

Э. ААСАМЯЭ, М. ВЕЙДЕРМА

СОСТАВ И КИСЛОТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОРИТА УЧАСТКА РЯГАВЕРЕ

В результате геологоразведочных работ последних лет в Раквереском районе Эстонской ССР, южнее известного ранее месторождения Тоолсе, обнаружены крупные запасы ракушечниковых фосфоритов. Характеристика нового месторождения и перспективы его промышленного освоения приведены в [1,2], рекомендуемая схема обогащения руды в [3]. Фосфоритная руда Раквереской фосфоритоносной площади отличается разнообразием форм примесных минералов [3]. Содержание соединений железа и магния (главных примесей, мешающих химической переработке фосфорита) в руде возрастает с севера на юг [1]. В качестве сырья для исследования мы использовали три образца фосфоритного концентрата с участка Рягавере, полученных из фосфоритной руды методом флотации в Государственном научно-исследовательском институте горно-химического сырья (ГИГХС). Характеристика проб руды и концентрата приведена в табл. 1. При анализе фосфатного сырья и продуктов его переработки использовали методы, описанные в [4-6]. Из табл. 1 следует, что при обогащении происходило некоторое снижение отношения содержания примесей к количеству P_2O_5 . Все же отношение $MgO:P_2O_5$ (магнезиальный модуль) осталось высоким — более 10%. Пробы 1 и 2 имеют приблизительно одинаковое количество P_2O_5 , но различаются по содержанию примесей. Например, проба 1 с северной части участка Рягавере весьма богата пиритом (который составляет 60% общего Fe_2O_3) и органическим веществом, окисляемость [7] концентрата превышает 40 единиц. В пробе 2 из средней части участка магния больше, чем в пробе 1, пирит и органическое вещество присутствуют в незначительном количестве, зато непиритного железа больше. В соответствии с этим окисляемость пробы 2 низка.

Проба руды 3, отобранная в районе тектонического нарушения, в наибольшей степени загрязнена примесью доломита. В концентрате магнезиальный модуль составляет 16%. Количество пирита и окисляемость низки, а содержание непиритного железа сравнимо с содержанием его в пробе 2. По остальным компонентам исследованные пробы различаются мало. Fe_2O_3 составляет около 80% суммы полуторных оксидов.

Сравнение состава проб фосфоритных концентратов разных месторождений ЭССР [8,9] показывает, что фосфориты участка Рягавере отличаются от тоолсеского и маардуского фосфоритных концентратов более высоким содержанием магния, а пробы 2 и 3 — также более низким содержанием пирита. Исследованные пробы фосфоритного концентрата участка Рягавере по составу более близки к фосфоритным концентратам месторождения Азери, изученным нами ранее [10].

В настоящей работе исследован вариант сернокислотной переработки фосфорита Рягавере с получением экстракционной фосфорной кислоты, двойного суперфосфата, аммофоса и нитроаммофоски. Методика экспериментов описана в [11-14]. При получении этих продуктов

Характеристика проб фосфорита участка Рягавере
(р — руда, к — концентрат)

Показатели	Шифр пробы					
	1 р	1 к	2 р	2 к	3 р	3 к
Содержание, %:						
P ₂ O ₅	11,7	27,8	12,3	27,3	7,8	24,4
CaO	18,0	43,0	21,0	46,0	13,6	42,0
MgO	1,5	2,8	2,2	3,8	2,3	4,0
CO ₂	не опр.	6,7	не опр.	10,6	не опр.	10,3
R ₂ O ₃	2,1	3,9	1,8	2,3	1,4	2,4
общей Fe ₂ O ₃	1,6	3,2	1,4	1,8	1,1	2,0
в т. ч.						
пиритной Fe ₂ O ₃	1,0	1,9	0,3	0,1	0,4	0,5
непиритной Fe ₂ O ₃	0,6	1,3	1,1	1,7	0,7	1,5
общей SO ₃	2,5	4,5	0,7	0,6	1,0	1,4
в т. ч.						
сульфатной SO ₃	0,5	0,7	0,2	0,4	0,2	0,4
пиритной SO ₃	2,0	3,8	0,5	0,2	0,8	1,0
F	1,4	3,0	1,2	2,5	1,0	2,5
нерастворимого остатка органического вещества (в пересчете на C)	60,5	9,3	55,1	5,7	68,8	10,5
	0,2	0,4	0,3	0,1	0,3	0,3
Соотношение, %:						
CaO:P ₂ O ₅	154	155	171	168	175	172
общей Fe ₂ O ₃ :P ₂ O ₅	13,7	11,5	11,4	6,6	14,4	8,2
пиритной Fe ₂ O ₃ :P ₂ O ₅	8,5	6,8	2,4	0,4	5,4	2,1
непиритной Fe ₂ O ₃ :P ₂ O ₅	5,2	4,7	9,0	6,2	9,0	6,1
MgO:P ₂ O ₅	12,8	10,1	17,9	13,9	28,9	16,4
F:P ₂ O ₅	11,9	10,8	9,8	9,2	12,8	10,2
CO ₂ :P ₂ O ₅	—	24,1	—	38,8	—	42,2
(MgO + непиритной Fe ₂ O ₃):P ₂ O ₅	17,9	14,8	26,8	20,1	38,4	22,5
Окисляемость, в мл 0,1 н. KMnO ₄ на 1 г фосфорита	21,2	42,5	6,4	9,1	не опр.	6,0

Примечание: Концентраты 1 к и 2 к получены анионной, 3 к — катионной флотацией.

разложение фосфорита протекает в серно- и фосфорнокислотной среде. При этом содержащийся в фосфоритном концентрате пирит не растворяется и изменение показателей процесса вызывается главным образом различным содержанием соединений магния и растворимых форм железа (т. н. непиритного). Поэтому качество фосфоритов данного типа применительно к сернокислотной переработке целесообразно оценить по отношению $\frac{\text{MgO} + \text{непиритная Fe}_2\text{O}_3}{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot 100\%$ (железисто-магнезиальный модуль). У фосфоритных концентратов месторождения Тоолсе этот показатель составляет 5—15, месторождения Азери 11—17, участка Рягавере 15—22%. Можно предположить, что по химико-минералогическому составу фосфоритные концентраты Рягавере — наиболее сложный объект сернокислотной переработки изученных фосфоритов ЭССР. Однако путем усовершенствования технологии обогащения фосфоритной руды содержание вредных примесей в концентрате может быть снижено.

Получение двойного суперфосфата (ДС). Использовались фосфоритные концентраты тонкого помола, содержащие 18—24% фракции +71 мкм. Разложение фосфатного сырья проводилось экстракционной фосфорной кислотой, полученной из кольского апатитового кон-

Получение двойного суперфосфата (ДС)

Показатели	Способ получения и номер пробы фосфорита							
	камерно-поточный			камерный		бескамерно-поточный		
	1	2	3	1	2	1	2	3
Соотношение масс P_2O_5 кислоты и фосфорита	2,7	3,0	3,7	2,7	3,0	2,4	2,7	3,3
Расход пеногасителя на 100 г фосфорита, г	0,8	1,6	4	0,6	2,5	2,3	2,7	12,4
Содержание в продукте, %:								
усвояемой P_2O_5	42,7	45,0	41,5	43,8	45,6	39,4	39,3	41,1
водорастворимой P_2O_5	38,8	38,6	37,4	40,6	42,6	37,6	36,7	40,2
свободной P_2O_5	0,8	0,1	0,5	2,7	2,6	4,4	4,4	5,6
влаги	3,9	3,8	5,6	0,8	0,9	3,1	4,1	2,5
азота	1,9	2,6	1,9	—	—	—	—	—
Коэффициент разложения фосфорита, %	67	64	59	68	68	54	42	48
Расходные коэффициенты на 1000 г усвояемой P_2O_5 :								
P_2O_5 фосфорной кислоты, г	800	827	862	798	818	818	869	870
H^+ -иона, г	47	63	74	42	53	52	—	92

Примечание: 1 — концентрация ЭФК из апатита: а) при камерных способах 48—49%; б) при поточном способе 30%. 2 — продолжительность вызревания при камерном способе 10—12 сут.

центра. Хотя по нашим предыдущим работам, для обеспечения хороших показателей процесса железисто-магнезиальный модуль в эстонских фосфоритах не должен превышать 12%, настоящими опытами показано (табл. 2), что концентрат 1 можно применять при получении двойного суперфосфата, предпочтительно камерно-поточным способом. Опытный образец ДС содержал 42,7 усвояемой и 38,8% водорастворимой P_2O_5 , но степень разложения фосфорита осталась низкой — 67%. Расходный коэффициент P_2O_5 кислоты (без потерь) составил 800 г на 1000 г усвояемой P_2O_5 . На стадии разложения фосфорита требовалось добавление пеногасителя — 1%-ного раствора сукцинола. При других способах получения ДС и с применением других проб фосфорита Рягавере показатели процесса значительно хуже (табл. 2).

Получение экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Опыты проводили в дигидратном режиме с применением серной кислоты в количестве от 90 (при переработке проб фосфорита 1к и 2к, табл. 1) до 105% (разложение фосфорита 3к) от стехиометрической нормы на осаждение ионов кальция.

Результаты экспериментов показывают, что из изученных проб фосфорита можно получить продукционную кислоту с концентрацией P_2O_5 20—24% при коэффициенте выхода 94—97%. Наиболее пригодным сырьем, как и в опытах получения ДС, оказался фосфорит 1. При его переработке расходный коэффициент H_2SO_4 составил 2740—2840 г на 1000 г извлеченной P_2O_5 , а скорость фильтрации при промывке фосфогипса 1,2—1,5 $m^3/m^2 \cdot ч$. Магний извлекали из фосфорита в жидкую фазу приблизительно на 80, непиритное железо на 90%. При концентрации P_2O_5 20% продукционная кислота имела общую степень нейтрализации, равную 30% (табл. 3). В сравнении с переработкой тоолсеского фосфорита [9] расход H_2SO_4 был на 10—15% выше, кислота более загрязнена примесью магния. В экспериментах с пробами 2 и 3

Таблица 3

Показатели процесса получения ЭФК с концентрацией P_2O_5 20%

Показатели	Пробы фосфорита		
	1	2	3
Расход H_2SO_4 на 1000 г извлеченной P_2O_5 , г	2740	3040	3200
Скорость фильтрации при промывке фосфогипса, $m^3/m^2 \cdot ч$	1,5	0,9	1,3
Коэффициент извлечения, %:			
P_2O_5	99	98	97
MgO	81	85	100
Fe_2O_3 (непиритной)	90	93	93
F	47	40	51
Соотношение в продукционной кислоте, %:			
$SO_3:P_2O_5$	5,5	12,3	21,8
MgO: P_2O_5	8,7	12,4	17,0
$Fe_2O_3:P_2O_5$	4,9	6,2	5,8
F: P_2O_5	5,2	4,0	4,5
Степень нейтрализации продукционной кислоты, %	30,5	36,5	41,0

Таблица 4

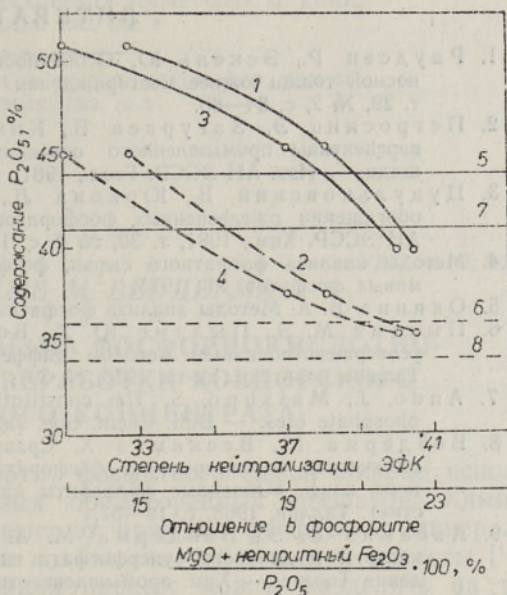
Получение аммофоса (АФ) и нитроаммофоски (НАФК)

Показатели	Пробы фосфорита		
	1	2	3
I получение аммофоса			
Содержание в продукте, %:			
усвояемой P_2O_5	50,9	45,4	39,9
водорастворимой P_2O_5	45,1	37,5	35,4
азота	11,9	11,6	10,1
H_2O	0,6	1,1	0,5
Сорт аммофоса	в/с	в/с	—
II получение нитроаммофоски			
Характеристика образцов упаренной ЭФК:			
содержание P_2O_5 , %	51,6	47,5	—
содержание F, %	0,6	0,6	—
общая степень нейтрализации, %	31	40	—
pH аммонизации	7,0	6,5	—
Состав продукта, %:			
усвояемая P_2O_5	16,8	16,2	—
водорастворимая P_2O_5	14,7	15,0	—
азот	21,0	19,7	—
K_2O	17,0	16,6	—
Сумма питательных веществ	54,1	52,3	—
Отношение N : P_2O_5	1:0,77	1:0,81	—

из Рягавере расход H_2SO_4 был больше, производительность фильтрации ниже, а степень нейтрализации продукционной кислоты возрастала до 37—41%. Повышение температуры экстракции от 75 до 90°C при переработке пробы 1 улучшало фильтруемость фосфогипса, если концентрация ЭФК не превышала 20%. Полученные пробы ЭФК были переработаны в аммофос и нитроаммофоску.

Получение аммофоса (АФ). В качестве сырья использовали образцы неупаренной ЭФК, которые аммонизировали до pH 5. В ходе аммони-

Зависимость содержания усвояемой (сплошные кривые) и водорастворимой (пунктирные кривые) P_2O_5 аммофоса от содержания примесей в фосфорите (кривые 1 и 2) и от степени нейтрализации ЭФК (кривые 3, 4). Горизонтальными линиями обозначены минимальные содержания усвояемой (сплошные линии) и водорастворимой P_2O_5 (пунктирные линии) в аммофосе по ГОСТу 18918—79; линии 5 и 6 соответствуют высшему, линии 7 и 8 — первому сорту.



зации при pH 2 происходило загустевание пульпы, а при сушке наблюдалось прилипание продукта к стенке сушилки.

Из фосфорита 1 был получен АФ высокого качества (табл. 4), содержащий около 51% усвояемой и 45% водорастворимой P_2O_5 . Продукт из фосфорита 2 содержит меньше P_2O_5 , но также отвечает требованиям высшего сорта по ГОСТу 18918-79. Аммофос из фосфорита 3 был нестандартным по содержанию усвояемой P_2O_5 . Анализ экспериментальных данных показывает, что качество и сортность аммофоса определяются степенью нейтрализации используемой ЭФК, что, в свою очередь, зависит от содержания примесей в исходном фосфорите. Стандартный АФ из фосфорита Рягавере получается при железисто-магнезиальном модуле не более 22 или же при степени нейтрализации ЭФК не более 38—39% (рисунок).

Получение нитроаммофоски (НАФК). Использовали смесь упаренной ЭФК (47—52% P_2O_5) с азотной кислотой. В ходе упаривания наблюдалось выпадение осадка и загустевание ЭФК, а образец упаренной кислоты из фосфорита 2 при остывании превратился в студнеобразную массу. Аналогичное явление отмечено ранее при переработке фосфоритов Азери [15] и Каратау [16] и объясняется выпадением фторида магния. При упаривании содержание фтора в ЭФК снижалось, а степень нейтрализации кислоты практически не изменялась.

Переработка загустевших магнийсодержащих проб ЭФК в нитроаммофоску возможна путем их подогревания и смешения с разбавленной азотной кислотой. Нормальные физико-химические свойства продуктов обеспечиваются проведением аммонизации пульпы до pH 6,5—7,0. Пульпа нитроаммофоски сушится лучше, чем аммофос. Продукты из проб фосфорита 1 и 2 по химическому составу отвечают требованиям ГОСТа 19691-80 к марке «А», но имеют некоторый избыток азота (отношение N: P_2O_5 составляет 1:0,8). Суммарное содержание питательных веществ в пробах НАФК составляет 52—54%, т. е. весьма высоко.

В результате проведенного исследования химической переработки фосфоритов Рягавере установлена зависимость качества продуктов от состава сырья и указаны условия для получения стандартных удобрений. Наиболее рационален из всех изученных — вариант получения аммофоса на основе фосфоритного концентрата с меньшим количеством магния. Необходимо продолжение работ по более эффективному обогащению руды и химической переработке фосфоритных концентратов Раквереского месторождения, в частности, по схеме азотнокислотного разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Раудсеп Р., Эскель Ю. Особенности геологического строения фосфоритоносной толщи южнее месторождения Тоолсе. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1980, т. 29, № 2, с. 84—86.
2. Петросянц Э., Загураев В., Кивит А., Мустыйги Э. Состояние и перспективы промышленного освоения Раквереской фосфоритоносной площади. — Изв. АН ЭССР. Геол., 1981, т. 30, № 2, с. 79—82.
3. Цуцульковский В., Юркова Л., Коренькова В. О флотационном обогащении железистых фосфоритов Раквереского района ЭССР. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1981, т. 30, № 2, с. 106—110.
4. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., 1975.
5. Окнина В. А. Методы анализа фосфатных руд. М., 1961.
6. Пылдме М. Э., Пылдме Ю. Х., Борисова Г. С. Определение фосфата усовершенствованным методом дифференциальной фотоколориметрии. — Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1976, № 397, с. 59—64.
7. Ando, J., Matsuno, S. The constitution, reactivity and thermal changes of phosphate ores. — Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, v. 39, N 9, p. 1915—1922.
8. Вейдерма М., Вескимяэ Х. Сравнительная физико-химическая и агрохимическая характеристика фосфоритных концентратов СССР. (Тр. научнотехн. конф. «Оболевые фосфориты как сырье для химической промышленности»). Таллин, 1968, с. 19—37.
9. Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А. Получение экстракционной фосфорной кислоты и двойного суперфосфата из фосфоритных концентратов месторождения Тоолсе. — Хим. промышленность, 1978, № 3, с. 193—196.
10. Аасамяэ Э., Вейдерма М., Ребане А. Исследование переработки фосфоритов месторождения Азери в двойной суперфосфат. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 3, с. 198—203.
11. Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А., Вескимяэ Х. И. Получение экстракционной H_3PO_4 и аммофоса из термически обработанных фосфоритов бассейна Каратау. — Хим. промышленность, 1974, № 10, с. 756—759.
12. Вейдерма М. А., Аасамяэ Э. Э., Лутсиус Л. Р. Получение двойного суперфосфата из эстонских фосфоритов камерным способом. — Хим. промышленность, 1971, № 10, с. 750—753.
13. Вейдерма М. А., Аасамяэ Э. Э. Исследование поточного способа получения двойного суперфосфата с применением различных видов сырья. — Хим. промышленность, 1973, № 10, с. 756—759.
14. Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А., Ребане А. И. Получение аммофоса и нитроаммофоски из фосфоритов месторождения Тоолсе. — Хим. промышленность, 1979, № 12, с. 722—724.
15. Аасамяэ Э., Вейдерма М., Ребане А. Исследование получения фосфорной кислоты и сложных удобрений из фосфоритов месторождения Азери. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 3, с. 204—209.
16. Позин М. Е., Варшавский В. Л., Одинцова Г. С., Вашкевич Н. Г. К вопросу о механизме загустевания магнийсодержащей фосфорной кислоты. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Л., 1977, с. 3—10.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
9/X 1981

E. AASAMÄE, M. VEIDERMA

RÄGAVERE FOSFORIIDI KOOSTIS JA HAPPELINE TÖÖTLEMINE

Artikkel käsitleb Rägavere (Rakvere raj.) fosforiidi flotatsiooni kontsentraatide väävelhappega töötlemise laboratoorset uurimist. On esitatud andmeid topeltsuperfosfaadi, ekstraktisoonfosforhappe ja liitväetiste (ammofoos ja nitroammofooska) kvaliteedi sõltuvuse kohta tooraines olevatest lisanditest (MgO , Fe_2O_3) ja näidatud standardsete väetiste saamise võimalusi.

E. AASAMÄE, M. VEIDERMA

INVESTIGATION OF COMPOSITION AND ACID TREATMENT OF RÄGAVERE PHOSPHORITE

The obtaining of double superphosphate, phosphoric acid and complex fertilizers (monoammonium phosphate and nitroammophoska) from flotation concentrates of Rägavere phosphorite (Estonian SSR) has been studied. Data are given concerning the influence of magnesium and iron content of the phosphorite on the quality of the fertilizers mentioned above. Conditions for receiving standard fertilizers are pointed out.