

<https://doi.org/10.3176/chem.1981.2.07>

УДК 622.765 : 622.364(474.2)

*В. ЦУЦУЛЬКОВСКИЙ, Л. ЮРКОВА,  
В. КОРЕНЬКОВА*

## О ФЛОТАЦИОННОМ ОБОГАЩЕНИИ ОЖЕЛЕЗНЕННЫХ ФОСФОРИТОВ РАКВЕРЕСКОГО РАЙОНА ЭССР

*(Представил М. Вейдерма)*

Главным фактором, осложняющим флотационное обогащение руд Раковереского района по сравнению с другими рудами региона и, прежде всего, по сравнению с кингисепскими, является наличие в них разнообразных форм железистых и железисто-карбонатных минералов. Установлено содержание следующих основных форм железа: тонкораспыленное внутри ракушки (до 40—50%), свободный пирит —  $\text{FeS}_2$  (20—30%), карбонатное железо (до 10% изоморфно входит в решетку железистого доломита), гидроокисное железо (до 20% связано с кварцевыми зернами). Остальная часть железа представлена в виде глауконита и минералов магнитной фракции (пирротин, магнетит и т. д.).

При обогащении фосфатных руд Прибалтийского региона применяется прямая флотация фосфата анионоактивными собирателями в щелочной среде (Кингисепп) и обратная флотация жирнокислотными аминами в нейтральной среде (Маарду). Оба эти метода испытывались при обогащении руд Раковереского района [1]. Показано, что флотация анионоактивными собирателями ожелезненных фосфоритов в условиях оборотного водоснабжения менее эффективна, чем флотация кингисепских руд и не обеспечивает удовлетворительных результатов высокожелезистых ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 \geq 0,2$ ) разновидностей руды. Флотация катионоактивными собирателями более селективна, но при  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 \geq 0,25$  не обеспечивает получения концентрата, отвечающего требованиям химической переработки по содержанию  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Изучение распределения минеральных форм железа в продуктах флотации показало следующее. При всех видах флотации тонкодисперсное железо ракушки выделяется в концентрат пропорционально извлечению  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Свободный пирит в анионной флотации в значительной части переходит в концентрат. При катионной флотации пирит в основном удаляется с пенным продуктом (хвостами). Карбонатное железо, глауконит и прочие формы железа при анионной флотации, как правило, остаются в хвостах; при катионной флотации они загрязняют концентрат. Исходя из этого, наиболее эффективна с точки зрения выделения железистых минералов комбинация в единой технологической схеме обоих видов флотации. Однако использование схемы анионно-катионной флотации, широко применяемой в мировой практике (метод Краго), в нашем случае не является оптимальным. Это связано со спецификой выщелачивания рудных компонентов в щелочной среде.

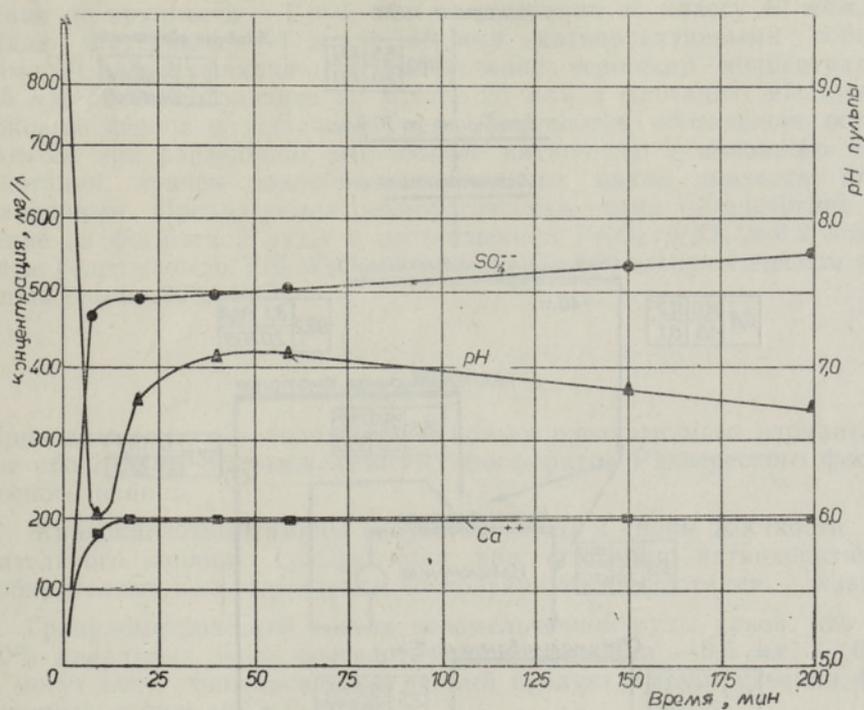


Рис. 1. Кинетика выщелачивания руды Тоолсе (pH — 9,5).

На рис. 1 приведены обобщенные данные, иллюстрирующие кинетику выщелачивания руд Раквереского района. Фильтраты после выщелачивания содержат  $Ca^{2+}$  200 мг/л,  $SO_4^{2-}$  — 500 мг/л. Выщелачивание сопровождается резким подкислением фильтров (pH снижается с 9,5 до 6,5). Известно, что оптимум флотации жирнокислотными собирателями приходится на область pH 9—10, также наиболее благоприятную для выщелачивания пирита. При этом окисление пирита в щелочной среде сопровождается образованием сульфат-ионов, контролирующих содержание в пульпе ионов  $Ca^{2+}$ . По нашему мнению, увеличение содержания в пульпе  $SO_4^{2-}$  и снижение pH ведет к выщелачиванию  $Ca^{2+}$  из поверхности кальцийсодержащих минералов, в том числе из фосфата. Здесь могут иметь место два параллельно протекающих во времени процесса.

1. Переход  $Ca^{2+}$  под влиянием сульфат-иона в пульпу.
2. Взаимодействие сульфат-иона с кальцием, остающимся в кристаллической решетке фосфата (гипсование поверхности).

Гипсование поверхности и повышение лабильности ионов кальция ведут к снижению адсорбционной активности поверхности фосфата по отношению к гидроксильным собирателям. Ионы кальция в пульпе, в соответствии с общепринятыми представлениями, образуют с мылами жирных кислот кальциевые соли низкой растворимости, выводя их из процесса флотации и резко снижая собирательную способность реагента [2]. Кроме того, слабо растворимые кальциевые мыла экранируют поверхность воздушных пузырьков, уменьшая вероятность закрепления минеральных частиц, и резко ухудшают свойства пены и возможность образования аэрофлокул, необходимых для флотации крупных частиц. Возможность некоторого повышения эффективности анионной флота-

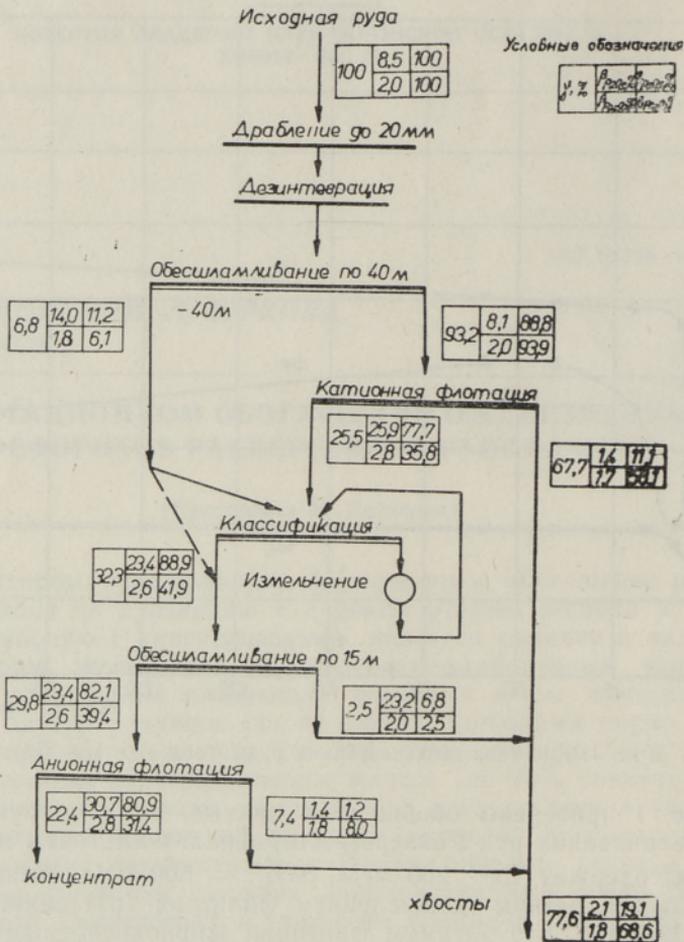


Рис. 2. Перспективная схема обогащения железных фосфоритов Раквереского района.

ции путем увеличения расхода щелочных регуляторов и применения собирателей, малочувствительных к солям жесткости (алкилсульфаты, алкиларилсульфаты, алкилфосфаты) ограничена из-за дефицита последних.

С точки зрения вещественного состава руд данного типа, нам представляется наиболее целесообразной схема обогащения, имеющая в начале процесса флотацию катионоактивными собирателями в нейтральной среде, которая позволяет наряду с удалением в пенный продукт флотационноактивного кварца, вывести из процесса от 60 до 80% свободного пирита. Подобная операция создает хорошие предпосылки для последующей флотации черного концентрата анионоактивными собирателями. При этом в хвосты удаляется крупный кварц, глауконит, железокarbonатные минералы. На рис. 2 приведена перспективная технологическая схема обогащения железных фосфоритов Раквереского района, в основу которой положены обобщенные данные по флотации 10 технологических проб месторождений Тоолсе, южное Тоолсе, Азери. Новая технологическая схема предусматривает дробление исходного материала до 20 мм, дезинтеграцию руды в мельнице самоизмель-

чения до крупности —1 мм, обесшламливание по классу 40 мкм, флотацию материала —1 мм + 40 мкм катионоактивными собирателями [3], классификацию и измельчение чернового концентрата до 0,5 мм, обесшламливание по классу 20 мкм и флотацию мылами карбоновых кислот в щелочной среде. Технология обогащения осуществляется при раздельном водообороте катионного и анионного циклов флотации, причем водооборот катионного цикла является внутри-фабричным. Предлагаемая технологическая схема обеспечивает получение из фосфатной руды с соотношением  $Fe_2O_3 : P_2O_5 \geq 0,2$  концентрата, содержащего 30%  $P_2O_5$ , <3,0%  $Fe_2O_3$  при технологическом извлечении свыше 80%  $P_2O_5$ .

### Выводы

Приводим основные положения в пользу предлагаемого варианта схемы обогащения высокожелезистых фосфоритов Раквереского фосфатно-носного района.

1. Жирнокислотные амины нечувствительны к слоям жесткости. Отрицательного влияния сульфат-иона при флотации катионоактивными собирателями не наблюдается, поскольку объект флотации — кварц.
2. Гранулометрический состав неизмельченной руды таков, что более 80% кварцевых зерен сосредоточено во фракции —0,5 мм + 0,1 мм и могут быть сфлотированы в пенный продукт при применении флотационных машин «КС» [1, 3].
3. Катионная флотация неизмельченного материала успешно прошла промышленную проверку на рудах Маардуского месторождения, близких по гранулометрии и вещественному составу рудам Раквереского района. При этом из руды, содержащей 9—10%  $P_2O_5$ , получены концентраты с 28—30%  $P_2O_5$  при технологическом извлечении выше 80%. Показано, что при флотации на машинах «КС» имеется возможность поднять в пенный продукт частицы кварца до 1 мм [3].
4. Применение анионной флотации после катионной представляет серьезные преимущества по следующим причинам:  
в связи с удалением пирита в катионном цикле доводочная операция осуществляется с высокой эффективностью;  
катионную флотацию возможно вести при малом расходе реагентов, с малой потерей извлечения, так как крупные зерна кварца будут удалены во второй флотационной операции.
5. Предлагаемая технология позволяет резко повысить технико-экономические показатели обогащения, поскольку основной технологический цикл осуществляется на грубо дезинтегрированной руде, а на измельчение поступает лишь 30—40% рудной массы, причем почти не содержащей кварца.
6. Новая технология применима при обогащении всех ожелезненных фосфоритов Прибалтийского бассейна.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Цупульковский В. Я., Юркова Л. А., Наливкина А. И., Смирнов А. И. Обогащение основных типов руд месторождения Тоолсе. — Хим. промышленность, 1972, № 9, с. 683—684.
2. Классен В. И., Мокроусов В. А. Введение в теорию флотации. М., 1953.

3. Юркова Л. А., Цуцульковский В. Я., Болдин В. С., Ильина В. Г. Флотация маардуских фосфоритов новыми катионоактивными собирателями. — В кн.: Промышленность горнохимического сырья. М., 1978, вып. 4, с. 21—23.

Научно-исследовательский институт  
горно-химического сырья

Поступила в редакцию  
16/VII 1980

V. TSUTSULKOVSKI, L. JURKOVA, V. KORENKOVA

#### ENSV RAKVERE RAJOOONI RAUARIKASTE FOSFORIITIDE FLOTATSIOONRIKASTAMISEST

Rakvere rajooni fosforiidid sisaldavad rauda peamiselt peenelt jaotatuna käsijalgsete karbiketest, samuti püriidina, karbonaatidena ja hüdroksiididena. Nende paremaks eraldamiseks soovitatakse maaki floteerida algul katioonaktiivsete kollektoritega neutraalses keskkonnas, seejärel anioonaktiivsete kollektoritega leelises keskkonnas.

V. TSUTSULKOVSKY, L. YURKOVA, V. KORENKOVA

#### FLOTATION OF IRON-CONTAINING PHOSPHORITES OF RAKVERE DEPOSIT

The phosphorites of Rakvere deposit contain iron mainly in finely distributed form in shells, and also as pyrite, carbonates and hydroxides. For better separation of the latter it is recommended to carry out the flotation of the ore, first using cationic collectors in the neutral medium, and then anionic collectors in the alkaline medium.