	100
MgO	0,29	52,01	0,18	38,84	0,27	9,15	0,23	100
CaO	40,7	52,48	25,4	39,41	33,3	8,11	32,42	100
P ₂ O ₅	29,9	51,48	19,7	40,81	23,7	7,71	24,28	100

Tabel 8 Iru proovi sõelanalüüsi tulemused.

Iru								
Sõelatud fraktsioon	-1,5+0,5 mm		-0,5+0,125 mm		-0,125 mm		Kogu proov	
Keemiline koostis	39,8		51,9		8,3		100	
Mass %	Mass %	Saagis %	Mass %	Saagis %	Mass %	Saagis %	Mass %	Saagis %
SiO ₂	14	12,32	66,4	76,22	62,4	11,46	45,21	100
Fe ₂ O ₃	3,06	61,47	1,17	30,61	1,89	7,92	1,98	100
MgO	0,31	64,51	0,11	29,85	0,13	5,64	0,19	100
CaO	40,4	63,82	15,1	31,11	15,4	5,07	25,19	100
P ₂ O ₅	31,3	61,32	13	33,21	13,4	5,47	20,32	100

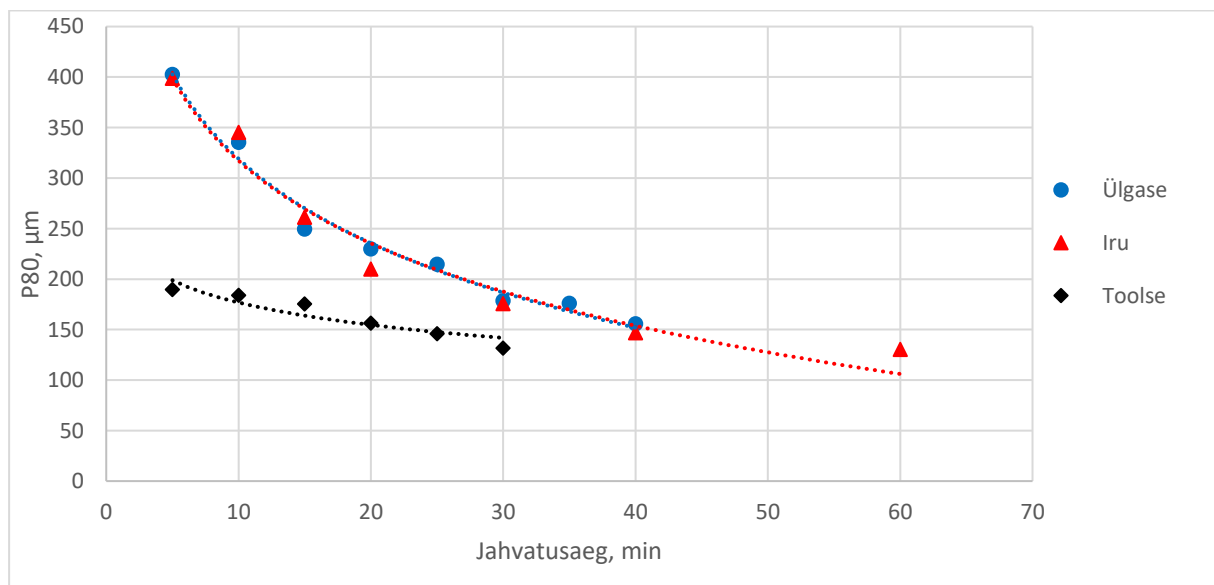
Tabel 9 Toolse proovi sõelanalüüsi tulemused.

Toolse								
Sõelatud fraktsioon	-1,5+0,5 mm		-0,5+0,125 mm		-0,125 mm		Kogu proov	
Keemiline koostis	33,7		39,1		27,2		100	
mass%	Mass%	Saagis %	Mass%	Saagis %	Mass%	Saagis %	Mass%	Saagis %
SiO ₂	44,5	21,70	75,9	42,95	89,8	35,35	69,10	100
Fe ₂ O ₃	1,16	61,09	0,43	26,58	0,29	12,33	0,64	100
MgO	0,29	62,84	0,12	30,17	0,04	7,00	0,16	100
CaO	26,4	63,17	10,9	30,26	3,4	6,57	14,08	100
P ₂ O ₅	21,8	62,70	9,14	30,50	2,93	6,80	11,72	100

3.2.4 Maakide jahvatatavus

Kuigi varrasveskeid tööstuses enam tihti ei leidu, kasutatakse enamuses laborites põhiliselt just varrasveskeid, et jahvatada mineraale. Põhiliseks nende kasutamise põhjuseks on nende loomulik suundumus eelistatult jahvatada kõige jämedamaid osakesi ja seega vältides ülejahvatamist ja ülemäärast peenete osakeste teket. Varrasveski võimaldab laborites saavutatada täpselt ja korratavalt soovivat osakeste suuruse jaotust ning seega kaasata jahvatusaeg uuritavate muutujate hulka või efektiivselt välistada osakeste suuruse jaotusest tulenevad katsevead. Varrasveskid jahvatavad kergesti maagi proovid kuni p80 (Sõela suurus, mida läbivad 80% osakekestest) 38 μm . On võimalik saada ka peenemaid jahvatusastmeid kuni 20 μm pikendades jahvatusaegu, kuid sellistel juhtudel on mõistlikum kasutada kuul- või segurveskit [31].

Maagi jahvatatavuse katseteks võeti 1,5 kg proovi, mis oli eelnevalt purustatud alla 1,5mm. Jahvatati 5-60 min varrasveskis. Kuivatatud proovidele määrati osakeste suurusjaotus. Joonisel 8 on toodud osakeste P80 suuruse sõltuvus jahvatusajast.



Joonis 8 Osakese suuruse (P80) sõltuvus jahvatusajast.

Ülgase ja Iru proovid jahvatuvad sarnaselt. Nendes proovides vähenes osakeste suurus kiiresti 200-230 μm -ni esimese 20 minuti jooksul. Pärast seda muutub osakese suurus jahvatamise mõjul vähe. Toolse maagi puhul on <190 μm osakesi 80% kogumassist juba 5 minutilise jahvatuse järel. Edasisel jahvatusel osakeste suurus palju ei muutu.

3.3 Rikastuskatse kirjeldus

3.3.1 Proovi töötlemine enne flotatsiooni

Esimese astmena teostati vajadusel kuivsoelumine. Järgmise astmena teostati jahvatamine. Jahvatamiseks kasutati 8 kg teraspulkasid. Tavapärase jahvatamise kogus oli 1500g, sellele proovi kogusele lisati 900ml kraanivett, saades lobri tiheduseks 62,5%. Jahvatamise kestust varieeriti vahemikus 3- 60 minutit.

Šlammärastuseks kasutati 4L mahuga flotatsioonirakku. Peenete osakeste ärastus toimus väljapesemis meetodil, selleks pesti mineraalide suspensiooni kraaniveega kuluga 600 ml/min 30-40 minuti jooksul, kuni pealmine veekiht selgines. Seejärel veekraan suleti ja lasti suspensioonis olevatel osakestel settida. Pärast settimist dekanteeriti veekiht ja filtreeriti saadud lobri. Ülevool koguti eraldi anumasse, millesse lisati pärast protsessi lõppu flokulanti Fennopol A3007 0,1%. Saadud peened osakesed – **šlamm**- kuivatati, kaaluti ning analüüsiti.

3.3.2 Flotatsioon

Flotatsioonkatsetes kasutati mehhaanilist flotatsiooni seadet Outotec GTK LabCell™ mahuga 1,5L. Katses kasutati 750g maagiproovi. Esimese astmena toimus proovi konditsioneerimine flotorakus. Konditsioneerimise ajal oli pulbi tiheduseks umbes 60% tahkiseid. Enne flotatsiooni konditsioneeriti maagi proovi reagentidega. Pärast konditsioneerimise lõppu lisatakse vett kuni saavutatakse flotoraku nimimahtuvus. Nimimahtuvuse puhul oli pulbi tiheduseks umbes 20%.

Flotatsiooni alustamiseks avati õhukraan. Katsetes kasutatud 1,5L raku puhul oli õhu kulu 1,5L/min. Floteerimise kestus oli 10-20 minutit. Flotatsiooni teostati kollektori lisamisega astmete kaupa. Pärast iga kollektori lisamist korjati vahtu käsitsi kasutades plastikust laba ettenähtud aja jooksul. Vahuprodukt koguti kandikutele. Ettenähtud aja möödumist suleti õhukraan, lisati uus kogus kollektorit, ning korjati uus vahukontsentraat teise kandikusse. Katse lõppes kui kõik ettenähtud kollektori kogused olid lisatud ja vastavalt kõik kontsentraadid kogutud. Kõik saadud kontsentraadid ja rikastusjäägid filtreeriti nutšfiltril, kuivatati, kaaluti ja määrati keemiline koostis XRF-iga.

3.4 Flotatsioonkatsete tulemused

Eesti fosforiidiproovide rikastamiseks kasutati kahte rikastusviisi: otsest flotatsiooni, kus väärtuslik mineraal apatiit tõuseb koos vahuga flotoraku pinnale ja tagurpidist flotatsiooni, kus vahuga eraldati kvarts.

Katsete tulemuslikkuse hindamise aluseks võetakse maailmaturul müüdava Maroko fosfaatkonsentraadi P_2O_5 sisaldus, mis on vähemalt 32,0% ning MgO sisaldus <1% ja Fe_2O_3 sisaldus väiksem kui 2-3% [32, 7].

Flotatsioonkatsete optimaalse reagentide doosi arvutusel on võetud aluseks fosfaatkivimi, mille P_2O_5 sisaldus on 32,0%, maailmaturu hind aprillis 2019. 87,4€/T. Arvutustel on võetud kontsentraadi hind P_2O_5 sisaldusest lineaarselt sõltuvaks. Reagentide hinnad: Custamine 1205 2,2 €/kg, H_3PO_4 0,75 €/kg ja Na_2CO_3 0,25 €/kg.

Eesmärgiks oli flotatsioonrikastuse optimeerimine leides sobiv kollektor ja selle doos ning maagi jahvatusaste. Lisaks selgitati pH ja depressandi mõju flotatsiooni efektiivsusele.

3.4.1 Ülgase

Ülgase maagi rikastamist uuriti 13 flotatsioonkatses, mille tingimused on toodud Tabel 10.

Tabel 10 Ülgase maagi flotatsioonkatsetes kasutatud kollektorid ja maagi jahvatusajad.

Test ID	Jahvatamine		Kasutatud reagentid	Floteeritav mineraal	Tulemused	
	Aeg, min	p80, μ m			P_2O_5 , %	P_2O_5 , Saagis%
UL-F1	40	150	A3, A1, NaOH	Apatiit	-	-
UL-F2	40	150	P. sulfonaat, Aero 845, Na_2SiO_3	Apatiit	26,28	13,34
UL-F3	40	150	Lilafloat 14, A 3030C, Petrooleum	Kvarts	31,9	55,90
UL-F4	40	150	Custamine 1205, H_3PO_4	Kvarts	30	76,38
UL-F5	15	250	Custamine 1205, H_3PO_4	Kvarts	34,5	82,91
UL-F6	15	250	Lilafloat 14, H_3PO_4	Kvarts	34,6	68,58
UL-F7	5	400	Custamine 1205, H_3PO_4	Kvarts	32	89,71
UL-F8	5	400	Custamine 1205, H_3PO_4 , Na_2CO_3	Kvarts	33,2	89,58
UL-F9	0	950	Custamine 1205, H_3PO_4	Kvarts	29,1	89,79
UL-F10	3	270	Custamine 1205, H_3PO_4 , Na_2CO_3	Kvarts	34,7	77,55
UL-F11	3	270	Custamine 1205, H_3PO_4 , Na_2CO_3	Kvarts	32,9	88,72
UL-F12	3	270	DP-OML-1210B, Na_2CO_3	Apatiit	-	-
UL-F13	3	270	Custamine 1205, Na_2CO_3	Kvarts	33,6	88,47

3.4.1.1 Apatiidi floteerimine

Otsese flotatsiooniga viidi Ülgase prooviga läbi kolm katset UL-F1, UL-F2 ja UL-F12. Katsete UL-F1 ja UL-F2 puhul jahvatati proovi 40 minuti ja ei teostatud šlammärastust. Edukaim oli neist UL-F2, kus kasutati kollektoritena petrooleum sulfonaati 300 g/T, Aero 845 300 g/T ja depressandina vesiklaasi (ZEOPOL 33, 5%) 400 g/T. Selle katse käigus koguti kolm vahuprodukti, mille P_2O_5 kontsentratsioon oli 26,28% ja saagis 13,34%. UL-F1 katses, kasutades rasvhappekollektoreid A3 ja A1, vahtu ei tekkinud, ning seetõttu polnud võimalik ka vahtu koguda. Katses UL-F12, kasutades rasvhappekollektorit DP-OML-1210B, tekkis rikkalikult vahtu, kuid sellele polnud kinnitunud fosfaadiosakesi, mistõttu katse lõpetati. Otsene flotatsioon pole Ülgase maagi puhul efektiivne, kuna kahel katsel ei õnnestunud vahtu koguda ja UL-F2 katses oli selektiivsus madal ja saagis väike.

3.4.1.2 Kvartsi floteerimine

Kvartsi floteerimise tulemused olid edukamad kasutades amiinseid kollektoreid Lilafloat 14 ja Custamine 1205 kombinatsioonis erinevate modifikaatoritega. Kõigi katsete puhul teostati ka šlammärastus st eemaldati osakesed, mis olid väiksemad kui 20 μm . Katses UL-F3 kasutati kollektoreid Lilafloat 14 ja A 3030C koos petrooleumiga. Kõigi kollektorite doos oli 300g/T. Saadi apatiidi kontsentraat P_2O_5 sisaldusega 31,9% ja saagis 55,9%. Katses UL-F6 kasutati kollektorit Lilafloat 14 700g/T ja depressandina fosforhapet 300 g/T. Saavutati väga hea kvaliteediga kontsentraat 34,6 % P_2O_5 , apatiidi saagis 68,58 %. Võrreldes katsega UL-F3 oli parem nii saagis kui ka kvaliteet, kuid kollektori Lilafloat 14 selektiivsus polnud kõige parem ning palju apatiidiosakesi kandus vahuga kaasa. UL-F3 katse keskpäraseid tulemusi selgitab pikk jahvatusaeg ja selle tulemusena eraldatud suur peenete osakeste hulk. Peenete osakestega eraldati 15,40% kogu P_2O_5 -st. Lilafloat 14 väiksem selektiivsus selgub ka katsete UL-F6 ja UL-F5 võrdlusest. Katses UL-F5 kasutati kollektorina Custamine 1205-t doosiga 600 g/T ja fosforhapet 200 g/T ja saadi kontsentraat 34,5% P_2O_5 , saagis 82,91%. Mõlema katse kontsentraadi kvaliteedi erinevus oli väike, kuid Lilafloat 14 kasutades oli saagis 14,33% väiksem ja ka kasutatud kollektorite doosid suuremad.

Tabel 11 Flotatsioonikatsed kasutades kollektorit Custamine 1205

Test ID	Jahvatamine		Reagentide doosid, g/T			Tulemus			
	Aeg, min	p80, μm	Custamine 1205	H ₃ PO ₄	Na ₂ CO ₃	P ₂ O ₅ , %	P ₂ O ₅ saagis, %	MgO, %	Fe ₂ O ₃ , %
UL-F4	40	160	600	200	-	30,0	76,38	0,45	1,62
UL-F5	15	250	700	300	-	34,5	82,91	0,46	1,81
UL-F7	5	400	600	200	-	32,0	89,71	0,30	1,67
UL-F8	5	400	600	300	800	33,2	89,58	0,39	1,72
UL-F9	0	950	1050	200	-	29,1	89,79	0,34	1,57
UL-F10	3	270	600	300	420	34,7	77,55	0,38	1,52
UL-F11	3	270	600	400	420	32,9	88,72	0,35	1,93
UL-F13	5	400	600	-	250	33,6	88,47	0,36	1,77

3.4.1.3 Jahvatuse mõju flotatsiooni efektiivsusele

Selgitamaks osakeste suuruse mõju kvartsi flotatsioonile Custamine 1205-ga, viidi läbi võrdluskatsed erinevalt jahvatatud proovidega: jahvatusaeg 40, 15, 4, 3 min ja jahvatamata prooviga. Jahvatusaja varieerimise tulemused on esitatud Tabel 12.

Katses UL-F4 oli jahvatusaeg 40 min, peenete osakeste ärastusega eemaldati kogu proovist 10,83% ja koos nendega eemaldati 15,4% P₂O₅-t. Katses UL-F5 jahvatati proovi 15 minutit ja eemaldati šlammiga 4,44% kogu proovist, kadu rikastusjääki 6,87% P₂O₅-st. Samas võimaldas pikem jahvatusaeg saada väga hea kvaliteediga kontsentradi 34,5% P₂O₅ ja suhteliselt hea saagise 82,79%. Parim tulemus saavutati 5 minutilise jahvatusajaga ja šlammiga eemaldati 2,62% proovist ning 4,14% P₂O₅-st. UL-F9 katses kasutati jahvatamata proovi ja tulemusena eraldati šlammiga ainult 1,44% kogu proovist. Võrreldes teiste katsetega kasutati aga rohkem kollektorit (1050 g/T). Suurem reagenti kulu on tingitud suurematest ja seetõttu ka raskematest osakestest, mille flotatsioon on raskem. Katse tulemususeks oli küll kõrge saagis, aga kvaliteet (29,1 %) jäi madalaks, kuna kvarts oli kokkukleepunud apatiidiga või olid kvartsi osakesed liiga suured, mis ei võimaldanud kvartsi floteerida. Need katsed näitavad, et Ülgase maagi puhul on eelistatavad lühikesed jahvatusajad (3-5 minutit), et saavutada head saagist ja piisavat kvaliteeti.

Tabel 12 Ülgase proovide jahvatusaegade mõju šlammärastusele

Kvaliteedid ja saagised eraldatud šlammis									
Katsed	Jahvatus	Kaal		SiO ₂		Fe ₂ O ₃		P ₂ O ₅	
	Aeg, min	g	%	%	Saagis%	%	Saagis%	%	Saagis%
UL-F4	40	77,85	10,83	16,60	4,01	3,12	25,37	29,2	15,40
UL-F5	15	31,55	4,44	8,34	0,83	3,27	12,86	29,6	6,87
UL-F7	5	18,75	2,60	8,31	0,48	3,71	9,00	31,3	4,13
UL-F13	5	17,62	2,46	8,31	0,46	4,12	9,13	31,3	3,86
UL-F10	3	38,80	4,83	11,90	0,94	3,02	18,30	31,2	11,28
UL-F11	3	43,2	3,10	7,97	0,54	3,54	9,02	32,2	5,19
UL F-9	0	10,40	1,44	6,01	0,19	3,92	5,31	31,7	2,32

Šlammärastuses eraldatud peenete osakeste kogus suureneb jahvatusaja piknemise mõjul. Lühikese jahvatusaja eeliseks on ka peenetes osakestes kõrgem P₂O₅ sisaldus. Mida pikem on jahvatusaeg, seda rohkem väärtuslikku mineraali apatiiti kaotatakse peente osakeste eraldamise tõttu. Apatiidi kõvadus on Mohsi skaalal 5, kuid kvartsi kõvadus 7, mis tähendab, et jahvatamise ajal purunevad apatiidi osakesed eelistatult. Pikema jahvatusaja puhul jahvatuvad ka kvartsi osakesed, vähendades sellega P₂O₅ sisaldust šlammides. Kui P₂O₅ sisaldus on suurem, siis võib šlammid lisada lõppkontsentraadile, saades tulemuseks parema protsessi efektiivsuse. Väikese P₂O₅ sisalduse puhul aga lahjendatakse lõppkontsentraati, saades tulemuseks kehva kvaliteediga kontsentraadi.

Tabel 13 Šlammide lisamise mõju kontsentraadi kvaliteedile

Test ID	Tulemused ilma šlammideta				Tulemused koos šlammidega			
	P ₂ O ₅ , %	P ₂ O ₅ saagis, %	MgO, %	Fe ₂ O ₃ , %	P ₂ O ₅ , %	P ₂ O ₅ saagis, %	MgO, %	Fe ₂ O ₃ , %
UL-F4	30,0	76,38	0,45	1,62	29,86	91,78	0,30	1,94
UL-F5	34,5	82,91	0,46	1,81	34,07	89,78	0,39	1,97
UL-F7	32,0	89,71	0,30	1,67	31,97	93,84	0,34	1,78
UL-F8	33,2	89,58	0,39	1,72	33,11	93,72	0,36	1,83
UL-F9	29,1	89,79	0,34	1,57	29,16	92,11	0,29	1,63
UL-F10	34,7	77,55	0,38	1,52	34,21	88,82	0,38	1,73
UL-F11	32,9	88,72	0,35	1,93	32,84	97,37	0,34	2,08
UL-F13	33,6	88,47	0,36	1,77	33,49	92,56	0,36	1,88

Tabel 13 on esitatud kontsentraadile šlammide juurdelisamise mõju. Kui šlamm hoida kontsentraadist lahus, siis ei vasta kontsentraadile esitatud nõuetele katsetest UL-F4 ja UL-F9 saadud kontsentraadid. Kui lisada kontsentraadile šlamm, siis paranevad kõigi kontsentraatide

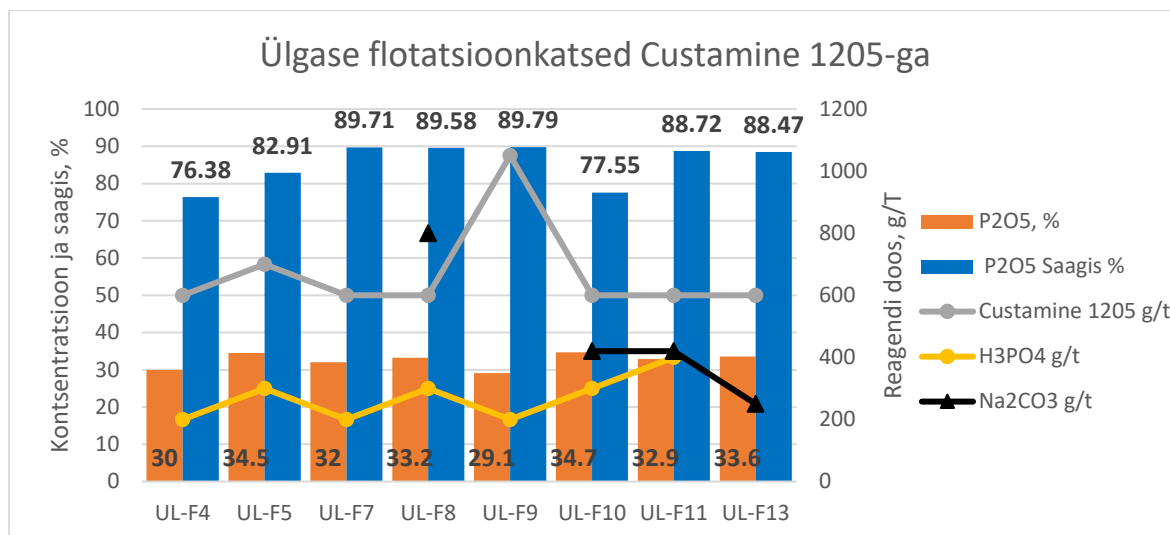
saagised, kuid UL-F7 katse puhul muutub P_2O_5 sisaldus siiski liiga madalaks. Šlammide lisamine kontsentratsioonile annab efekti nende proovide puhul, kus P_2O_5 sisaldus on kõrge. Eriti suure efekti annab katse UL-F10 puhul, kus saagis kasvab 11,3%. Samuti paraneb UL-F11 puhul saagis 8,7%, kuid selle tulemusena kasvab ka Fe_2O_3 sisaldus üle 2%, mistõttu selle proovi puhul pole šlammi lisamine soovitatav. Kokkuvõtvalt võib öelda, et šlammide lisamine aitab tõsta flotatsiooni saagist, kui saadud kontsentraat sisaldab P_2O_5 -t vähemalt 32,1% ja šlammide kogus on väike.

3.4.1.4 Sõelumise mõju flotatsiooni efektiivsusele

UL-F10 ja UL-F11 katsete jaoks sõeluti esmalt maaki ning eraldati +0,5mm ja -0,5mm fraktsioonid. Sõelumise tulemusest (Tabel 14) nähtub, et +0,5mm fraktsioon on apatiidi poolest rikkam, sisaldades 27,11% P_2O_5 , kuid see pole piisavalt puhas, et olla kontsentraat. Kumbagi fraktsiooni jahvatati varrasveskiga 3 minutit ja mõlemast eraldati šlamm. Mõlema fraktsiooni floteerimisel kasutati sama kogust reagente ning floteeriti samadel tingimustel. Fraktsiooni +0,5mm floteerimine andis väga hea kvaliteediga (34,7% P_2O_5) kontsentraadi, kuid võrreldes teiste katsetega madalama saagise, kõigest 77,6%. Fraktsiooniga -0,5mm saadi samuti rahuldava kvaliteediga kontsentraat 32,9% P_2O_5 , saagis 88,7%. Kuna sarnaselt katsele UL-F8 kasutati mõlemas katses nii fosforhapet kui ka soodat, siis eri fraktsioonide eraldi floteerimine olulist eelist ei andnud. Kui aga lisada mõlemale kontsentratsioonile nendest eemaldatud šlammid ning kombineerida UL-F10 ja UL-F11 kontsentratsioonid, saame tulemuseks segu, mille P_2O_5 sisaldus on 33,3% ja saagis 94,0%, mis on parim tulemus, mis õnnestus Ülgase maagiga saada.

Tabel 14 UL-F10 ja UL-F11 sõelumise tulemused.

Kvaliteedid ja saagised										
Fraktsioon	Kaal		SiO ₂		Fe ₂ O ₃		P ₂ O ₅		MgO	
	g	%	%	Saagis%	%	Saagis%	%	Saagis%	%	Saagis%
+0,5 mm	631,5	41,97	24,42	22,43	1,78	61,75	27,11	59,45	0,28	59,34
-0,5 mm	873,0	58,03	61,07	77,57	0,80	38,25	13,38	40,55	0,14	40,66
Kogu Proov	1504,5	100	45,69	100	1,21	100	19,14	100	0,2	100



Joonis 9 Flotatsioonkatsed Ülgase maagiga kasutades kollektorit Custamine 1205, depressanti H₃PO₄ ja Na₂CO₃.

3.4.1.5 Fosforhappe ja sooda mõju

Fosforhapet kasutatakse apatiidi depressandina karbonaatide flotatsioonis. GTK-s tehtud katsetes hinnati samuti fosforhappe mõju kvartsi flotatsiooni efektiivsusele (Joonis 9). Samuti soovitati GTK varasemate katsete tulemuste alusel hoida Custamine 1205 efektiivseks toimimiseks pH piirkonnas 6,9-7,2. pH reguleerimiseks kasutati Na₂CO₃ 10% lahust.

Ülgase katsete puhul hinnati fosforhappe ja pH reguleerimise mõju katsetes UL-F7, UL-F8 ja UL-F13. Parim saagis saavutati katses UL-F7, 89,7%, kuid ka kontsentraadi kvaliteet oli teistega võrreldes madalam. UL-F8 katses saadi saagises oluliselt kaotamata võrreldes eelneva katsega 1,2% kõrgema P₂O₅ sisaldusega maak, mis tõestab pH reguleerimise olulisust. Kuid katse UL-F13 puhul reguleeriti ainult pH-d, mille puhul saadi väga hea kvaliteediga kontsentraat ja ka suhteliselt kõrge saagis 88,5%. Võrreldes katsega UL-F8 kulutati pH reguleerimiseks vähem soodat fosforhappe neutraliseerimise arvelt, seega on tegemist optimeeritud flotatsiooniskeemiga. Nende katsete võrdlusest selgub, et fosforhappe ei omanud olulist mõju flotatsiooni efektiivsusele, olulisem oli pH reguleerimine.

3.4.1.6 Optimaalse skeemi hinnang

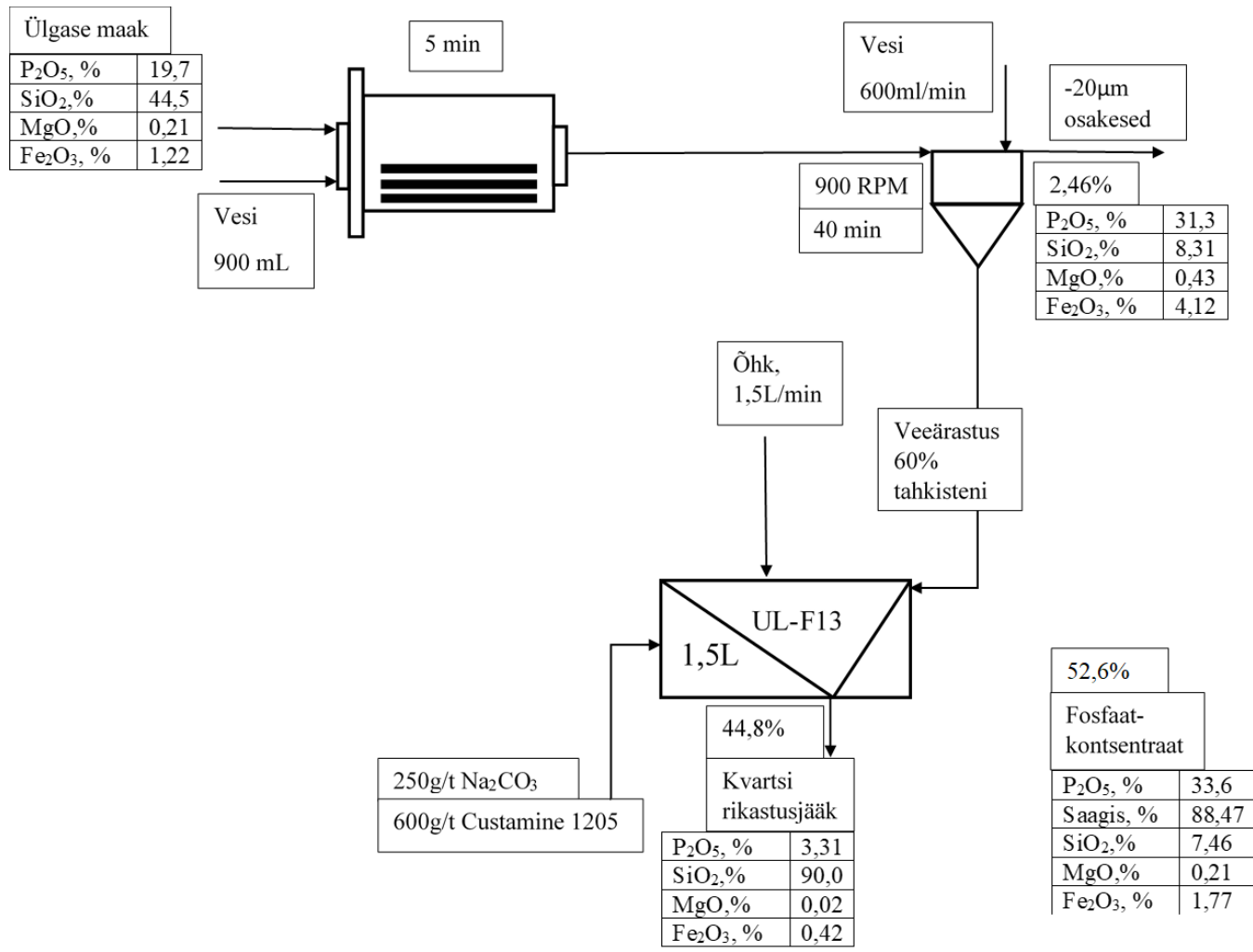
Optimaalse skeemi hindamiseks arvutati tonni maagi rikastamisel saadava tulu hind arvesse võttes tonni maagi rikastamisel saadavat kontsentraadi hulka, reagentide doosi ja kontsentraadi kvaliteeti.

Tabel 15 Ülgase maagi rikastamisel saadav tulu.

Test ID	Tulemused ilma šlammideta					Tulemused koos šlammidega				Tulu kasv, €/T
	Reag. kulu €	P ₂ O ₅ , %	P ₂ O ₅ saagis, %	Fe ₂ O ₃ , %	Tulu maagist €/T	P ₂ O ₅ , %	P ₂ O ₅ saagis, %	Fe ₂ O ₃ , %	Tulu maagist €/T	
UL-F5	1,60	34,5	82,91	1,81	41,3	34,07	89,78	1,97	44,90	3,56
UL-F7	1,38	32,0	89,71	1,67	46,6	31,97	93,84	1,78	-	-
UL-F8	1,62	33,2	89,58	1,72	46,5	33,11	93,72	1,83	48,72	2,23
UL-F10+F11	3,02	33,5	84,24	1,79	40,8	33,34	93,95	1,95	45,88	6,36
UL-F13	1,29	33,6	88,47	1,77	46,6	33,49	92,56	1,88	48,64	2,08

Ülgase maak sisaldab 55,7% apatiiti ja sõltuvalt proovist jääb P₂O₅ sisaldus vahemikku 19,1-21,2%. Sellest tulenevalt on ka saadav tulu maagi tonni kohta suurim (44,9-48,7 €/T). Suurim on saadav tulu enne šlammide lisamist UL-F7, UL-F8 ja UL-F13 katsete puhul. Nendest rikastuskeemidest saadav tulu erineb vähe jäädes vahemikku 46,5-46,6 €/T. See näitab, et suurem reagentide kulu ja sellest tulemusena saadav puhtam kontsentraat tähendab lõpuks samasugust tulu. Seega pole suurem reagentide kulu põhjendatud. Ka on näha, et katses UL-F5-s saadud puhas kontsentraat 34,5% P₂O₅ -t on madala saagisega ning tulu tonni maagi rikastamisel teistega võrreldes üle 5€ väiksem. Samuti pole eri suurusklasside eraldi rikastamine efektiivne (UL-F10 ja UL-F11 kontsentratsioonide kombineerimine), sest saadav tulu on vaid 40,8 €/T kohta.

Šlammide lisamisel suurenevad kõikide maakide rikastamisel saadavad tulud välja arvatud UL-F7 katse, mille P₂O₅ sisaldus väheneb alla 32%. Enim suureneb tulu UL-F10 ja UL-F11 kontsentratsioonide kombineerimisel saadud kontsentratsioonist, 6,36 € võrra, kuid tulu on siiski väiksem kui teiste katsete puhul. Suurima tulu saab UL-F8 rikastuskeemi puhul, mille tulu on 48,72 €/T, kuid UL-F13 puhul on saadav tulu vaid 0,08 €/T väiksem. Nende tulemused erinevad vähe, seetõttu on efektiivsem skeem, milles on reagentide kulu väiksem ehk UL-F13.



Joonis 10 UL-F10 rikastuskeem.

3.4.2 Iru maagi rikastamine

Iru maagi rikastamiseks viidi läbi 10 katset. Katsetingimused on toodud Tabel 16.

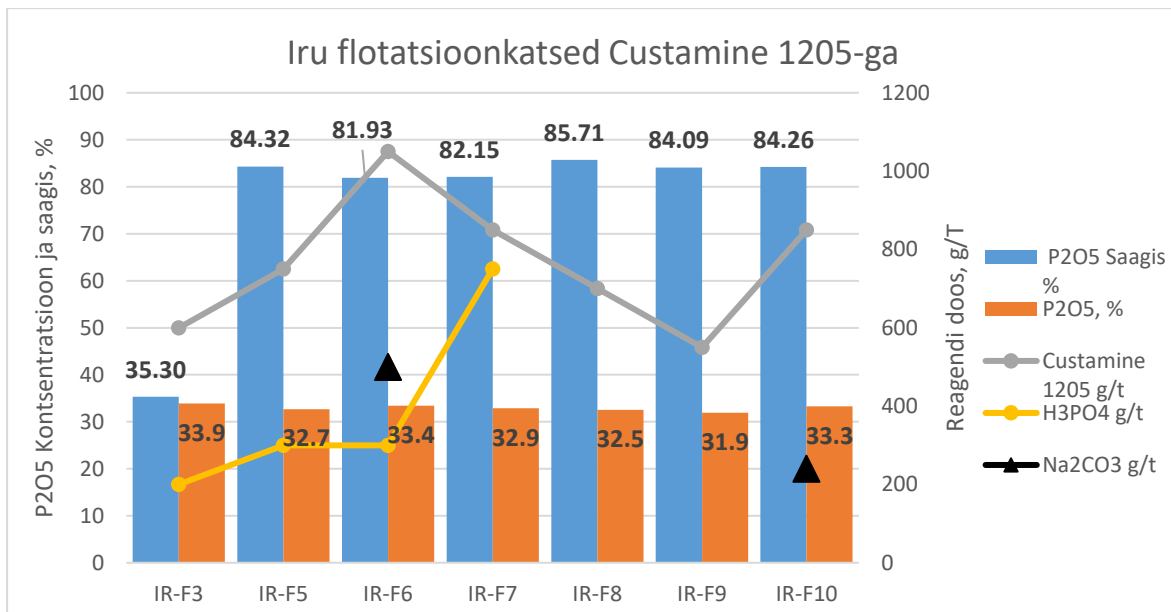
Tabel 16 Iru maagi flotatsioonkatsete tingimused.

Test ID	Jahvatamine		Kasutatud reagentid	Tulemused			
	Aeg, min	p80, µm		P ₂ O ₅ , %	P ₂ O ₅ saagis, %	MgO, %	Fe ₂ O ₃ , %
IR-F1	60	130	Lilafloat 14, A 3030C, Petrooleum	20,7	81,56	0,19	2,15
IR-F2	60	130	Aero 6494, P sulfonaat, Aero704, Na ₂ SiO ₃ *	27,1	15,07	0,26	5,56
IR-F3	40	150	Custamine 1205, H ₃ PO ₄	33,9	35,30	0,36	2,71
IR-F4	40	150	Lilafloat 14, H ₃ PO ₄	33,6	9,81	0,35	2,90
IR-F5	5	400	Custamine 1205, H ₃ PO ₄	32,7	84,32	0,32	2,77
IR-F6	5	400	Custamine 1205, H ₃ PO ₄ , Na ₂ CO ₃	33,4	81,93	0,34	2,83
IR-F7	5	400	Custamine 1205, H ₃ PO ₄	32,9	82,15	0,32	2,76
IR-F8	5	400	Custamine 1205	32,5	85,71	0,32	2,80
IR-F9	5	400	Custamine 1205	31,9	84,09	0,30	2,77
IR-F10	5	400	Custamine 1205, Na ₂ CO ₃	33,3	84,26	0,33	2,84

* Ainuke otsese flotatsiooni katse

Otsese flotatsiooniga tehti Iru maagiga ainult üks katse IR-F2. Selles katses jahvatati proovi 60 minutit, eemaldati peened osakesed. Kasutati kollektoritena reagente P. sulfonaat, Aero 6494, Aero 704 ja kvartsi depressandina vesiklaasi. Kolme kollektori lisamisega õnnestus floteerida umbes 11% mineraalidest. Samuti polnud kasutatud kollektorid kuigi efektiivsed, sest P₂O₅ kontsentratsioon jäi madalaks (27,1%).

Tagurpidine flotatsioon andis oluliselt paremaid tulemusi. Katse, milles kasutati lisaks amiinsele kollektorile Lilafloat 14 ka aktivaatorit A3030C ja petrooleumi, ei andnud soovitud tulemust. Kontsentraadi kvaliteedi (20,72% P₂O₅) kesiseks põhjuseks võib pidada Lilafloati suhteliselt väikest doosi 200 g/T ja aktivaatori mõju. Puhtaim kontsentraat, 33,6% P₂O₅, saadi kollektoriga Lilafloat 14, kasutades depressandina fosforhapet (200g/T). Selles katses oli Lilafloati doos võrreldes IR-F1-ga 3 korda suurem (600g/T), kuid viimase kollektori doosi lisamise tulemusel toimus aktiivne vahutamine ning kaasa kandus palju apatiiti- 59,1% proovis sisalduvast. See põhjustas madala P₂O₅ saagise (9,81%).



Joonis 11 Flotatsioonkatsed Iru maagiga kasutades kollektorina Custamine 1205-t, depressandina H_3PO_4 ja pH reguleerimiseks Na_2CO_3 .

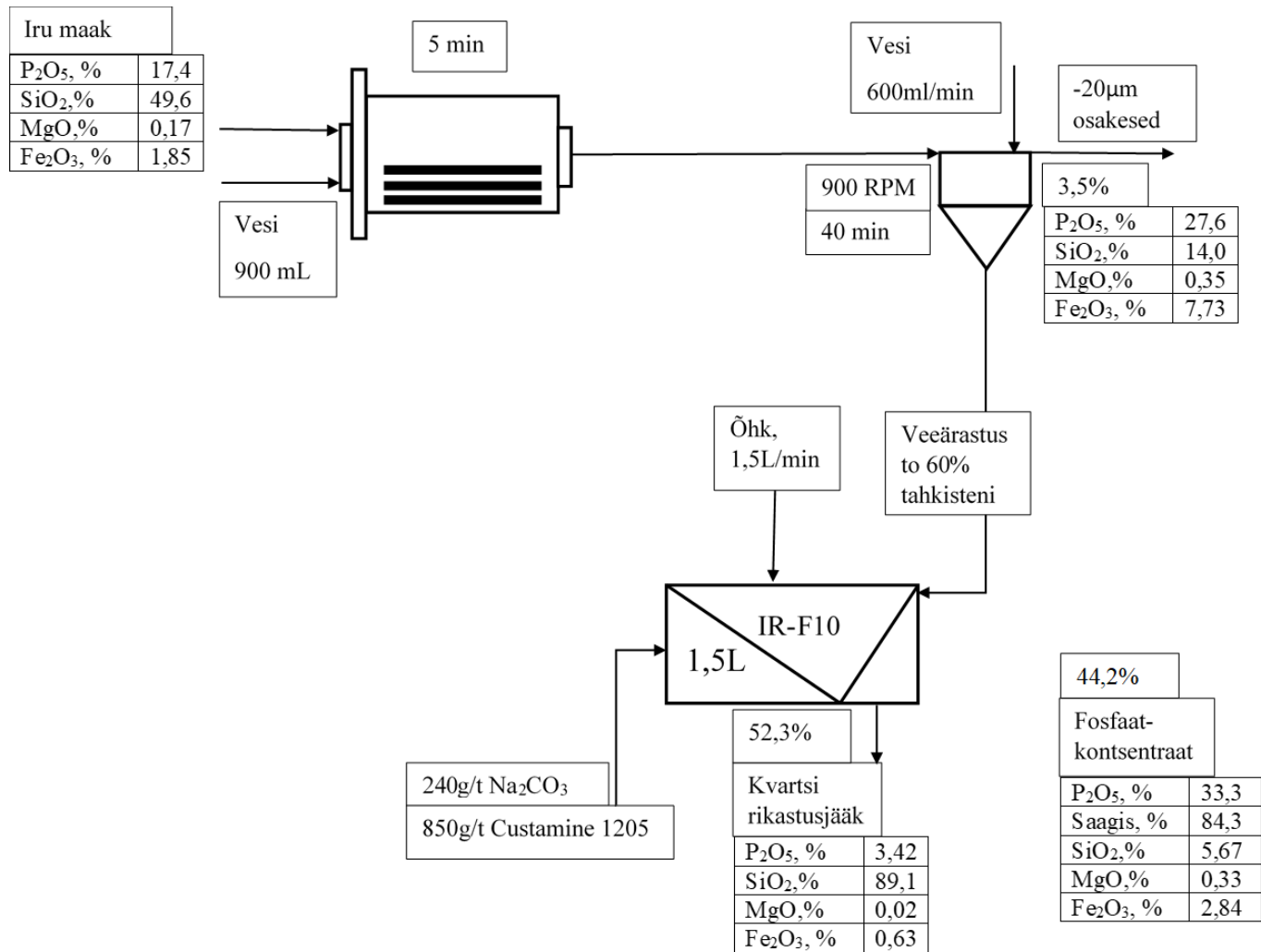
Katses IR-F3 jahvatati proovi 40 minutit ja eemaldati $-20\mu m$ osakesed. Peente osakestega kaotati suhteliselt palju fosfaati (22,77%) rikastusjääki. Samuti ei õnnestunud floteerimine kõige paremini- palju apatiidi osakestest kandus kaasa kolmanda flotatsiooni astmega. Toimus ka neljas kollektori lisamine, kuid selle tulemusena floteerusid kõik flotorakus sisalduvad mineraalid ning seetõttu loeti ka see kontsenraadi hulka. Pikem jahvatusaeg ei parandanud flotatsiooni efektiivsust Iru maagi proovi puhul.

3.4.2.1 Fosforhappe ja sooda mõju Iru maagi flotatsioonile

Järgnevad katsed (IR-F5 kuni IR-F10) viidi läbi 5 minuti pikkuse jahvatusajaga fosforhappe ja Custamine 1205 koguse optimeerimiseks. Hinnati ka pH mõju flotatsiooni efektiivsusele kuna kollektori tootja soovitas kasutada Custamine 1205-t pH piirkonnas 6,9-7,1. pH reguleerimiseks kasutati 10% Na_2CO_3 lahust.

Iru katsete võrdlusest selgub, et H_3PO_4 kasutamine (katsed IR-F7 ja IR-F5) võimaldab saada piisava kvaliteediga kontsentrati, kui H_3PO_4 koguse oluline suurendamine parandab küll veidi kontsentrati P_2O_5 sisaldust (0,2% võrra), siis sellega kaasneb ka saagise langus 2,17% võrra. Fosforhappe koguse suurendamine ei mõjuta oluliselt kvartsi floteerimise efektiivsust. Vaadates katse IR-F6 tulemusi on näha, et pH reguleerimine piirkonda 6,9-7,1 aitab parandada kontsentrati kvaliteeti 33,4%-ni. Samas võrreldes katsega IR-F7 on saagis ainult 0,22% väiksem. Nende katsete alusel saab väita, et pH modifitseerimine koos depressandiga ei anna oluliselt paremaid tulemusi.

Katsete IR-F8 ja IR-F9 erinevus seisnes nende erinevas šlammärastuses. Katse IR-F8 puhul eemaldati peeneid osakesi 30 minuti jooksul, kuid IR-F9 puhul pikendati seda aega 40 minutini. Efektivsema peenete osakeste ärastuse tulemuseks oli 300 g/T võrra väiksem kollektori kulu, kuid kontsentradi kvaliteet oli ebapiisava kvartsi eemaldamise tõttu madal. Optimaalne reagentide kulu oli katses IR-F10, kus kasutati Custamine 1205-t 850 g/T ja soodat 240 g/T. Katses saavutati nii kõrge kontsentradi kvaliteet kui ka väga hea saagis 84,26%. Fosforhappel polnud mõju flotatsiooni efektiivsusele, olulisem oli pH reguleerimine. Samuti muutis fosforhape pulpi happelisemaks ning selle tõttu suurenes ka sooda doos.



Joonis 12 IR-F10 rikastusskeem.

3.4.2.2 Iru maagi magnetseparatsiooni katse

Iru maaki iseloomustab suur Fe_2O_3 sisaldus. Iru maagis on võrreldes Toolse ja Ülgase maagiga enim rauamineraale püriiti (0,31%) ja götiiti (0,48%). Iru kontsentratsioonides on Fe_2O_3 sisaldus vahemikus 2,71-2,90%. Suurema P_2O_5 sisaldusega kaasneb ka suurem Fe_2O_3 sisaldus, näiteks IR-F4 katses saadi kontsentraat P_2O_5 sisaldusega 33,6% ning Fe_2O_3 kontsentratsiooniga 2,90%. Raua eemaldamiseks teostati üks katse SALA-HGMS magnetseparatsiooni seadmega. IR-F9 katsest saadud kontsentraati jahvatati uuesti 5 minutit ning seejärel kasutades 750 μm maatriksit eraldati magneetuvaid osakesi järjest väheneva tugevusega magnetväljas. Kasutati magnetvoo tihedusi 1,5; 1,0; 0,5 ja 0,2 Teslat. Katse tulemused on esitatud Tabel 17. Saadi neli mitte-magnet ja üks magnetprodukt. Magnetvälja mõjul ei toimunud raua selektiivset eraldamist, sest kuigi rauda on magnetproduktis rohkem (4,23% Fe_2O_3), eraldati ainult 52,4% rauast ning ka P_2O_5 kontsentratsioon on magnetproduktis kõrge 32,8%. Mitte-magnet produktides on aga Fe_2O_3 kontsentratsioon endiselt kõrge 1,78-2,72 kuigi ka P_2O_5 kontsentratsioon tõsis.

Tabel 17 Iru maagi magnetseparatsiooni tulemused

Produkt	Mass		SiO_2		Fe_2O_3		P_2O_5	
	g	Saagis%	%	Saagis%	%	Saagis%	%	Saagis%
Mitte Mag.1	34,10	12,71	22,20	38,33	2,16	9,19	29,30	11,43
Mitte Mag. 2+3	64,42	24,01	9,23	30,10	1,78	14,32	33,00	24,32
Mitte Mag. 4	70,79	26,39	3,26	11,68	2,72	24,10	33,50	27,13
Magnet 4	98,94	36,88	3,97	19,89	4,23	52,38	32,80	37,12
Kogu proov	268,25	100,00	7,36	100,00	2,98	100,00	32,59	100,00

Rauaeemalduse madala efektiivsuse põhjuseks võib pidada püriidi osakeste väikest suurus. Lisades, Joonis 13 on näha valgete püriidirikaste osade paiknemist apatiidi sees, nende osade suurus on umbes 5 μm ja nende efektiivseks separeerimiseks peaks maaki oluliselt peenemaks jahvatama, mis ei ole soovitatav.

3.4.2.3 Optimaalse skeemi hinnang

Tabel 18 Iru maagi rikastamisel saadav tulu.

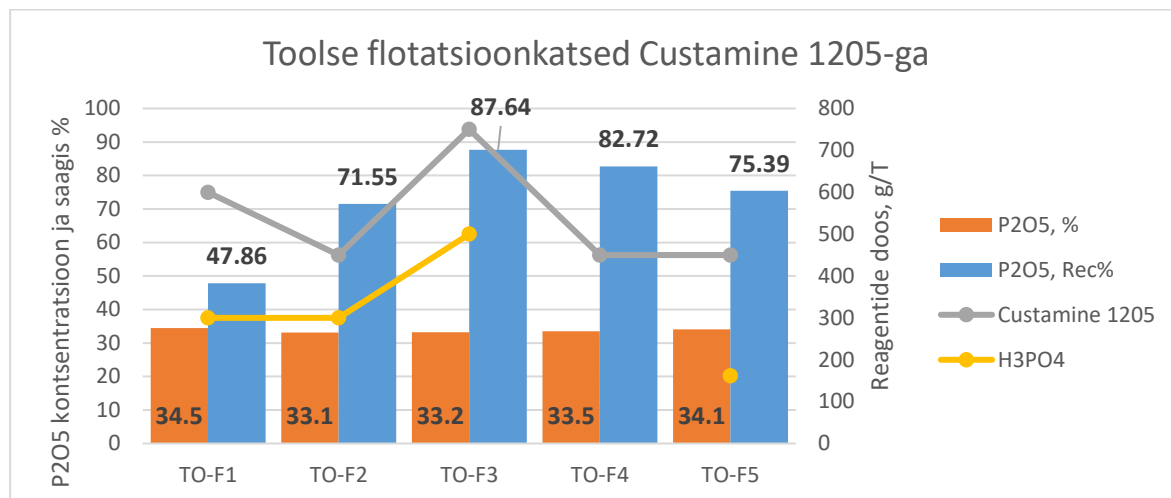
Test ID	Reag. kulu €	Tulemused ilma šlammideta				Tulemused koos šlammidega				Tulu kasv, €/T
		P ₂ O ₅ , %	P ₂ O ₅ saagis, %	Fe ₂ O ₃ , %	Tulu maagist €/T	P ₂ O ₅ , %	P ₂ O ₅ saagis, %	Fe ₂ O ₃ , %	Tulu maagist €/T	
IR-F5	1,80	32,7	84,32	2,77	37,58	32,40	89,42	3,11	41,77	2,39
IR-F6	2,48	33,4	81,93	2,83	35,06	33,04	87,11	3,19	40,21	2,67
IR-F7	2,33	32,9	82,15	2,76	35,15	32,52	87,18	3,12	39,78	2,29
IR-F10	1,83	33,3	84,26	2,84	38,06	32,88	89,77	3,20	42,51	2,61

Iru maak sisaldab 44,2% apatiiti (katsetes kasutatud proovide P₂O₅ sisaldus jäi vahemikku (16,8-19,7%), kontsentraadis P₂O₅ sisaldus keskmiselt 33%, kuid rikastamisel jäi Fe₂O₃ sisaldus kontsentraadides kõrgeks, mille tõttu võib kontsentraat olla kasutuskõlbmatu järgnevatel töötlemisprotsessides. Jättes kõrvale raua sisalduse, saadi puhtaim kontsentraat ning ka suurim tulu (38,06 €/T) katses IR-F10. Samuti võib optimaalseks pidada IR-F5 katset, milles kasutati vähem kollektorit (100 g/T) ning saadi tulu 37,58 €/T. Šlammide lisamisel väheneb P₂O₅ sisaldus kõigi kontsentraatide puhul <33% (välja arvatud IR-F6), kuid tulu kasvab 2,29-2,67 €/T. Šlammide lisamine suurendab aga ka Fe₂O₃ sisaldust üle 3%. Arvestades reagentide kulu ja P₂O₅ saagist on optimaalne katse IR-F10, kus kasutatakse rikastamiseks vaid amiinset kollektorit ja soodat.

3.4.3 Toolse maagi rikastamine

Toolse maagi rikastamisel viidi läbi 5 katset. Kasutati ainult tagurpidist kvartsi flotatsiooni kollektoriga Custamine 1205. Ilma kollektoriteta oli pulbi pH vahemikus 7,9-8,4. Sellest

tulenevalt otsustati katsetes soodat mitte kasutada ja selle asemel modifitseerida vajadusel ainult fosforhappega.



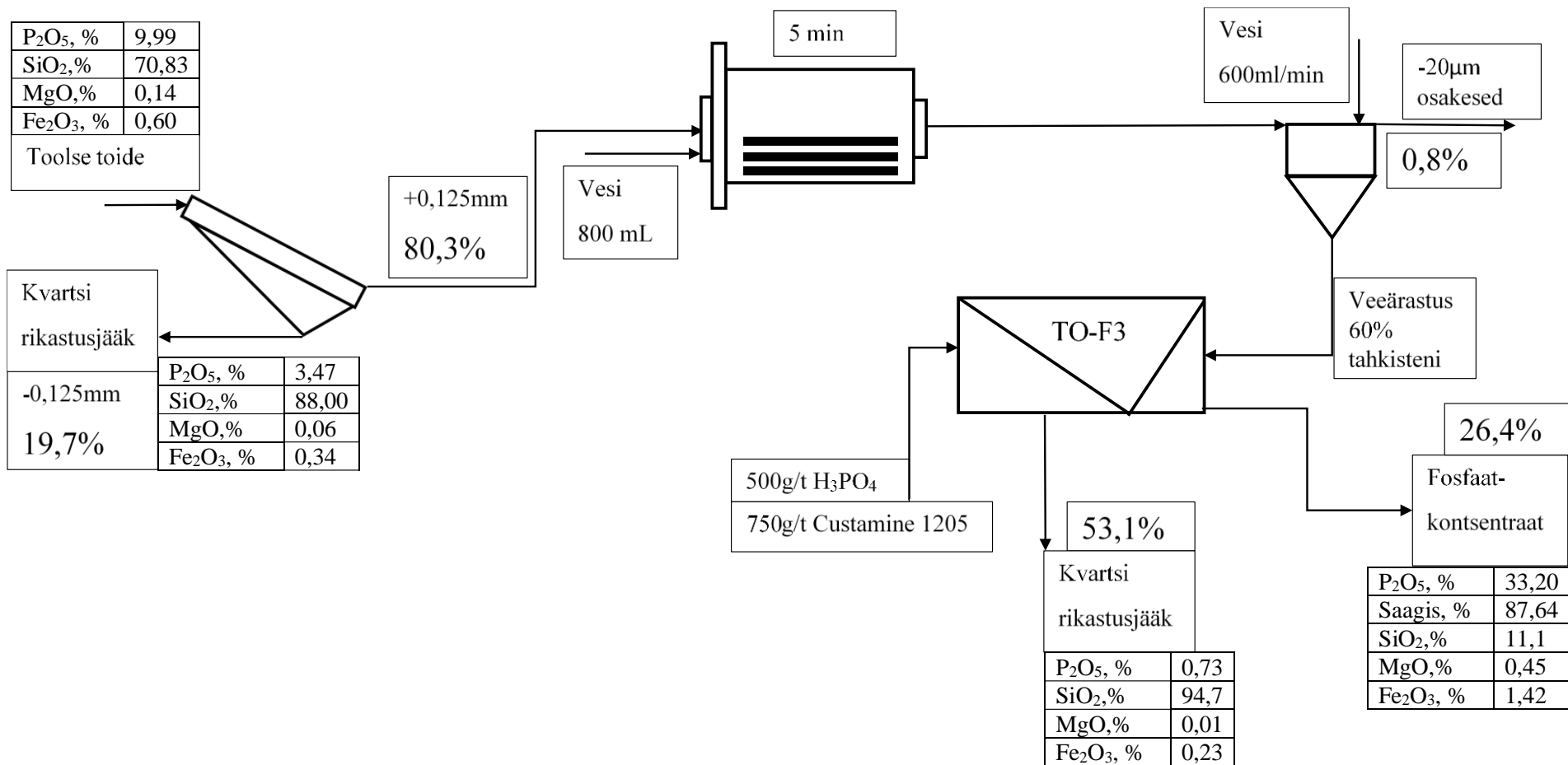
Joonis 13 Flotatsioonkatsed Toolse maagiga kasutades kollektorit Custamine 1205 ja depressanti H₃PO₄.

TO-F1 ja TO-F2 puhul testiti jahvatusaega 30 min, millega vähendati osakeste suurust kuni p80 130 µm. Šlammärastusega eraldati 7,05% kogu maagi proovist ja P₂O₅ kadu oli umbes 15%. Kollektorit lisati mõlemas katses 150g/T astmete kaupa ja vahtu koguti 4 minuti vältel. TO-F1 katse puhul teostati võrreldes TO-F2-ga üks lisa kontsentraadi kogumine ning tulemuseks saadi madala saagise (47,86%) arvelt kõrgeima kvaliteediga kontsentraat 34,5% P₂O₅. TO-F2 puhul oli kollektori doos väiksem (450g/T) ja sellega saadi P₂O₅ sisaldus 33,1%, saagis 71,55% (Joonis 13). Selline tulemus oli rahuldav ja seega otsustati järgnevat katsetes kasutada sama kollektori doosi.

TO-F3 katses otsustati sõelanalüüsi tulemustele tuginedes sõeluda välja -0,125mm fraktsioon, kuna see osa oli rikas SiO₂ poolest (88,0%). Sõelumise abil eraldati 19,68% kogu maagi proovist ja 24,45% kogu SiO₂-st. Pärast sõelumist saadi floteeritavaks mineraalide koguseks 1207g, mida jahvatati 5 minutit. Šlammärastusega eraldati vaid 0,83% kogu proovist. Flotatsioonil lisati kollektorit 5 astmes, iga doos 150g/T, mille järel korjati vahtu 3 minutit. Fosforhappe doos oli 500g/T. Saadud vahuproduktid oli võrreldes teiste maakide katsetega SiO₂ rikkad: 93,4 ja 95,1%, mis näitab kollektori väga head selektiivsust kvartsile. Toolse maagis efektiivsemat kvartsi eemaldamist seletab fakt, et Toolse maagis pole näha apatiidiga kaetud kvartsi terakesi (Lisa, Joonis 10). Kui vaadata ainult flotatsiooni efektiivsust, siis oli fosfaadi eraldamise efektiivsus äärmiselt kõrge, eraldati 94,08% P₂O₅-st. Ka üldine efektiivsus koos sõelatud osaga oli parim (87,64%) Toolse maagiga läbiviidud katsetest. Saagise suurendamiseks võiks soovitada välja sõelatud fraktsiooni apatiidi anioonset flotatsiooni.

Katsetes TO-F4 ja TO-F5 jahvatati maaki 5 minutit, millega vähendati osakeste p80 kuni 190 μ m ja pikendati šlammärastuse aega 10 min võrra, et veenduda peenete osakeste eraldumises. Nende katsete eesmärk oli hinnata fosforhappe mõju flotatsioonile. TO-F4 katse viidi läbi ilma fosforhappeta: P₂O₅ sisaldus kontsentratsioonis 33,5%, saagis 82,72%. Fosforhappega katsetes saadi puhtam kontsentraat (34,1% P₂O₅) madalama saagikuse arvelt 75,39%. See katse tõestab, et fosforhappe kasutamine pole vajalik. Samuti kulus oluliselt vähem kollektorit, mis näitab, et kollektori kogus sõltub peenete osakeste eraldamisest. Samas, kuna eemaldatava kvartsi kogus oli suur, siis põhjustas see apatiidi kaasakannet ja vähendas sellega efektiivsust.

Toolse maagiga läbiviidud katsed näitasid, et maagi sõelumine enne flotatsiooni optimeerib rikastamist. See võimaldab tõsta apatiidi saagist. Fosforhappe kasutamine võib anda küll puhtama kontsentratsiooni, kuid selle kasutamine pole põhjendatud. Puhast kontsentraati on võimalik saada ka ilma selleta.



Joonis 14 TO-F3 rikastusskeem.

3.4.3.1 Optimaalse skeemi hinnang

Tabel 19 Toolse maagi rikastamisel saadav tulu.

Test ID	Tulemused ilma šlammideta					Tulemused koos šlammidega				Tulu kasv, €/T
	Reag. kulu €	P ₂ O ₅ , %	P ₂ O ₅ saagis, %	Fe ₂ O ₃ , %	Tulu maagist €/T	P ₂ O ₅ , %	P ₂ O ₅ saagis, %	Fe ₂ O ₃ , %	Tulu maagist €/T	
TO-F1	1,42	34,5	47,86	1,40	11,19	29,76				
TO-F2	1,12	33,1	71,55	1,41	17,55	29,96				
TO-F3	2,18	33,2	87,64	1,42	21,54	32,80	89,30	1,50	21,99	0,45
TO-F4	0,92	33,5	82,72	1,36	20,83	31,50				
TO-F5	1,09	34,1	75,39	1,36	17,73	31,82				

Toolse maak on võrreldes Ülgase ja Iru maagiga oluliselt vaesem kasuliku mineraali poolest. Toolse maagi apatiidi sisaldus on vaid 26,1% ja ka P₂O₅ sisaldused jäävad vahemikku 9,21-9,99%. Madala P₂O₅ sisalduse tõttu on ka tonni maagi rikastamisest suurim saadav tulu üle ligi korra madalam (22,0 €/T) kui Iru ja Ülgase maakide puhul (38,1 ja 48,7€/T) (Tabel 19). Võrreldes katseid, mille puhul sõelumist ei teostatud, saadi parim tulu (20,83 €/T) katses TO-F4. Selles katses ei kasutatud fosforhapet ja ka šlammidega kaotati vähem apatiiti lühikese jahvatusaja tõttu. Siiski on sõelumisest saadav kasu selge - saadud tulu on võrreldes TO-F4-ga 0,71 €/T kohta suurem. Šlammide lisamine lahjendab kõiki kontsentraate, va TO-F3, mille tulemusel P₂O₅ sisaldus oleks alla 32%, mistõttu kontsentraadid pole enam müügikõlblikud. TO-F3 puhul kasvab kontsentraadist saadav tulu 0,45 € võrra tonni maagi kohta. Toolse maagi proovis sisaldub võrreldes teiste maakidega oluliselt rohkem peeneid kvartsi osakesi, mistõttu lahjeneb kontsentraat oluliselt šlammide lisamisel.

3.4.4 Stendikatsete kokkuvõte

Soome GTK Mintec uurimiskeskuses viidi läbi katseid kolmele eesti fosforiidiproovile optimaalse rikastusskeemi leidmiseks. Võrreldi omavahel otsese ja tagurpidise flotatsiooni efektiivsust, leiti optimaalne jahvatusaeg, hinnati sõelumise ning šlammärastuse mõju ja kontsentraadi rikastamisest saadavat tulu. Kõigi maakide puhul andis parimaid tulemusi kvartsi flotatsioon amiinse kollektoriga Custamine 1205. Apatiidi otsesel flotatsioonil ei saadud ühegi maagi puhul nõuetele vastavat kontsentraati. Lisaks Custamine 1205 optimaalse doosi leidmisele hinnati ka apatiidi depressandi, fosforhappe mõju ning hinnati ka pH mõju flotatsioonile.

Ülgase maagist, mille P_2O_5 sisaldus oli vahemikus 19,1-21,1% saadi kontsentrante, mille P_2O_5 sisaldused olid vahemikus 29,1-34,7%. Ülgase maagi proovi iseloomustab kõrge apatiidi sisaldus (55,7%) ja madal raud- ning magneesiumoksiidi sisaldus.

Efektiivseimaks osutus jahvatusaeg 5 minutit, millega saavutati osakeste p_{80} 400 μ m. Ülgase maagi rikastamisel on eelistatud lühikesed jahvatusajad. Pikema jahvatusaja tulemusena saadi küll kõrgema P_2O_5 sisaldusega kontsentraat, kuid apatiidi saagis oli ka lühemate jahvatusaegadega võrreldes madalam. Samuti on lühikese jahvatusaja kasutamisel šlammärastusega eraldatud peened osakesed rikkamad apatiidi poolest ning need on võimalik lõppkontsentratsioonile lisada vähendamata oluliselt kontsentratsiooni kvaliteeti ja tõstes saagist.

Optimaalne Custamine 1205 doos oli 600 g/T, mida lisati neljas astmes. Uuriti ka apatiidi depressandi fosforhappe mõju. Leiti, et depressandi kasutamine ei paranda oluliselt flotatsiooni saagist ega kontsentratsiooni kvaliteeti. Olulisem mõju flotatsiooni efektiivsusele oli pH reguleerimisel. Katsetes, milles kasutades Na_2CO_3 pH reguleerimiseks piirkonda 6,9-7,1 saavutati veidi paremaid tulemusi, kui katsetes, milles pH-d ei reguleeritud. Ülgase maagi rikastamisel saadi lisaks headele kontsentratsiooni kvaliteetidele ka kõrged saagised 82,9-89,8%.

Kuna šlammärastusega eraldatud peened osakesed olid rikkad P_2O_5 poolest, siis hinnati ka nende lisamise mõju maagi rikastamisest saadavale tulule. Kuna nende eraldatud mass oli võrreldes kontsentratsiooni massiga suhteliselt väike, siis kõrgema P_2O_5 sisaldusega kontsentratsioonide puhul nende kvaliteet oluliselt ei halvenenud ja võimaldasid rikastamisest saadavat tulu tõsta 2,08-6,36 €/T võrra. Siiski P_2O_5 poolest vaesemate kontsentratsioonide puhul võis šlammide lisamine vähendada nende P_2O_5 sisaldust alla 32%, mistõttu ei vasta kontsentratsioon enam esitatud nõuetele. Ülgase maagist potentsiaalselt saadav suurim tulu oli 48,72 €/T, millele olid lisatud ka šlammid. Kõigi maakide raua ja magneesiumi sisaldused olid nõuete piires.

Iru maagi apatiidi sisaldus on samuti kõrge 44,2%. Rikastuskatsetes kasutatud proovide P_2O_5 sisaldused olid vahemikus 16,8-19,7% ja saadud kontsentratsioonide kvaliteetidid 31,9-33,9% P_2O_5 . Teiste proovidega võrreldes sisaldub Iru proovis enim rauamineraale püriiti ja götiiti. Sarnaselt Ülgase proovile iseloomustab Iru proovi suur osakeste suurus ja mõned kvartsi ja apatiidi liitosakesed.

Sarnaselt Ülgase maagile on Iru maagi puhul eelistatud lühikesed jahvatusajad. Varrasveskiga proovi 5 minuti vältel jahvatades vähendati osakeste suurus kuni p_{80} 400 μ m. Pikemate jahvatusaegade (40 minutit) puhul olid saadud saagised äärmiselt madalad 9,8-35,3%, võrreldes 5 minutise jahvatusajaga, mille puhul kõigis katsetes oli saagis >80%.

Iru maagiga andis samuti häid tulemusi kollektor Custamine 1205, mille kasutatud doos oli katsetes vahemikus 550-1050 g/T. Parimad tulemused andsid doosid 700 g/T ja 850 g/T. Iru

maagiga tehtud katsetes uuriti põhjalikult ka fosforhappe ja pH reguleerimise mõju. Leiti, et fosforhappe kasutamisel on võimalik saada veidi kõrgema P_2O_5 sisaldusega kontsentraate, kuid fosforhappe doosi oluline suurendamine ei andnud paremaid tulemusi. Olulisem oli katsetes pH reguleerimine piirkonda 6,9-7,1. Katsetes, mille pH-d reguleeriti, saadi võrreldes reguleerimata pH-ga puhtamaid kontsentraate samas saagises kaotamata. Katsetati ka ilma modifikaatoriteta flotatsiooni, kasutades ainult Custamine 1205-t. Saadi veidi madalama kvaliteediga kontsentraat, kuid kõrgeim saagis (85,71%). Võrreldes Ülgase maagi rikastamisel saadud tulemustega, olid saadud kontsentraadid madalama saagisega 82,15-86,71%. Madala saagise põhjuseks võib tuua suurema tsementeerunud osakeste hulga ning kvartsi terakeste kattumise apatiidiga, mille tõttu nende eraldamine amiinse kollektoriga ei olnud võimalik.

Iru maagist saadavates kontsentraatides oli ka liialt kõrge Fe_2O_3 sisaldus. Iru maagi kontsentraatides oli raua sisaldus vahemikus 2,71-2,84% Fe_2O_3 . Kontsentraadis sisalduva raua eemaldamiseks viidi läbi magnetseparatsiooni katse. Raua efektiivne eemaldamine ebaõnnestus, kuna püriitne lisand oli väga peenete osakeste kujul (5 μm) ning katab hajusalt apatiidi pinda. Kõrge raua sisalduse tõttu on ebasoovitav ka šlammide lisamine kontsentraadile, kuna kontsentraat ei vastaks enam kvaliteedile esitatud nõuetele. Šlammide lisamise korral kasvaks Fe_2O_3 sisaldus kontsentraatides kuni 3,11-3,87%-ni. Ilma šlammide lisamiseta oleks suurim saadav tulu 38,8 €/T.

Toolse maagi apatiidi sisaldus oli madalaim, vaid 26,1%. Rikastati maagi proove, mis sisaldasid 9,2-10,0% P_2O_5 -t, kuni kontsentraatideni, milles sisaldus P_2O_5 -t 33,1-34,5%. Toolse maagi iseloomustab väiksem osakeste suurus võrreldes Iru ja Ülgase maagiga. Apatiidi osakeste p80 oli 450 μm ning kvartsi osakeste p80 180 μm .

Ka Toolse maagi puhul kinnitasid katsed, et pikad jahvatusajad ei paranda flotatsiooni efektiivsust. Sobivaim oli 5 minuti pikkune jahvatamine, mille puhul oli osakeste p80 190 μm . Toolse maagi rikastamisel leiti, et parim tulemus saavutatakse maagi eelrikastamisel sõelumise teel. Katses eraldati -0,125 mm fraktsioon, milles sisaldus ligi 20% kvartsist. Sõelumine parandas ka järgneva flotatsiooni efektiivsust. Kasutati kollektorina Custamine 1205-t 750g/T ja depressandina ja pH reguleerijana fosforhapet 500 g/T. Kuna Toolse maagi naturaalne pH oli aluseline 7,9-8,4, siis pH reguleerimiseks kasutati ainult fosforhapet. Saadi hea kvaliteediga kontsentraat 33,2% P_2O_5 -t ja saagis 87,6%. Šlammide lisamisel langes kvaliteet 32,3%-ni, kuid saagis kasvas 89,3%-ni. See katse oli ka optimaalseim saadava tulu poolest. Sellisel viisil rikastatava maagi tulu koos šlammidega on tonni kohta 21,99€.

Katsete puhul, milles sõelumist ei kasutatud, olid saagised madalamad 75,4 ja 82,7%. Neis katsetes võrreldi fosforhappe ja pH mõju flotatsioonile. Leiti, et fosforhappe kasutamisel

saadud kontsentraat on küll kõrgema kvaliteediga 34,1% P₂O₅-t, kuid saagis on ka madalam. Optimaalsem on fosforhapet mitte kasutada, sest siis on saadav saagis kõrgem. Toolse maagi puhul oli raua ja magneesiumi sisaldus normi piires.

Kokkuvõtteks võib öelda, et stendikatsetes rikastatud Iru ja Ülgase maakide rikastustingimused on suhteliselt sarnased nende maakide osakeste suuruse ja eraldatuse sarnasuse tõttu. Eelrikastada sõelumise teel pole neid võimalik ning jahvatusajaga 5 minutit on võimalik saavutada flotatsiooniks optimaalne osakeste suurus 400µm. Parimaks osutus katioonne kollektor Custamine 1205 600-850 g/T ning pH reguleerimine piirkonda 6,9-7,1 kasutades Na₂CO₃-e. Toolse maagi puhul on osakeste suurus väiksem ja ka apatiidi ning kvartsi osakesed teineteisest paremini eraldatud. Väiksema osakeste suuruse tõttu on Toolse maagi võimalik peene fraktsiooni sõelumise teel eelrikastada, mis parandab ka flotatsiooni efektiivsust. Toolse maagi puhul on samuti oluline pH reguleerimine piirkonda 6,9-7,1, mis Toolse aluselise pulbi pH tõttu toimus kasutades fosforhapet. Optimaalses skeemis oli Custamine 1205 doos 750 g/T ning fosforhappe doos 500 g/T.

Eesti fosforiidiproovide tonni maagi rikastamisel saadav tulu sõltus põhiliselt maagi proovi P₂O₅ sisaldusest. Suurim oli tulu Ülgase maagi proovist, mille P₂O₅ sisaldus oli 19,1-21,1% ja saadud suurim tulu 48,7 €/T. Järgneb Iru mille P₂O₅ sisaldus oli 16,8-19,7% ja saadud suurim tulu 38,8 €/T. Väikseim tulu, 22,0 €/T, saadi Toolse maagi puhul, mis sisaldas 9,2-10,0% P₂O₅-t.

3.5 Järeldused

Ränirikaste fosforiidide rikastamine nii maailmas kui ka Eestis kvartslüüva flotatsiooni teel on suhteliselt lihtne. Seda kinnitavad nii varasemad andmed Maardu rikastusvabrikust kui ka Tallinna Tehnikaülikoolis teostatud mikroflotatsiooni katsed kui ka Soomes GTK laboris läbi viidud stendikatsed. Keerulisemaks ja vähem efektiivseks on osutunud raua ja magneesiumlisandite eraldamine.

Mikroflotatsioonkatsetes uuriti kvartsi ja dolomiidi separeerimist apatiidist. Võrreldi nii otseselt ehk fosfaadi kui ka tagurpidist flotatsiooni ning leiti, et kvartsi separeerimisel apatiidist on efektiivsem tagurpidine kvartsi flotatsioon amiinse kollektoriga neutraalses keskkonnas. Tulemused näitavad, et Lilafloat 811M (20 mg/L) kasutamisel oli vahuproduktis 94,6% kvartsi ning saagis 94,6%. Parim tulemus otsese apatiidi flotatsiooniga saavutati Na-oleaadiga (1300 mg/L), kus vahuproduktis oli apatiidi kontsentratsioon vaid 77,3% ja eraldati 48,2% apatiidist.

Dolomiidi ja apatiidi separeerimiskatsetes saadi parem tulemus apatiidi floteerimisel kollektoriga Custofloat 218-ga (400 mg/L, pH=5,8): apatiidi sisaldus vahuproduktis 91,%, saagis 84,0%.

Stendikatses saadi samuti parimad tulemused kvartsi flotatsioonil amiinse kollektoriga - Custamine 1205. Optimaalseks doodiks osutus 600-850 g/T, keskkonnas pH 6,9-7,1. Iru ja Ülgase proovide puhul kasutati pH reguleerimiseks Na₂CO₃ doosiga 250 g/T ja Toolse proovi puhul fosforhapet 500 g/T. Optimaalsete rikastusskeemide kontsentratsioonide kvaliteetidid näitajad olid 32,8-33,5% P₂O₅-t ning saagised 84,3-92,6%.

Eesti fosforiidimaagi rikastamisel fosforhappel kui depressandil olulist mõju flotatsiooni efektiivsusele ei ole. Viimasest olulisem on sõltuvalt maagi koostisest reguleerida süsteemi pH-d.

Otsese flotatsiooni teel ei õnnestunud saada kontsentrante, mille P₂O₅ -e sisaldus oleks suurem kui 27,1% ning ka saagised jäid alla 30%.

Iru ja Ülgase proovide puhul leiti, et flotatsiooniks optimaalseim osakeste suurus on kui 80% kogumassist on 400 µm ning Toolse puhul 190 µm. Toolse maagi rikastamisel saavutati parimad tulemused sõeludes enne jahvatamist välja peene fraktsiooni -0,125mm.

Oluline on fraktsiooni -20µm eraldamine šlammärastusega enne flotatsiooni, mis võimaldab vähendada kollektori doosi ~10%.

Fosforirikaste šlammide kontsentratsioonide lisamise hindamine näitas, et nii on võimalik vähendada fosfori kadusid ja suurendada saagist Ülgase maagi rikastamisel, kuid see ei sobi Iru maagi korral šlammi kõrge Fe₂O₃ sisalduse tõttu. Toolse maagi puhul on šlammide kontsentratsioonide lisamise eelduseks -0,125mm fraktsiooni väljasõelumine.

Raua lisandite eemaldamine magnetseparatsiooniga ei osutunud efektiivseks, kuna püriitne lisand asub hajusalt apatiidi sees.

Võrreldes varasemate eesti fosforiidi rikastamisel saadud andmetega on 2018 aastal saadud tulemused oluliselt paremad. Maardu rikastusvabrikus saadi katioonse flotatsiooni rakendamisel kontsentratsioon P₂O₅ sisaldusega 27-28% ning saagisega 65%. Stendikatsetes saadi Iru, Ülgase ja Toolse maagi proovide rikastamisel kontsentratsioonid, mille P₂O₅ sisaldus ületas 33 %. Samuti olid saagised kõrgemad jäädes vahemikku 85-94%.

Antud töö raames saadud tulemused, võrreldes Toolse maagiga tehtud laborikatsetes 1980.-ndatel, on paremad nii saagise kui ka kontsentratsiooni kvaliteedi poolest. Rikastusskeemis kasutati katioonse-anioonse flotatsiooni asemel vaid katioonset flotatsiooni ning saadi kontsentratsioon, mille kvaliteet oli 3,3% võrra kõrgema P₂O₅ sisaldusega ning ka saagis oli ligi 10% kõrgem.

KOKKUVÕTE

Käesolevas magistritöös otsiti eesti fosforiidi rikastamiseks sobivat rikastustehnoloogiat.

Töö teoreetilises osas anti ülevaade maailmas rakendatavates ränirikaste kui ka karbonaatsete fosfaatmaakide separeerimise tehnoloogiatest ja selles valdkonnas toimunud arengutest. Samuti kirjeldati eesti fosforiidi mineraalset koostist ning Eestis 20. sajandil kasutusel olnud fosforiidi rikastusmeetodeid.

Töö eksperimentaalne osa viidi läbi kahes etapis. Esimeses etapis teostati mikroflotatsioonkatset kasutades Hallimond toru katseseadet Tallinna Tehnikaülikoolis tööstuslike flotoreagentidega ja puhaste reaktiividega. Kollektorite separatsioonivõimet hinnati mineraalide segude (1:1) apatiit + kvarts ja apatiit + dolomiit eraldamise katsetes. Parimaks apatiidi kollektoriks osutus rasvhappeline kollektor Na-oleaat (1300 mg/L), millega apatiidi saagis oli 48,2%. Tunduvalt efektiivsemaks osutus segu apatiit + kvarts separatsioon kvartsi flotatsioonil amiinse kollektoriga Lilafloat 811M (20 mg/L), kus segust eraldati 96,4% kvartsist. Dolomiidi ja frankoliidi segu separeerimisel andis paremaid tulemusi frankoliidi flotatsioon rasvhappelise kollektoriga Custofloat 218 (400 mg/L happelises keskkonnas pH=5,8), mille vahuproduktis oli frankoliidi sisaldus 91,3% ja saagis vastvalt 84,0%.

Teise etapina teostati stendikatset kolme eesti fosforiidimaagi Iru, Ülgase ja Toolse prooviga Soomes GTK Mintec uurimiskeskuses eesmärgiks leida sobivad rikastusskeemid.

Peamine lisandmineraal oli kõigis proovides kvarts. P₂O₅ sisaldus varieerus Ülgase maagis 19,1-21,1%, Iru maagis 16,8-19,7% ja Toolse maagis 9,2-10,0%. Ka erinesid proovid üksteisest osakeste suuruse ja mineraalide vabastusastmete poolest. Iru maak sisaldab enim rauamineraale püriiti ja götiiti. Iru ja Ülgase maakide puhul esineb kvartsi ning apatiidi terakeste kokkukasvamist. Toolse maagi osakesed olid märgatavalt väiksemad kui Iru ja Ülgase maagi osakesed.

Flotatsioonkatsetes võrreldi omavahel otsese ja tagurpidise flotatsiooni efektiivsust. Leiti, et tagurpidine ehk kvartsi flotatsioon on oluliselt efektiivsem., Kui otsese flotatsiooni puhul parim saadud kontsentraat sisaldas vaid 27,1% P₂O₅, siis tagurpidisel flotatsioonil katioonse kollektoriga Custamine 1205 tõusis P₂O₅ sisaldus 32,5-33,5%-ni.

Flotatsiooni tingimuste optimeerimine näitas, et sobivaim maagi osakeste suurus, mida on kogumassis vähemalt 80% on 400µm.

Uuritud toormete puhul on oluline šlammärastus, mis võimaldab kasutada väiksemat kollektori doosi (600-750 g/T). Toolse puhul võimaldab enne jahvatamist -0,125mm fraktsiooni välja sõelumine parandada flotatsiooni saagist.

Kõigi maagi proovide puhul osutus optimaalseks kasutada kollektorit Custamine 1205 doosiga 600-850 g/T. Parimad tulemused tagurpidisel flotatsioonil saavutati reguleerides pH piirkonda 6,9-7,1. Iru ja Ülgase proovide puhul kasutati pH reguleerimiseks Na_2CO_3 doosiga 240-250 g/T ja Toolse proovi puhul fosforhapet 500 g/T. Optimaalsetes rikastusskeemides saadi kontsentratsioonid P_2O_5 sisaldusega 32,8-33,5 ja saagised 84,3-92,6%. Leiti ka, et eesti fosforiidimaagi rikastamise puhul pole fosforhappel olulist mõju flotatsiooni efektiivsusele, olulisem oli hoida pulbi pH piirkonnas 6,9-7,1 kasutades süsteemi reguleerimiseks kas Na_2CO_3 või H_3PO_4 lahuseid.

P_2O_5 saagikuse tõstmiseks kaaluti fosforirikaste šlammide lisamist kontsentratsioonile, mis vähendaks kadusid. Kuna Iru kontsentratsioonis oli Fe_2O_3 sisaldus niigi lubatu lähedal (2,84%), siis šlammi kontsentratsioonile lisamine on ebaefektiivne, kuna see oleks tõstnud raua kontsentratsiooni veelgi. Raua eemaldamine kasutades magnetseparatsiooni polnud kasumlik, kuna püriitne lisand asub hajusalt apatiidi sees.

Töös püstitatud eesmärgid saavutati ning Iru, Toolse ja Ülgase fosforiidiproovile töötati välja optimaalne rikastusskeem. Kuna tegemist ei olnud esinduslike kaevandusproovidega, pole need tulemused otseselt ülekantavad tegelikele rikastustingimustele.

SUMMARY

This master's thesis investigates the beneficiation technologies suitable for Estonian phosphorite. Introductory part gives an overview of beneficiation technologies used for treating siliceous and carbonaceous phosphate ores and the developments in this area. It also gives a brief overview of the mineral composition of Estonian phosphorite and of the technologies used for processing Estonian phosphorites in the 20th century.

The experimental work was performed in two stages. In the first part microflotation tests were performed using Hallimond tube in Tallinn University of Technology with industrial flotation reagents and pure reagents. The separation ability of collectors was evaluated with mineral mixtures (1:1) composed of apatite+quartz and apatite+dolomite. The best apatite collector was found to be fatty acid collector sodium oleate (1300 mg/L), with apatite yield of 48,2%. Far more efficient for the mixture of apatite + quartz was the quartz flotation with amine collector Lilafloat 811M (20mg/L) that gave the quartz yield of 96,4%. The separation of dolomite and francolite was found to be more efficient by flotation of francolite with fatty acid collector Custofloat 218 (400 mg/L, in acidic environment pH=5,8), which foam product contained 91,3% of apatite with a yield of 84,0%.

In the second stage bench scale tests were performed with three Estonian phosphorite ores Iru, Ülgase and Toolse samples in Finland at GTK Mintec. The main gangue mineral in all of the samples was quartz and the P₂O₅ content in Ülgase sample was 19,1-21,1%, Iru sample 16,8-19,7% and Toolse sample 9,2-10,0%. The samples were also different in terms of particle size and liberation of particles. Iru ore contained higher levels of iron bearing minerals goethite and pyrite. Iru and Ülgase ore had some intergrowth of apatite and quartz particles. The particle size of Toolse was considerably smaller than the particle size of Iru and Ülgase.

In the flotation experiments the efficiency of direct and reverse flotation was compared. It was found that the reverse flotation of quartz is considerably more efficient than the direct flotation. In the direct flotation experiments the highest content of P₂O₅ obtained was only 27,1%, but using the reverse flotation with collector Custamine 1205 the P₂O₅ content was in the range of 32,5-33,5%.

The optimization of the flotation conditions showed that the optimal particle size was p80 400µm. The desliming step was also found to be important as that allowed to use a smaller collector dose (600-750g/T). For the Toolse ore it was found that sieving out -0,125mm fraction improved the flotation yield.

For all of the ore samples it was found that it is optimal to use the collector Custamine 1205 with dose 600-850 g/T. The best results were obtained when the pH was in range of 6,9-7,1. For Iru and Ülgase samples the pH was modified with Na_2CO_3 dosed 240-250 g/T and for Toolse sample H_3PO_4 was used with average dose of 500g/T. The maximum content of P_2O_5 and yield were respectively 32,8-33,5% and 84,3-92,6%. The addition of phosphoric acid did not have a strong effect on the flotation efficiency, it was more important to regulate pH to 6,9-7,1.

To increase the yield of P_2O_5 the addition of slimes rich in apatite were considered. However the Iru concentrate already contained high amount of Fe_2O_3 (2,84%) and because of this the slimes were not added to the final concentrate, as that would have raised the content of Fe_2O_3 over the acceptable level. The magnetic separation of iron was not efficient as the pyrite contamination was found to be highly disseminated and intergrown with apatite.

The objectives of the current work were achieved. The results provide an optimized flowsheet for Iru, Toolse and Ülgase phosphorite samples. However these samples were not representative of actual mine samples so application of the results to real flotation conditions is not recommended.

4 KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] A.-Z. M. Abouzeid, „Physical and thermal treatment of phosphate ores- An overview,“ *International Journal of Mineral Processing*, nr 85, pp. 59-84, 2007.
- [2] [Võrgumaterjal]. Available:
http://www.phosphorusplatform.eu/images/download/HCSS_17_12_12_Phosphate.pdf.
- [3] A. J. Noholt, R. P. Sheldon ja D. F. Davidson, *Phosphate deposits of the world Volume 2*, Cambridge University Press, 2005.
- [4] [Võrgumaterjal]. Available:
[http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/IDAN/2016/595354/IPOL_IDA\(2016\)595354_EN.pdf](http://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/IDAN/2016/595354/IPOL_IDA(2016)595354_EN.pdf).
- [5] C. Schaschke, *Dictionary of Chemical Engineering*, Oxford University Press, 2014.
- [6] B. A. Wills ja J. A. Finch, *Wills' Mineral Processing Technology - An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery (8th Edition)*, Elsevier, 2016.
- [7] S. Komar Kawatra ja J. T. Carlson, *Beneficiation of Phosphate Ore*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2014.
- [8] M. C. Fuerstenau ja K. N. Han, *Principles of Mineral Processing*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2003.
- [9] M. C. Fuerstenau, G. Jameson ja Y. Roe-Hoan, *Froth flotation: A Century of Innovation*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2007.
- [10] L. Xing, R. Yaoyang, L. Chengxiu ja C. Renju, „Effect and mechanism of phosphoric acid in the apatite/dolomite,“ *International Journal of Mineral Processing*, nr 167, pp. 92-102, 2017.
- [11] Q. Cao, J. Cheng, W. Shuming, L. Chengxiu, B. Shaojun ja L. Dan, „A mixed collector system for phosphate flotation,“ *Minerals Engineering*, nr 78, pp. 114-121, 2015.
- [12] L. Xing, L. Chengxiu, L. Huihua, C. Renju ja L. Feiyan, „Selective reverse flotation of apatite from dolomite in collophanite ore using saponified gutter oil fatty acid as collector,“ *International Journal of Mineral Processing*, nr 165, pp. 20-27, 2017.
- [13] H. Zhiqiang, C. Chen, L. Zuwen, Z. Huiqiang, F. Bo, Z. Hong, L. Wuhui, G. Zhiqun, H. Guichun ja F. Weng, „Utilization of a new Gemini surfactant as the collector for the reverse,“ *Journal of Cleaner Production*, nr 221, pp. 108-112, 2019.
- [14] L. An, F. Min-qiang, L. Zhi-hong ja F. Jin-chuan, „Non-polar oil assisted DDA flotation of quartz II: Effect of different,“ *International Journal of Mineral Processing*, nr 168, pp. 25-34, 2017.
- [15] A. Raukas ja A. Teedumäe, *Geology and mineral resources of Estonia*, Tallinn: Estonian Academy Publishers, 1997.
- [16] H. Viiding, *Eesti mineraalid ja kivimid*, Tallinn: Valgus, 1984.
- [17] A. I. G.N. Baturin, „Comparative Geochemistry of Shell Phosphorites and Dictyonema Shales of the Baltic,“ *Geochemistry International*, kd. 51, nr 1, pp. 23-32.
- [18] A. E. Tatarskii, M. A. Podvigin, N. K. Shuvalova, V. G. Suhanova ja A. F. Gubanov, „Uue tehnoloogia juurutamine Maardu leiukoha fosforiidi rikastamisel,“ *Obogacheniye rud*, nr 1, pp. 12-13, 1982.

- [19 O. G. Kirret ja R. P. Koh, „Maardu leiukoha oobolus fosforiidi flotatsioonist anioonse kollektoriga põlevkivi baasil,“ *Slantsevaja i himicheskaja promyshlennost*, nr 1-2, pp. 35-44, 1954.
- [20 J. Kuusk, „Flotatsioonkatsed eesti fosforiidiga,“ *TÜ*, nr 35, pp. 71-79, 1929.
- [21 R. P. Koh, Põlevkivi poolkoksistamise produktide kasutamine eesti fosforiidi flotatsioonil, Tallinn: Autoreferaat, 1954.
- [22 N. F. Mechceryakov, V. N. Shohin, V. Y. Tsutulkovskii, A. E. Tatarskii ja M. A. Podvigin, „Keevakihi flotatsioon aparaadi juurutamise tulemused Maardu keemiakombinaadis,“ *Gornyi zurnal*, kd. 1, pp. 57-58, 1983.
- [23 V. G. Suhanova, A. E. Tatarskii, N. K. Shuvalova, N. V. Shalavin ja E. V. Propopenko, „Lahuse ionkoostise mõju amiinsete kollektorite (ANP-2) sidumisvõimele,“ *Obogachcenie rud*, pp. 12-13, 1989.
- [24 L. A. Jurkova, I. S. Selivanova ja A. I. Smirnov, „Toolse leiukoha fosforiidide flotatsioon,“ *Himicheskaja Promyshlennost*, kd. 11, nr 29-31, 1970.
- [25 V. J. Tsutulkovskii, L. A. Jurkova, A. I. Nalivkina ja A. I. Smirnov, „Toolse leiukoha peamiste maagitiüpide rikastamine,“ *Himicheskaja promyshlennost*, nr 9, pp. 43-44, 1972.
- [26 L. Zhang, „Enhanced phosphate flotation using novel depressants,“ *Theses and Dissertations-Mining Engineering*, 2013.
- [27 S. C. H. Sis, „Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review,“ *Minerals Engineering*, 2003.
- [28 H. Yosep, H. Seongsoo, K. Byeongwoo, Y. Jiwon, C. Junhyun, K. Kwanho, Y. Kwang-Suk ja K. Hyunjung, „Flotation separation of quartz from apatite and surface forces in bubble–particle interactions: Role of pH and cationic amine collector contents,“ *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, nr 70, pp. 107-115, 2019.
- [29 P. Zhang, L. L. Filho, K. Swager ja H. El-Shall, Beneficiation of Phosphates - Technology Advance and Adoption., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), 2010.
- [30 B. A. Wills ja T. Napier-Munn, Wills’ Mineral Processing Technology- An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery (7th Edition), Elsevier, 2006.
- [31 R. C. Dunne, K. S. Kawatra ja C. A. Young, SME Mineral Processing & Extractive Metallurgy Handbook, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), 2019.
- [32 „Index Mundi,“ [Võrgumaterjal]. Available:
] <https://www.indexmundi.com/commodities/?commodity=rock-phosphate>.
- [33 L. An, F. Min-qiang, L. Zhi-hong ja F. Jin-chuan, „Non-polar oil assisted DDA flotation of quartz II: Effect of different,“ *International Journal of Mineral Processing*, nr 168, pp. 25-34, 2017.
- [34 V. Tsutulkovskii, L. Jurkova ja V. Koren’kova, „ENSV Rakvere rajooni ferroidsete fosforiidide rikastamine flotatsiooniga,“ *ENSV TA Toimetised*, kd. 2, nr 30, pp. 106-110, 1981.
- [35 S. M. Bulatovic , Handbook of Flotation Reagents - Chemistry, Theory and Practice, Volume 1 - Flotation of Sulfide Ores, Elsevier, 2007.

LISAD

Tabel 1 Olulisemate elementide kontsentratsioon Eesti fosforiidis [17]

Komponent	Fosfaati sisaldavad kihidid			Kruusafraktsioon, Maardu		Brahhiopoodide kojad leiukohtadest							Fosfaat-mineraal
						Maardu		Aseri	Hundikuristik	Voka	Muuksi	Average	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
P ₂ O ₅	12,70	12,30	9,07	25,1	28,3	35,75	35,57	35,39	35,19*	33,65	33,67	33,97	35,74
CaO	18,12	13,22	13,27	93,1	37,6	50,21	46,34	51,51	46,16	48,74	49,00	47,38	50,36
MgO	0,76	1,00	0,36	0,37	0,85	0,30	0,45	0,32	0,46	0,47	0,51	0,46	0,45
F	1,01	0,96	0,37	-	-	2,90	2,56	2,95	2,02	3,28	3,04	2,64	3,19
SiO ₂	55,3	62,0	-	9,5	7,5	-	2,0	0,50	4,46	0,74	2,51	2,49	-
Al ₂ O ₃	2,32	1,57	0,76	0,23	0,63	0,36	0,25	0,19	0,62	0,26	0,31	0,26	0,35
Na ₂ O	1,02*	-	-	0,5	0,53	-	0,52	-	0,59	0,53	0,62	0,61	0,36*
K ₂ O	-	-	-	0,1	0,05	-	0,03	-	0,04	0,03	0,04	0,04	-
Fe ₂ O ₃	2,52	1,47	1,04	4,2	2,9	2,95	2,75	2,71	1,35	2,02	3,83	1,67	1,37
FeS ₂	2,08	0,95	-	-	-	2,65	3,45	-	2,63	4,23	0,38	4,06	2,57
SO ₃	0,53	0,30	0,22	3,2*	2,7*	1,46	1,22	-	0,77	0,94	0,62	0,99	0,83
MnO	0,05	0,05	-	0,14	0,12	-	0,12	0,28	0,14	0,26	0,11	0,18	-
CO ₂	1,74	1,30	1,52	-	-	2,22	3,27	4,70	3,56	3,68	3,56	3,39	3,24
C _{org}	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O	-	64,00	70,47	-	-	0,67	-	-	-	-	-	-	0,58
LOI	0,55	-	-	-	-	2,93	1,61	-	1,89	1,53	1,89	-	2,03
S I	98,93	99,17	97,47	-	-	100,63	99,23	98,55	99,82	100,33	99,82	-	98,81
O=F	0,43	0,40	0,32	-	-	1,22	1,08	1,24	0,85	1,36	0,85	-	-
S II	98,50	98,77	97,15	-	-	99,67	98,15	97,31	98,97	98,97	98,97	-	-

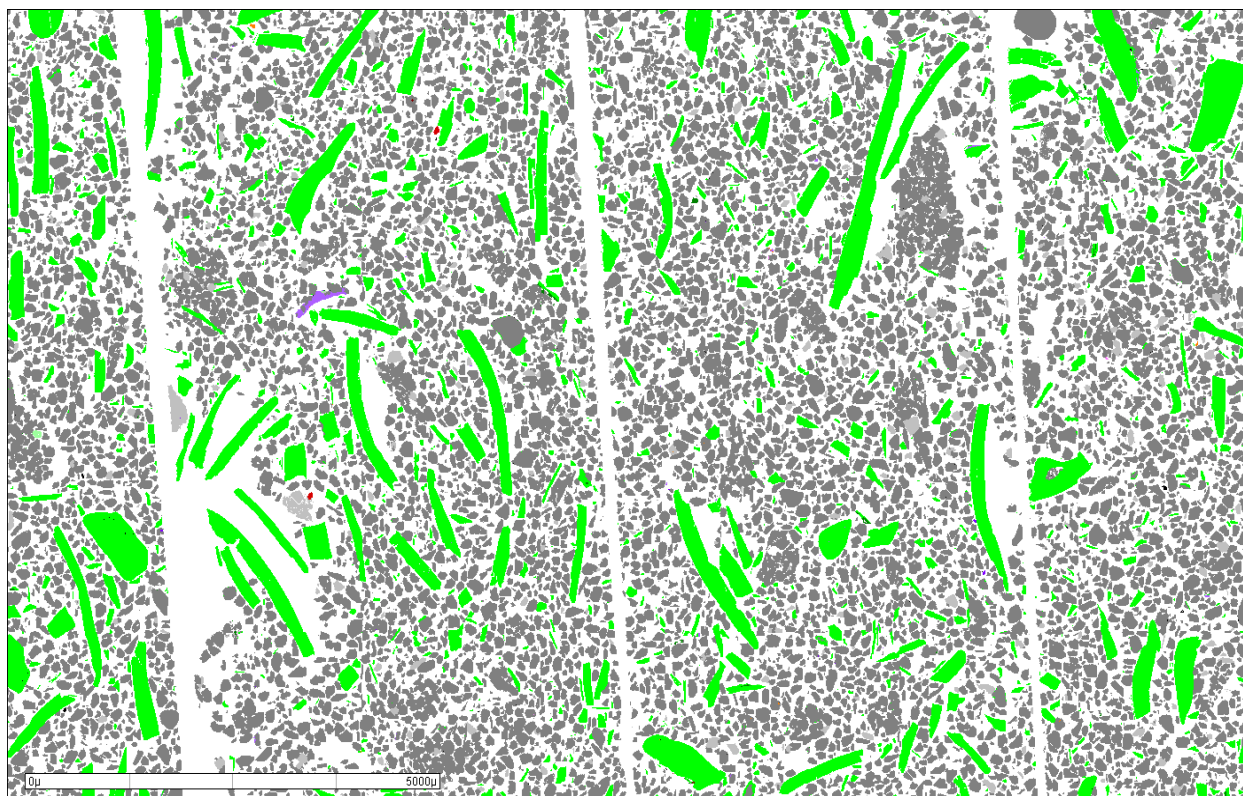
1. * Na₂O + K₂O; **

Tabel 2 Fosforiidimaakide ja kontsentraatide keskmine keemiline ja mineraalne koostis(%) [3]

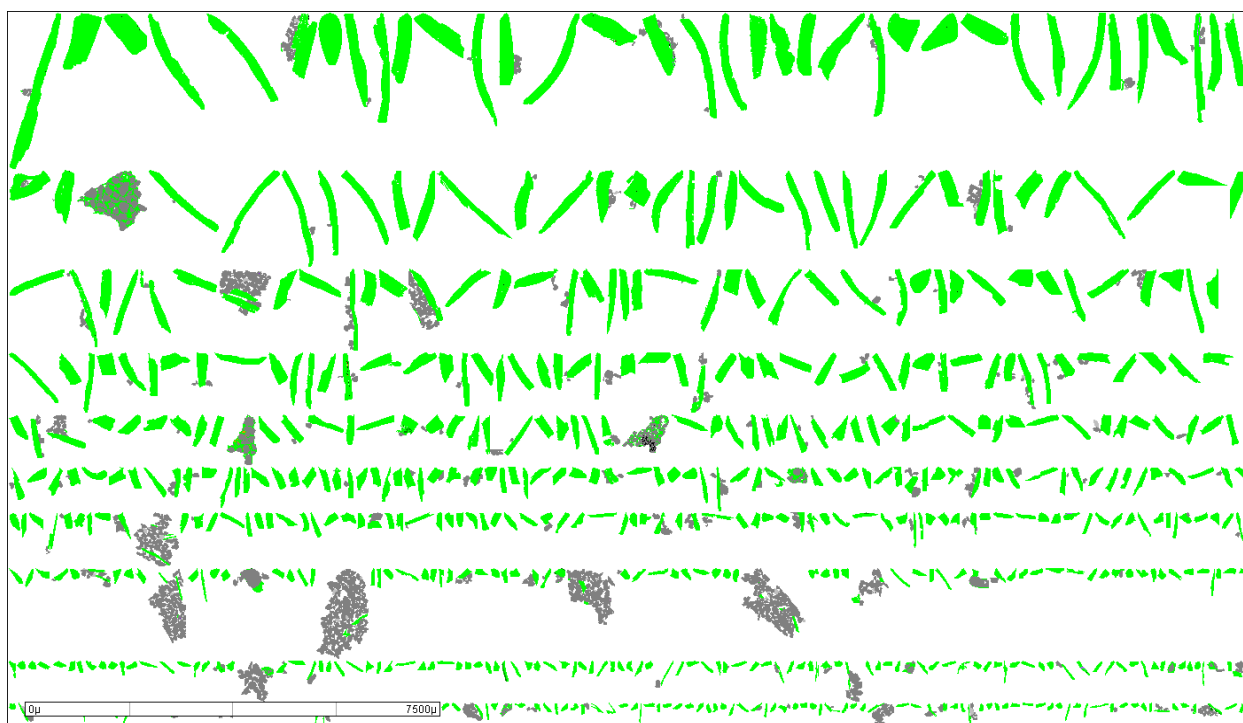
	Maardu	Toolse	Kingissepa	
<i>Keemiline koostis</i>			(maak)	(kontsentraat)
P ₂ O ₅	12,64	10,5	6,1	36,8
MgO	0,5	0,4	1,1	0,40
Fe ₂ O ₃	1,5	1,5	0,9	1,45
Al ₂ O ₃	64,0	0,6	0,6	0,38
SiO ₂	1,3	71,5	79,4	2,04
CO ₂	17,2	1,9	1,5	3,34
CaO	0,9	13,7	9,8	49,84
F	0,9	0,8	0,5	3,55
SO ₃	-	0,7	-	0,5
FeS ₂	-	1,2	-	1,7
Na ₂ O	-	0,3	0,15	0,28
K ₂ O	-	0,2	0,11	
H ₂ O	1,5	1,8	-	-
Kokku	101,14	105,1	100,16	100,28

<i>Mineraalne koostis,%</i>	Maardu	Toolse	Kingissepa
Apatiit:	29,3	24,8	20,4
karpides	28,3	22,4	16,5
Kvartsi terakestel	1,0	2,4	3,9
karbonaadid	1,5	1,7	3,6
püriit	1,3	1,6	-
hüdrogötiit	0,6	0,5	Trace
glaukoniit	0,3	0,4	0,3
savimineraalid	1,7	3,2	0,4
kvarts	64,5	67,8	74,5
Kokku	99,2	100	99,2

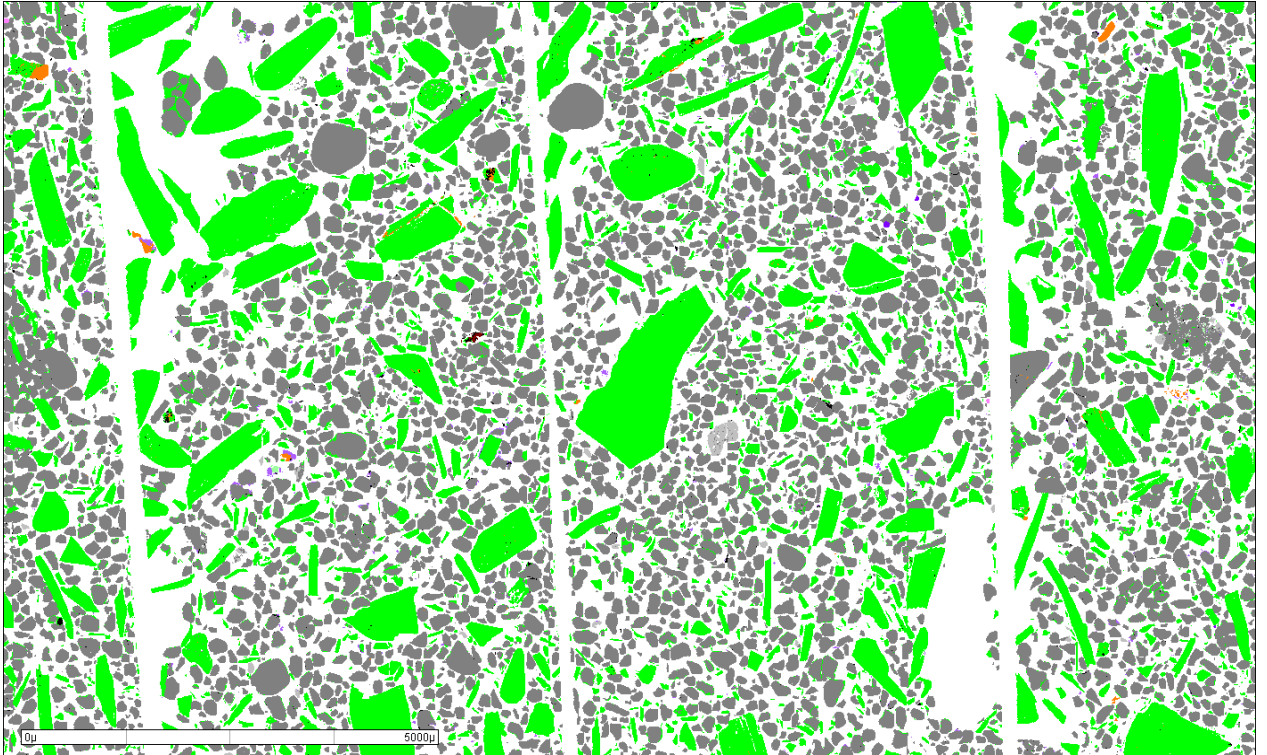
GRAAFILINE OSA



Joonis 1 MLA analüüsi pilt Toolse proov



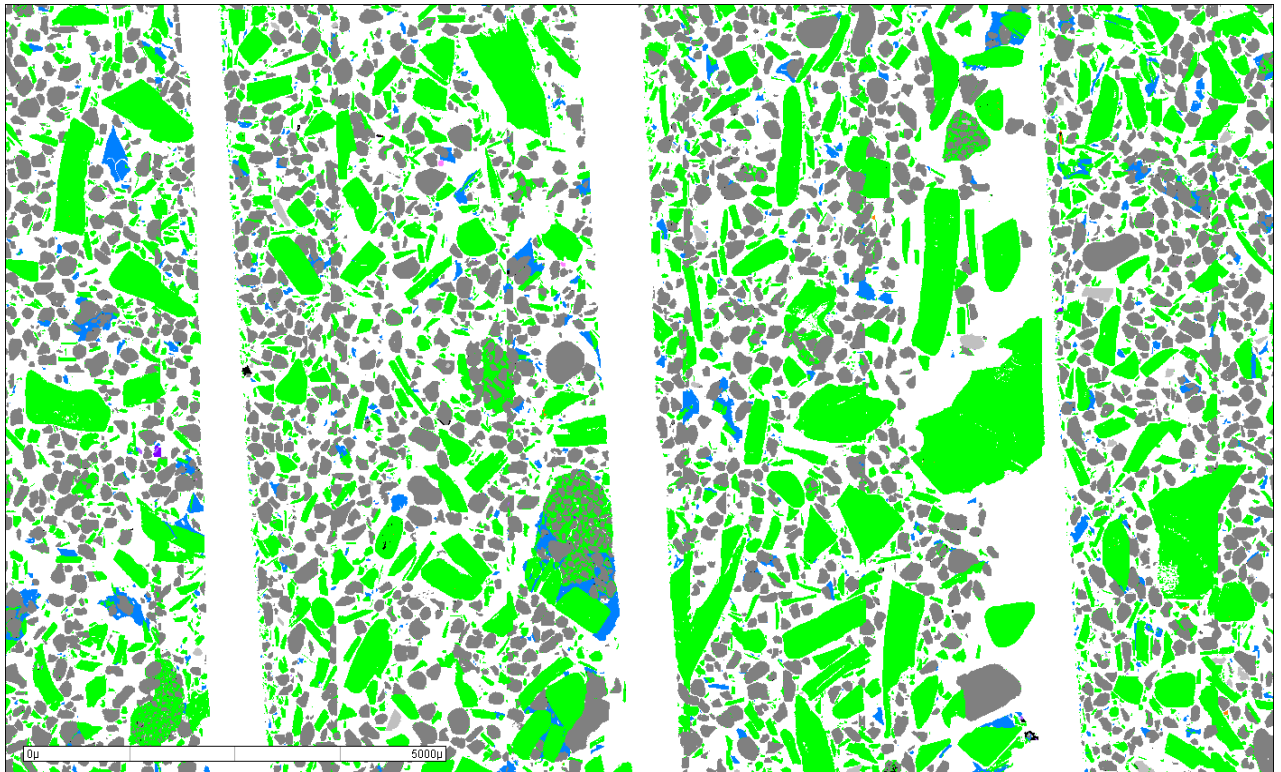
Joonis 2 MLA analüüsi pilt Toolse proov, eraldatud apatiidi osakesed suurusjärjekorras



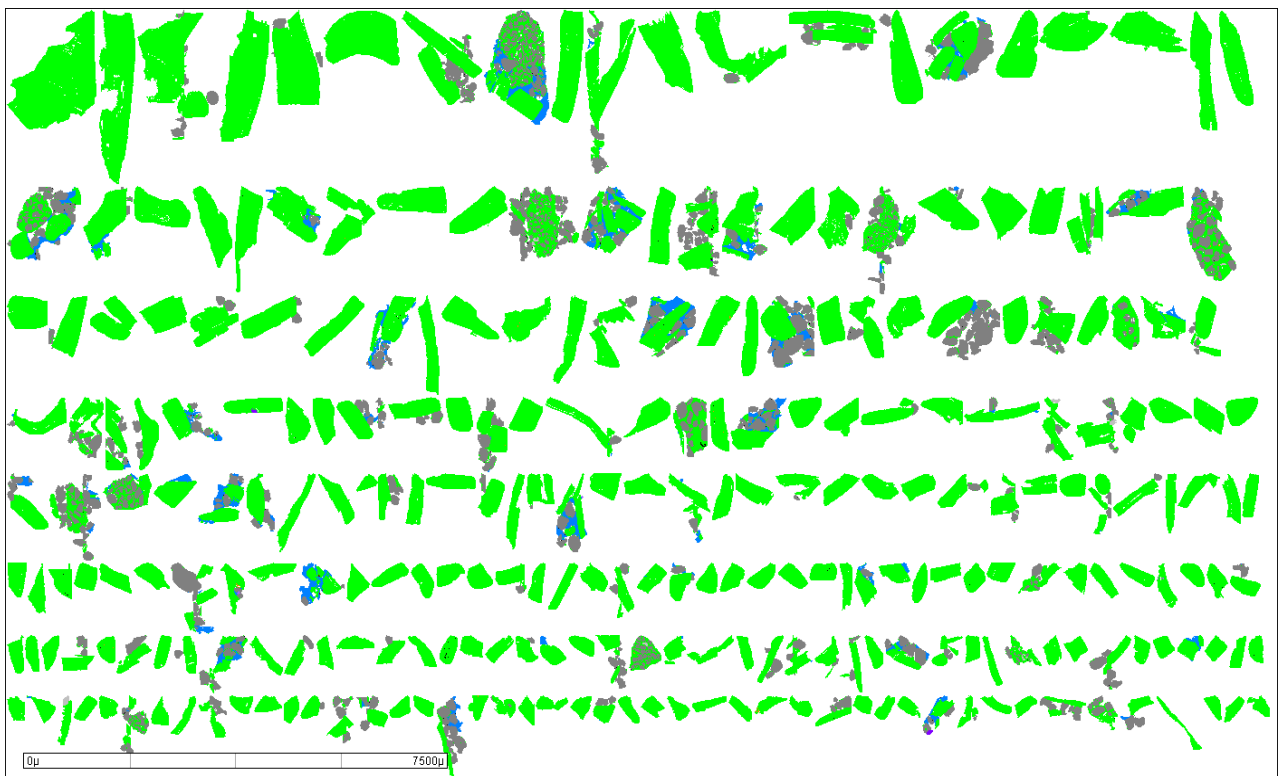
Joonis 3 MLA analüüsi pilt Iru proov



Joonis 4 MLA analüüsi pilt Iru proov, eraldatud apatiidi osakesed suurusjärjekorras



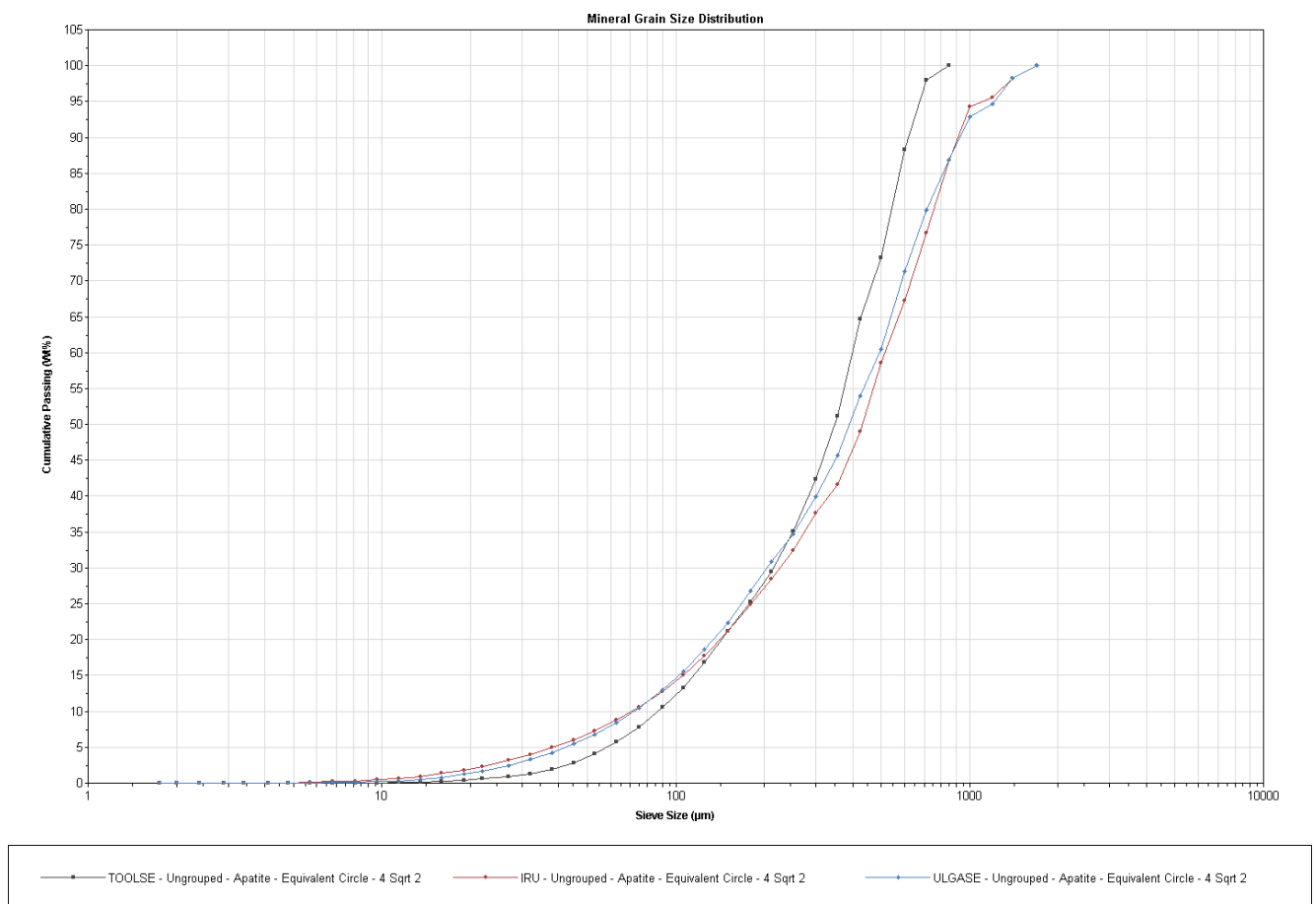
Joonis 5 MLA analüüsi pilt Ülgase proov



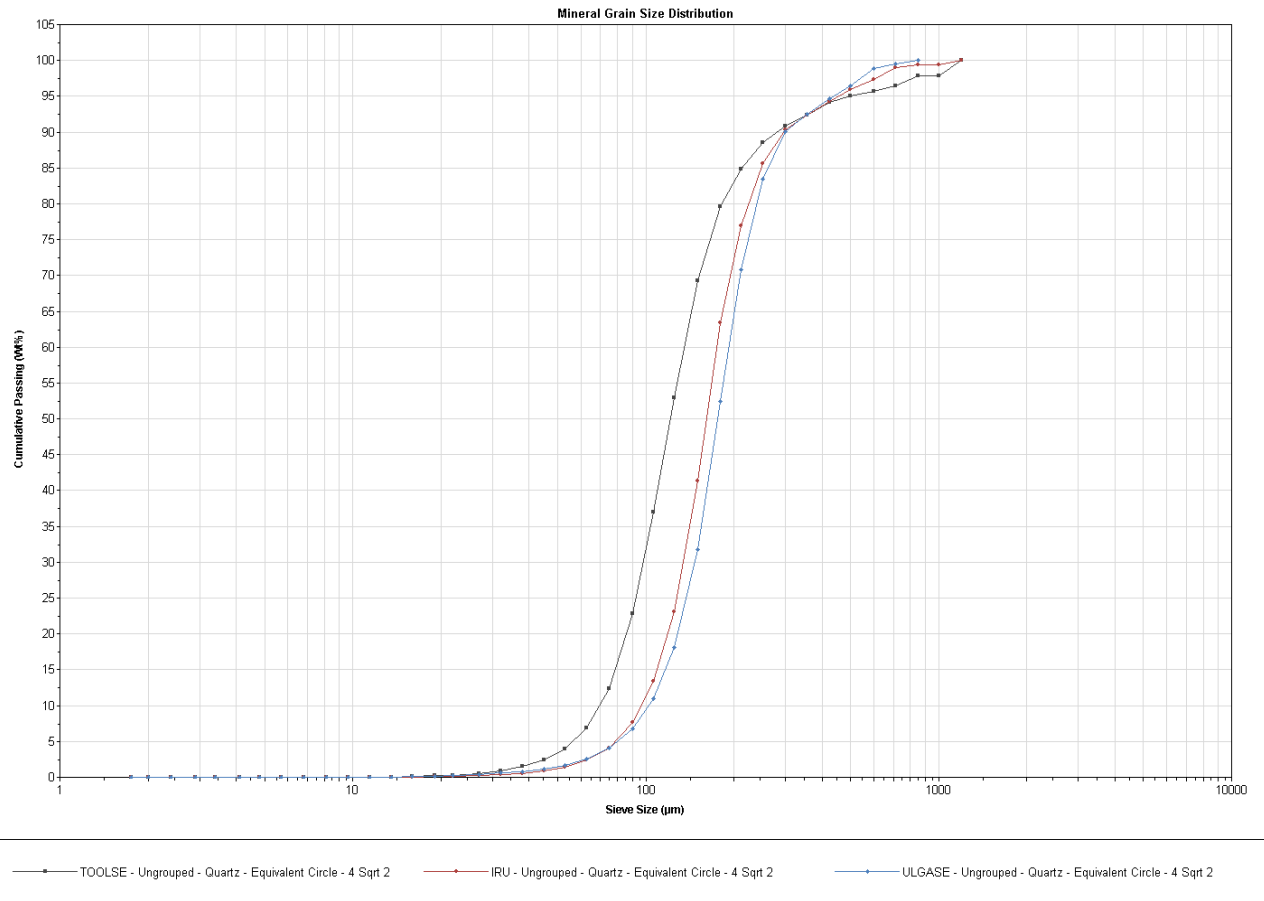
Joonis 6 MLA analüüsi pilt Iru proov, eraldatud apatiidi osakesed suurusjärjekorras



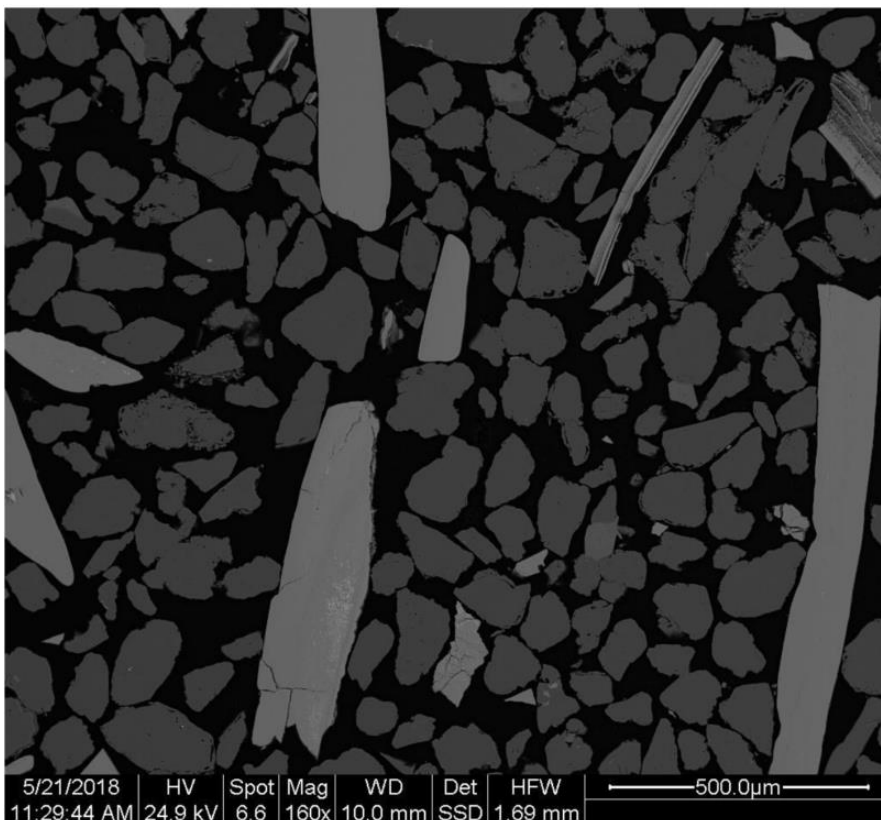
Joonis 7 MLA analüüsi osakeste legend



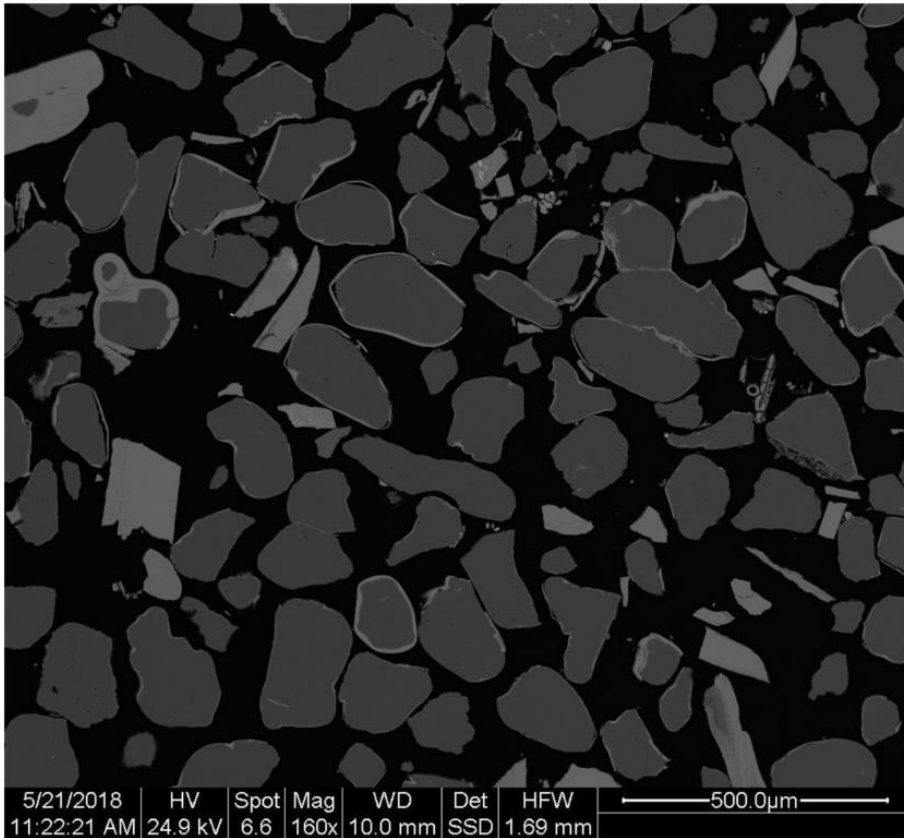
Joonis 8 Iru, Toolse ja Ülgase fosforiidiproovide apatiidi osakeste suuruse jaotus



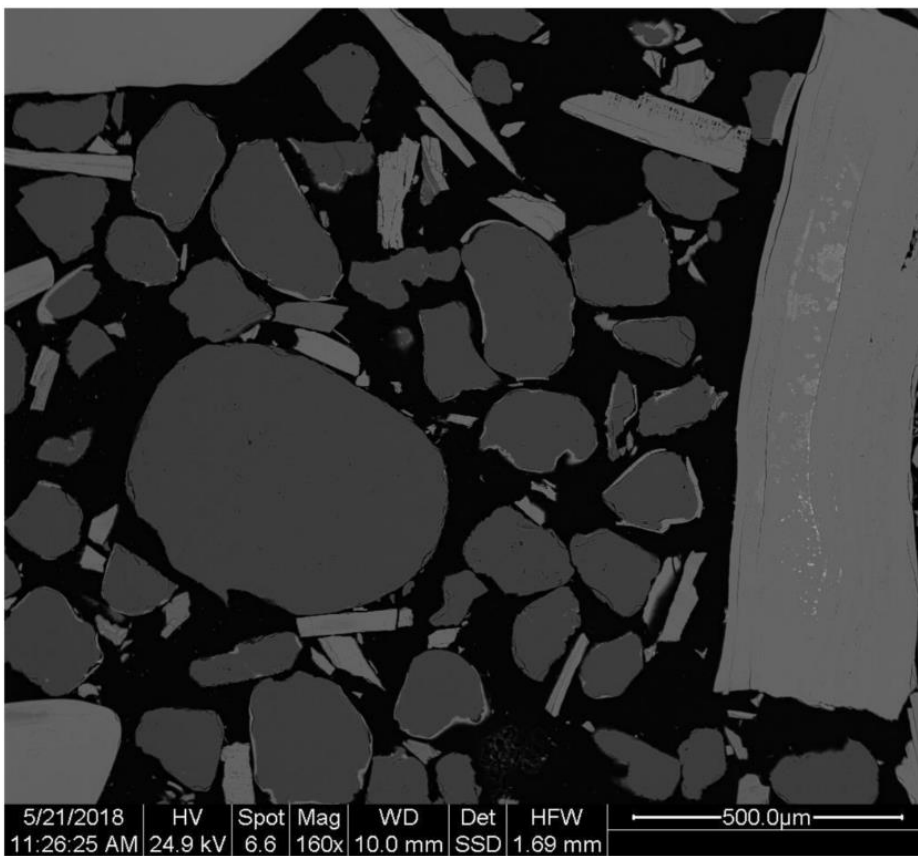
Joonis 9 Iru, Toolse ja Ülgase fosforiidiproovide kvartsi osakeste suuruse jaotus



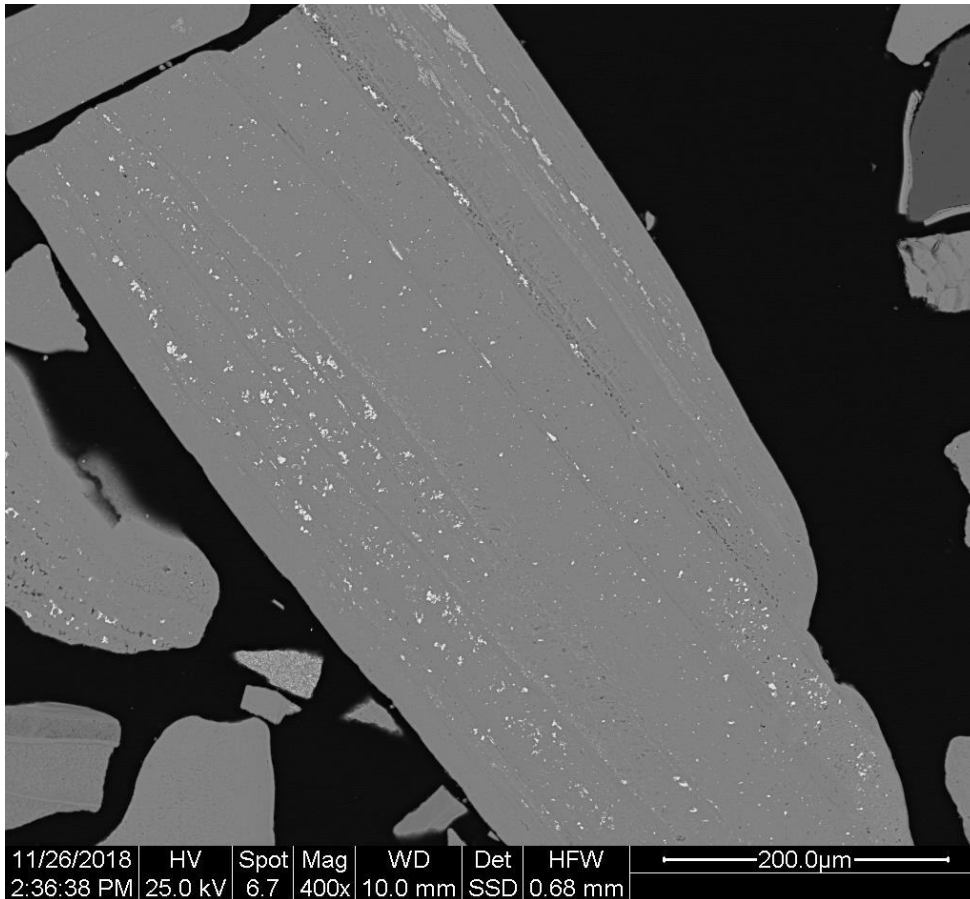
Joonis 10 Toolse maak, kvartsi terakeste ümber pole apatiiti



Joonis 11 Iru proov, apatiiti on kvartsi terakeste ümber kasvanud.



Joonis 12 Ülgase proov, apatiiti on kvartsi terakeste ümber kasvanud



Joonis 13 Iru maagist pärinev apatiidi osakene, valgega märgistatud püriidi rikkad osad