

Э. ААСАМЯЭ, М. ВЕЙДЕРМА, Анне РЕБАНЕ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФОРИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АЗЕРИ В ДВОЙНОЙ СУПЕРФОСФАТ

Месторождение фосфоритов Азери располагается в северо-восточной части Эстонской ССР, восточнее месторождения Тоолсе; переработка концентратов последнего исследована ранее [1-4]. Фосфориты обоих месторождений содержат относительно много пирита, а фосфориты Азери отличаются еще и высоким содержанием доломита, поэтому они среди изученных фосфоритов Прибалтийского бассейна наиболее сложны как объект химической переработки.

Таблица 1

Характеристика использованных фосфоритных концентратов

Показатели	Номер образца фосконцентрата						
	1	2	3	4	5	6	7
Содержание, %							
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23,5	24,3	25,9	26,0	29,0	29,4	30,1
CaO	39,4	39,8	40,9	39,5	44,0	47,4	47,9
MgO	3,86	3,14	2,56	1,85	2,72	3,89	3,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общий	3,97	4,06	4,57	4,85	2,72	2,43	1,47
в том числе							
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> неpiritный	1,37	1,01	0,97	1,10	0,89	1,07	1,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> пиритный	2,60	3,05	3,60	3,75	1,83	1,36	0,19
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,19	4,45	4,97	5,22	2,82	2,61	1,72
F	2,76	3,02	2,97	3,30	2,98	2,96	2,86
CO <sub>2</sub>	7,97	7,10	5,23	5,06	5,56	8,51	8,66
SO <sub>3</sub> общий	5,81	6,43	7,67	8,09	4,19	3,24	0,82
в том числе							
SO <sub>3</sub> сульфатный	0,59	0,32	0,46	0,57	0,53	0,52	0,44
SO <sub>3</sub> пиритный	5,22	6,11	7,21	7,52	3,66	2,72	0,38
Нерастворимый остаток	12,4	14,3	13,2	14,6	8,7	0,6	1,6
Соотношение масс							
CaO : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,67	1,64	1,58	1,52	1,52	1,61	1,59
MgO : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,164	0,129	0,099	0,071	0,094	0,132	0,126
Общий Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,169	0,167	0,176	0,186	0,094	0,083	0,049
в том числе							
неpiritный Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,058	0,041	0,037	0,042	0,031	0,036	0,042
пиритный Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,111	0,126	0,139	0,144	0,063	0,047	0,007
Содержание фракции, %							
+0,18 мм	5,2	8,6	7,4	5,4	6,6	6,8	26,8
(-0,18) - (+0,071) мм	43,0	69,2	66,0	52,6	71,2	73,0	65,8
-0,071 мм	51,8	22,2	26,6	42,0	22,2	20,2	7,4

В настоящей статье приводятся результаты лабораторного исследования по переработке фосфоритов Азери в двойной суперфосфат (ДС). Использовались 7 образцов флотоконцентратов (табл. 1), полученных в Научно-исследовательском институте горно-химического сырья по анионной (обр. 1—4) и анионно-катионной (обр. 5—7) схемам флотации. Концентраты различаются по содержанию как полезного компонента ( $P_2O_5$ ), так и примесей (нерастворимый остаток, магниевый- и железосодержащие минералы и др.). Магний представлен в основном легко-растворимым доломитом, растворимость железосодержащих минералов различна. С точки зрения растворимости аналитические определяемые содержание общего железа можно разделить на: 1) непиридное железо, растворимое в минеральных кислотах, и 2) пиридное железо, растворимое только в кислотах-окислителях, например, в азотной кислоте. В фосконцентратах Азери содержание пиридного железа колеблется в широком диапазоне, максимальное — 3,75% (в пересчете на  $Fe_2O_3$ ), а содержание непиридного железа относительно ровное и не превышает 1,4%. Обогащением руды до содержания  $P_2O_5$  свыше 30% достигается практически полное удаление пиридного железа из концентрата.

Переработка фосфоритов Азери в ДС осуществлялась тремя способами: классическим камерным, бескамерно-поточным и камерно-поточным. Использовались фосконцентраты тонкого помола, содержащие около 20% фракции +0,071 мм.\* Разложение фоссырья проводилось экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК), полученной из кольского апатитового концентрата. Количество ЭФК принималось равным стехиометрической норме для получения ДС с учетом содержания  $CaO$ ,  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$  и  $MgO$  в фосфорите и первого водородного иона в кислоте. ЭФК содержала, %:  $P_2O_5$  30,5 (48,4—49,3)\*\*;  $SO_3$  1,6 (2,5—2,9);  $Fe_2O_3$  0,4 (0,6—0,8);  $H^+$ -иона 0,52 (0,74—0,75). При дозировании фосфорита в реактор добавлялся пеногаситель — изоамиловый спирт. Нейтрализация продуктов при камерном и бескамерно-поточном способах производилась техническим мелом, при камерно-поточном — газообразным аммиаком. Методика экспериментов более подробно описана в [5, 6], методика анализа фоссырья и образцов ДС — в [7].

Камерный способ. Из результатов исследования (табл. 2) следует, что из всех образцов фосконцентрата были получены образцы ДС, отвечающие требованиям ГОСТ 16 306-75 марки «Б» (содержание усвояемого  $P_2O_5$  не менее 42%). Физические свойства продуктов удовлетворительны. Однако в зависимости от состава исходного фосфорита наблюдались различия в показателях процесса. Камерный ДС содержал (в %) 11,5—13 свободного  $P_2O_5$  и до 12 влаги при степени разложения фосфорита ( $K_p$ ) 61—74%, а дозревший в течение 9—12 сут продукт — 7—9,5 свободного  $P_2O_5$  и 8—11 влаги при еще более широком диапазоне колебаний  $K_p$  (74—96%). Наибольшее доразложение фосфорита при дозревании (рис. 1) происходило в опытах с применением фосфоритных концентратов 3, 5 и 6, имевших, по сравнению с другими пробами, более низкое содержание растворимых соединений железа и алюминия. При этом повышение  $K_p$  при дозревании проб ДС прямо пропорционально мольному отношению содержания полуторных оксидов ( $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ ) к содержанию  $P_2O_5$ .

В стадиях дообработки ДС (нейтрализация, гранулирование и суш-

\* При камерном способе была проверена также возможность применения фосфорита стандартной тонины помола (ГОСТ 5716-74), однако такое сырье оказалось непригодным из-за неудовлетворительных физико-химических свойств камерного ДС.

\*\* В скобках даны показатели проб упаренной кислоты.

Таблица 2

## Результаты экспериментов получения ДС

Показатели	Номер образца фосконцентрата						
	1	2	3	4	5	6	7
<b>Камерный способ получения ДС</b>							
Коэффициент разложения фосфорита, %							
в камерном продукте	64,1	61,0	73,9	66,9	71,2	69,4	63,6
в вызревшем продукте	76,7	74,8	87,8	82,5	95,8	91,4	79,6
в нейтрализованном продукте	77,0	72,5	85,7	81,5	86,1	84,1	81,4
Продолжительность вызревания, сут	10	10	9	10	10	11	10
Содержание в нейтрализованном продукте, %							
общий $P_2O_5$	46,4	45,9	45,9	46,6	48,2	49,0	49,6
усвояемый $P_2O_5$	44,0	43,0	44,3	44,5	46,5	47,2	47,4
водорастворимый $P_2O_5$	42,3	42,2	42,6	43,1	44,6	45,5	45,7
свободный $P_2O_5$	1,8	3,5	3,1	2,1	3,5	3,7	4,2
влага	3,5	3,6	4,0	2,0	3,4	5,3	4,6
<b>Бескамерно-поточный способ получения ДС</b>							
Коэффициент разложения фосфорита, %							
в сухом продукте	61,8	61,2	70,7	70,8	69,0	65,1	69,8
в нейтрализованном продукте	60,9	61,4	69,1	71,4	70,6	65,3	70,1
Содержание в нейтрализованном продукте, %							
общий $P_2O_5$	46,0	45,5	46,1	45,1	47,9	49,2	49,1
усвояемый $P_2O_5$	41,8	41,2	42,4	41,7	44,1	44,9	45,3
водорастворимый $P_2O_5$	40,6	40,5	41,1	40,6	42,9	43,7	44,2
свободный $P_2O_5$	4,4	5,1	5,4	4,7	5,4	5,6	6,2
влага	5,7	5,9	4,1	4,3	5,1	5,7	5,7
<b>Камерно-поточный способ получения ДС</b>							
Коэффициент разложения фосфорита, %							
в камерном продукте	—	—	74,4	63,3	61,8	—	—
в сухом продукте	—	—	76,5	67,0	67,5	—	—
в нейтрализованном продукте	—	—	72,1	69,6	67,8	—	—
Содержание в нейтрализованном продукте, %							
общий $P_2O_5$	—	—	46,3	45,8	48,0	—	—
усвояемый $P_2O_5$	—	—	43,3	42,3	44,2	—	—
водорастворимый $P_2O_5$	—	—	39,2	39,9	42,1	—	—
свободный $P_2O_5$	—	—	0	0	0,8	—	—
азот	—	—	2,6	2,0	2,2	—	—
влага	—	—	5,3	4,1	4,8	—	—

ка) в большинстве опытов происходила ретроградация усвояемого  $P_2O_5$ . Она была наиболее значительной в тех случаях, когда  $K_p$  в вызревшем ДС превышал 90%. В гранулированном высушенном продукте  $K_p$  составлял 72—86%.

Влияние изменений качества сырья и некоторых технологических показателей процесса на содержание усвояемого  $P_2O_5$  в продукте характеризуют данные табл. 3. При учете этих зависимостей возможно в некоторой степени регулировать качество продукта.

Анализ полученных экспериментальных данных (рис. 2) позволяет конкретизировать зависимость  $K_p$  фоссырья от содержания в нем основ-

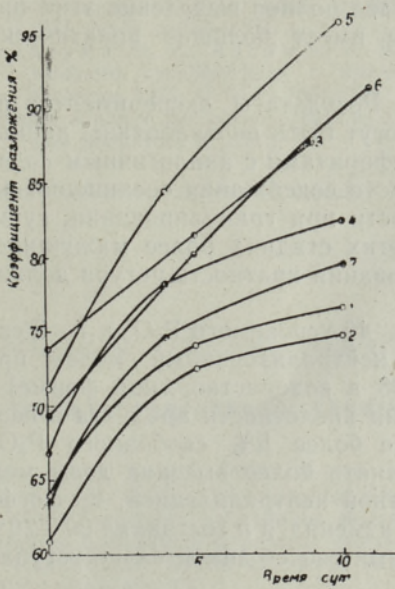


Рис. 1. Зависимость коэффициента разложения фосфорита в пробах ДС от продолжительности дозревания. 1—7 — номера фосконцентрата по табл. 1.

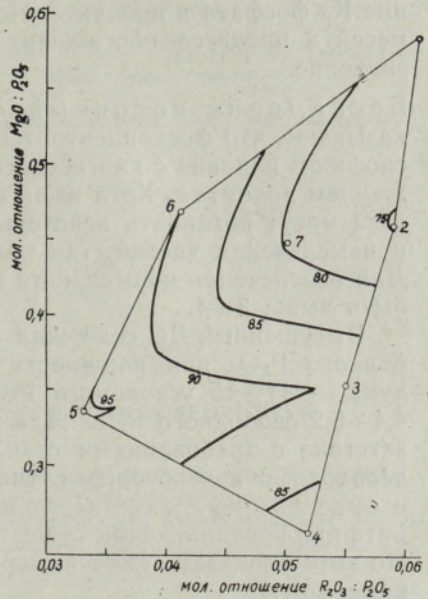


Рис. 2. Зависимость коэффициента разложения фосфорита в пробах дозревшего ДС от содержания примесей в исходном фосконцентрате. 1—7 — номера фосконцентратов по табл. 1; 75, 80, 85, 90, 95 — коэффициенты разложения, %.

ных растворимых примесей — алюминий-, железо- и магнийсодержащих минералов. Увеличение содержания полуторных оксидов ( $Al_2O_3 + Fe_2O_3$ ) ухудшает разложение фосфата. Влияние же магнийсодержащих примесей ( $MgO$ ) более сложно, но в основном диапазоне варьирования их содержания увеличение соотношения  $MgO : P_2O_5$  также вызывает сниже-

Таблица 3

Основные факторы, влияющие на содержание усвояемого  $P_2O_5$

Факторы процесса	Изменение факторов процесса, %	Изменение содержания усвояемого $P_2O_5$ , абс. %
Составные части фосконцентрата		
$P_2O_5$	+1,0	+ (0,6—0,7)
$CO_2$	+1,0	+ (0,18—0,20)
нерастворимый остаток	-1,0	+ (0,18—0,20)
Соотношение масс $P_2O_5$ в кислоте (ЭФК) и фосфорите	+1,0*	+ (0,06—0,10)
Коэффициент разложения фосфорита	+1,0	+0,11
Влажность продукта	-1,0	+ (0,45—0,51)
Соотношение масс нейтрализующей добавки (мела) и усвояемого $P_2O_5$ продукта	-1,0*	+ (0,21—0,23)

\* В отн. %; во всех других случаях — абс. %.

ние  $K_p$  фосфата в продукте. Поэтому более полное выделение этих примесей в процессе обогащения фосруды имеет большое практическое значение.

Бескамерно-поточный способ. Результаты экспериментов показывают, что фосконцентраты Азери могут быть переработаны данным способом наравне с кингисеппскими фосфоритами с аналогичным содержанием доломита. Хотя из-за повышенного содержания соединений железа могут возникать некоторые трудности при гранулировании, сушке и измельчении частиц, так как ДС в этих стадиях более мажущийся. Для обеспечения нормального гранулирования кратность ретура должна быть выше 3—4.

Высушенный ДС содержал (в %) 41—46 усвояемого  $P_2O_5$  и 7—8 свободного  $P_2O_5$  при влажности 4—6, а нейтрализованный мелом продукт — 41—45 усвояемого  $P_2O_5$  (97—98 в водорастворимой форме) и 4,4—6,2 свободного  $P_2O_5$ . Для приведения кислотности продукта в соответствие с требованиями стандарта (не более 5% свободного  $P_2O_5$ ) необходимо в некоторых случаях применять более высокие дозы мела и омасливание гранул перед поверхностной нейтрализацией.  $K_p$  фосфорита при нейтрализации существенно не изменялся и составлял 60—70%. По этому показателю бескамерно-поточный способ значительно уступает камерному.

Камерно-поточный способ. Проверен тремя пробами фосконцентратов. Были получены образцы ДС, аналогичные продуктам бескамерно-поточного способа как по составу, так и по степени разложения, отвечающие требованиям ГОСТ 16 306-75. При сушке гранул происходило доразложение фосфорита на 2—6%. При аммонизации гранул наблюдалась ретроградация водорастворимого  $P_2O_5$  на 4—7% (отн.), а в одном опыте — даже усвояемого  $P_2O_5$ . Поэтому аммонизацию следует вести до содержания азота не более 2%. При равных показателях по качеству продукта камерно-поточный метод имеет технологические преимущества перед бескамерно-поточным, как менее громоздкий по схеме и аппаратуре.

Из проведенного исследования следует, что флотационные концентраты фосфорита месторождения Азери могут быть использованы для получения ДС стандартного качества при условии тонкого их помола и применении экстракционной фосфорной кислоты из кольского апатитового концентрата. При поточных способах производства содержание  $P_2O_5$  в концентрате должно быть не менее 26—27%, а соотношение масс  $MgO : P_2O_5$  и  $Fe_2O_3$  (растворимый) :  $P_2O_5$  не более, соответственно, 0,10 и 0,05.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кармышов В. Ф., Бруцкус Е. Б., Трубицына Г. Я. Получение двойного суперфосфата из фосфоритов месторождения Тоолсе и экстракционной фосфорной кислоты из апатита (рукоп.). Деп. НИИТЭхим № 309/74.
2. Завертяева Т. И., Кармышов В. Ф., Трубицына Г. Я., Даниленко Н. К. Исследования по разработке условий получения двойного суперфосфата из фосфоритных концентратов различных месторождений (рукоп.). Деп. ВИНТИ № 1801-75.
3. Токарев Г. И., Клейман С. И., Майорова А. В. Получение фосфорной кислоты из влажного флотоконцентрата Тоолсе в дигидратном режиме. — Фосфор. пром-сть, 1976, № 11 (31), с. 1—4.
4. Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А. Получение экстракционной фосфорной кислоты и двойного суперфосфата из фосфоритных концентратов месторождения Тоолсе. — Хим. пром-сть, 1978, № 3, с. 193—196.
5. Вейдерма М. А., Аасамяэ Э. Э., Лутсиус Л. Р. Получение двойного

суперфосфата из эстонских фосфоритов камерным способом. — Хим. пром-сть, 1971, № 10, с. 750—753.

6. Вейдерма М. А., Аасамяэ Э. Э. Исследование поточного способа получения двойного суперфосфата с применением различных видов сырья. — Хим. пром-сть, 1973, № 10, с. 756—759.
7. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., 1975.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию  
10/XI 1978

E. AASAMÄE, M. VEIDERMA, Anne REBANE

#### TOPELTSUPERFOSFAADI SAAMINE ASERI LEIUKOHA FOSFORIIDIST

Artikkel käsitleb Aseri fosforiidi-flotatsioonkontsentraatide kasutamist topeltsuperfosfaadi saamiseks kolme erineva tehnoloogilise skeemi järgi, kusjuures fosforiidiproove on lagundatud Koola apatiidist valmistatud ekstraktsioonfosforhappega. Et tehnoloogiline protsess kulgeks normaalselt ja produkt vastaks riikliku standardi nõuetele, on vaja kasutada peent fosforiidijahu, milles massisuhe MgO:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oleks alla 10% ja massisuhe Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (lahustuv): P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> alla 5%.

E. AASAMÄE, M. VEIDERMA, Anne REBANE

#### INVESTIGATION OF OBTAINING DOUBLE SUPERPHOSPHATE FROM ASERI PHOSPHORITE

The obtaining of double superphosphate by three various methods, using flotation concentrates of Aseri phosphorite (Estonian SSR) and wet-process phosphoric acid from Kola apatite, has been studied. Necessity of using finely ground phosphorite is established and limits of contents of iron and magnesium in the phosphorite are given: weight ratio MgO : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and soluble Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no more than 0.10 and 0.05, respectively.