

ISSN 0201-8128

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA

**TOIMETISED**

**ИЗВЕСТИЯ**

АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

**КЕЕМΙΑ  
ХИМИЯ**

**32 | 4**

**1983**

## SISUKORD

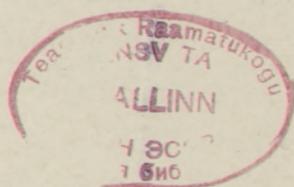
<i>Kaia Tõnsuaadu, M. Veiderma, M. Põldme.</i> Kovdori apatiidikonsentraadi fosforhappelis-termilise töötlemise produktide sulavus ja faasikoostis. <i>Resümee</i>	241
<i>E. Aasamäe, M. Veiderma.</i> Eesti fosforiidikonsentraatide kui happelise töötlemise tooraine hinnang. <i>Resümee</i>	245
<i>V. Võssotskaja, K. Urov.</i> Mineraalne mõju diktüoneemakilda termilise lagunemise saagisele ja koostisele. <i>Resümee</i>	251
<i>R. Veski, Leida Metsik, E. Sepp.</i> Mehaaniliselt aktiveeritud kukersiidi orgaanilise aine kontsentraadi oksüdeerimine lämmastikhappega. <i>Resümee</i>	258
<i>L. Kudrjavtseva, M. Kuus, A. Elvelt.</i> Molekulidevahelised vastastikmõjud <i>n</i> -alkeene sisaldavates süsteemides. <i>Resümee</i>	267
<i>N. Timojejeva, H. Rang, Sirje Viitmaa.</i> Küllastumata amiinide ekstraktsiooniomadused. 2. Uraani(VI) ekstraheerimine väävelhappe lahusest piperüleeni derivaatide amiinidega. <i>Resümee</i>	272
<i>M. Paberit, A. Aaviksaar.</i> Fermendi kahe vormi kineetiline avaldumine <i>p</i> -N,N,N-trimetüülammoonium-tsinnamoüülkümotrüpsiini hüdrolüüsil. <i>Resümee</i>	280

## LÜHITEATEID

<i>Kai Kuningas, Silvia Rang, Anne Orav, O. Eisen.</i> Küllastumata süsivesinike adsorptsiooni gaasikromatograafiline uurimine polüetüleenglükoolil 4000. <i>Resümee</i>	281
<i>K. Urov.</i> Põlevkiviõli isoprenoidsete alkaanide tekkimise mehhanismist. <i>Resümee</i>	283
<i>P.-E. Lomp, V. Simkin, N. Stepanov.</i> BO <sub>2</sub> molekuli mitteempüüriilised põhioleku ja ergastatud olekute arvutused. <i>Resümee</i>	286

## EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIAS

Akadeemia 37. aastakoosolek 30. märtsil 1983	289
--	-----



© Kirjastus «Periodika», ENSV TA Toimetised. Keemia, 1983

TOIMETUSKOLLEGIUM: ENSV TA akadeemikud O. Eisen (aseesimees) ja M. Veiderma, ENSV TA korrespondentliige O. Kirret (esimees), tehnikadoktor M. Gubergrits, keemiadoktorid I. Klesment, O. Lille ja K. Lääts, keemiakandidaat A. Aaviksaar.

Toimetuse address: 200 101 Tallinn, Estonia pst. 7. Tel. 605-792.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ: академики АН ЭССР М. Вейдерма, и О. Эйзен (зам. председателя), член-корреспондент АН ЭССР О. Киррет (председатель), доктор технических наук М. Губергриц, доктора химических наук И. Клесмент, Ю. Лилле и К. Лээтс, кандидат химических наук А. Аавиксаар.

Адрес редакции: 200101 Таллин, бульв. Эстония, 7. Тел. 605-792.

Ajakiri ilmub kord kvartalis.

Журнал выходит один раз в квартал.

Peatoimetaja M. Raudsepp. Toimetajad N. Dvorjadkina ja K. Riikoja. Tehniline toimetaja J. Reier. Korrektorid L. Sein ja N. Raudsepp.

Сдано в набор 29/VI 1983. Подписано в печать 6/Х 1983. Бумага глубокой печати, 70×108/16. Печ. л. 3,5 + 0,5 прилож. Усл. печ. л. 5,6. Уч.-изд. л. 5,4. Тираж 650. МВ-07651. Заказ 2464. Типография им. Х. Хейдеманна, Тарту, ул. Юликооли, 17/19. I. Издательство «Периодика», Таллин, Пярнуское шоссе, 8.

Э. ААСАМЯЭ, М. ВЕЙДЕРМА

## ОЦЕНКА ЭСТОНСКИХ ФОСФОРИТНЫХ КОНЦЕНТРАТОВ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Существует классификация фосфоритных руд Прибалтийского бассейна с их разделением на четыре типа: чистые, магнезиальные, железистые и железисто-магнезиальные [1]. За основу классификации приняты соотношения масс  $MgO:P_2O_5$  и  $Fe_2O_3:P_2O_5$  в рудах (т. н. магниевый и железистый модули). Требования к качеству фосфоритных концентратов этого бассейна, предназначенных для кислотной переработки, установлены лишь для концентрата Кингисеппского месторождения (МРТУ 6-12-18-75): содержание  $MgO$  и полуторных оксидов ( $R_2O_3$ ) в нем не должно превышать соответственно 2,5 и 3% (при содержании не менее 28%  $P_2O_5$ ).

Фосфориты Эстонской ССР имеют относительно переменный состав, значительно различаются по содержанию примесей и получаемые из них концентраты. Как известно, при кислотной переработке фосфатного сырья вредными примесями являются прежде всего соединения железа и алюминия (полуторные оксиды), а также магния. С целью оценки пригодности концентратов эстонских фосфоритов для кислотной переработки в фосфорные и сложные удобрения нами представлена их классификация с учетом содержания вышеуказанных вредных примесей.

Учитывая, что в эстонских фосфоритах, как правило, содержание  $Fe_2O_3$  составляет более 75—80% суммы полуторных оксидов, можно ограничиться определением лишь  $Fe_2O_3$  и  $MgO$ .

При установлении критерия пригодности сырья необходимо было выделить из числа железосодержащих минералов пирит, поскольку последний, в отличие от большинства других железосодержащих минералов природных фосфатов, практически не растворяется в средах, образующихся при серно- и фосфорнокислотной переработке природных фосфатов, и входит в состав нерастворимого балластного остатка. При азотнокислотных методах переработки фосфатного сырья пирит, наоборот, интенсивно реагирует с кислотой и этим вызывает выделение оксидов азота, вспенивание пульпы и другие неблагоприятные явления. Содержание пирита в эстонских фосфоритах достигает иногда 80% от общего количества железосодержащих минералов (в пересчете на  $Fe_2O_3$ ).

Таким образом, при характеристике эстонских фосфоритов необходимо отдельно представить содержание как сульфидных железосодержащих минералов (т. н. пиритное железо), так и железа в виде других минералов — гидроксидов, глауконита, фосфатов, сульфатов и др. (непиритное железо). Различные формы железа можно установить по данным определения в фосфорите общего железа, общей и сульфатной серы (%) [2] по следующим формулам:

сульфидная сера ( $SO_3$ ) = общая сера ( $SO_3$ ) — сульфатная сера ( $SO_3$ ), %

$$\text{пиритное железо (Fe}_2\text{O}_3) = \frac{\text{сульфидная сера (SO}_3) \times 160}{4 \times 80},$$

непиритное железо ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) = общее железо ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) — пиритное железо ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Данные анализов флотационных фосфоритных концентратов, полученных в заводских условиях (месторождения Маарду), при опытно-промышленных испытаниях или в лабораторных условиях (новые месторождения — Тоолсе, Азери-Сака, Раквере\*), свидетельствуют о значительных колебаниях содержания примесей как по месторождениям, так и в пределах одного месторождения (табл. 1).

На основе результатов лабораторных исследований процессов переработки эстонских фосфоритов серной и фосфорной кислотами установлено [3-8], что для получения из них концентрированных фосфорных и сложных удобрений стандартного качества модули примесей в концентратах не должны превышать следующие величины:

а) при получении двойного суперфосфата с применением экстракционной фосфорной кислоты из кольскового апатита: модуль непиритного железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$  — до 4—5%, магния  $\text{MgO} : \text{P}_2\text{O}_5$  — до 8—9%, комплексный модуль (сумма указанных двух модулей) — до 12—14%;

б) при получении аммофоса и сернокислотной нитроаммофоски: модуль непиритного железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$  — до 7—8%, магния  $\text{MgO} : \text{P}_2\text{O}_5$  — до 15—16%, комплексный модуль — до 20—22%.

При азотнокислотной переработке фосфоритов наиболее важен модуль пиритного железа, который должен иметь минимальное значение. Однако предварительным обжигом фосфорита либо введением в процесс специальных добавок можно устранить отрицательное влияние пиритного железа [9-11].

В соответствии с полученными данными эстонские фосфоритные концентраты, с точки зрения пригодности для процессов кислотной переработки, разделены на 8 типов (табл. 2), из них 4 относятся к простым, 4 — к сложным разновидностям концентрата (последние отличаются повышенным значением двух или трех модулей). Пиритовым типом считаются концентраты, у которых более 50% общего железа представлено пиритом и модуль пиритного железа составляет свыше 5%. Ферроидными названы такие концентраты, у которых модуль непиритного железа 5—8%.

Среди изученных фосфоритных концентратов различных месторождений наиболее часто встречаются следующие типы:

- Маарду — пиритовый,
- Тоолсе — пиритовый и ферроидный,
- Азери-Сака — пирито-магнезиальный,
- Раквере — ферроидно-магнезиальный.

Таблица 1

Показатели фосфоритных концентратов

Месторождение	Содержание $\text{P}_2\text{O}_5$ , %	Модули, %		
		$\text{MgO} : \text{P}_2\text{O}_5$	пирит. $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$	непирит. $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$
Маарду	24—31	1—5	5—11	1,3—3
Тоолсе	22—29	3—12	3—13	2,4—10
Азери-Сака	24—30	7—16	0,7—14	3,1—6
Раквере	24—30	6—16	0,4—7	3,4—6

\* Фосфоритные концентраты новых месторождений получены Государственным научно-исследовательским институтом горнохимического сырья и Управлением геологии ЭССР.

Классификация фосфоритных концентратов

Тип (разновидность)	Модули, %		
	магния $MgO : P_2O_5$	пиритного железа пирит. $Fe_2O_3 : P_2O_5$	непиритного железа непирит. $Fe_2O_3 : P_2O_5$
<b>Простые</b>			
Чистый	0—9	0—5	0—5
Ферроидный	0—9	0—5	5—8
Пиритовый	0—9	>5	0—5
Магнезиальный	9—16	0—5	0—5
<b>Сложные</b>			
Ферроидно-пиритовый	0—9	>5	5—8
Ферроидно-магнезиальный	9—16	0—5	5—8
Пирито-магнезиальный	9—16	>5	0—5
Ферроидно-пиритомагнезиальный	9—16	>5	5—8

В двух образцах концентрата Тоолсеского месторождения величины модулей превышают значения, которые в классификации даются как предельные. Ферроидно-пиритовый тип концентрата не обнаружен.

Для получения двойного суперфосфата наилучшим сырьем являются чистый и пиритовый типы концентрата. При получении аммофоса и сернокислотной нитроаммофоски могут быть с успехом использованы также ферроидный, магнезиальный и пирито-магнезиальный типы концентрата. Применение концентратов ферроидно-магнезиального и ферроидно-пирито-магнезиального типов при получении удобрений связано с большими трудностями, и этот вопрос требует дальнейшего изучения. Для азотнокислотной переработки наиболее подходящим сырьем служат непиритные типы концентратов.

Наиболее пестры по составу и значению модулей концентраты месторождений Ракверы и Азери-Сака (по четыре типа). Поэтому уточнение распространения руд отдельных типов, также как и разработка более эффективных способов и режимов их обогащения, представляется задачей первостепенной важности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Загураев В. Г., Хазанович К. К., Шувалова Н. К. Предварительная классификация геолого-промышленных типов ракушечных руд Прибалтики. Горнохим. пром-сть. Науч.-техн. реф. сб. (НИИТЭХИМ), вып. 2. М., 1982, 1—3.
2. Окнина В. А. Методы химического анализа фосфатных руд. М., 1961.
3. Аасамяз Э. Э., Вейдерма М. А. Получение экстракционной фосфорной кислоты и двойного суперфосфата из фосфоритных концентратов месторождения Тоолсе. — Хим. пром-сть, 1978, № 3, 193—196.
4. Аасамяз Э. Э., Вейдерма М. А., Ребане А. И. Получение аммофоса и нитроаммофоски из фосфоритов месторождения Тоолсе. — Хим. пром-сть, 1979, № 12, 722—724.
5. Аасамяз Э. Э., Вейдерма М. А. Получение экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса из тоолсеских фосфоритных концентратов различной степени обогащения. — Хим. пром-сть, 1982, № 7, 406—408.
6. Аасамяз Э., Вейдерма М., Ребане А. Исследование переработки фосфоритов месторождения Азери в двойной суперфосфат. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 3, 198—203.
7. Аасамяз Э., Вейдерма М., Ребане А. Исследование получения фосфорной кислоты и сложных удобрений из фосфоритов месторождения Азери. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, 28, № 3, 204—209.

8. Аасмяэ Э., Вейдерма М. Состав и кислотная переработка фосфорита участка Рягавере. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 169—174.
9. Аасмяэ Э. Э., Вейдерма М. А., Кудрявцева Е. Н. Исследование азотнокислотного разложения тоолсеского фосфорита. — Тр. Таллин. политех. ин-та, № 479. Неорг. химия и технология, I. Таллин, 1980, 3—11.
10. Вескимяэ Х. И., Вейдерма М. А., Аасмяэ Э. Э., Куусик Р. О. Исследование обжига и азотнокислотного разложения обожженных фосфоритов Эстонской ССР. — Тр. Таллин. политех. ин-та, № 479. Неорг. химия и технология, I. Таллин, 1980, 13—20.
11. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья. Под ред. А. Л. Гольдинова и Б. А. Копылева. Л., 1982, 58.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию  
1/II 1983

E. AASAMAE, M. VEIDERMA

### EESTI FOSFORIIDIKONTSENTRAATIDE KUI HAPPELISE TÖÖTLEMISE TOORAINE HINNANG

Artiklis on esitatud Eesti fosforiidikontsentraatide liigitus (8 liiki), mis põhineb fosforiidis esinevate lisandite (magneesiumi, püriitse ja mittepüriitse raua ühendid) ja  $P_2O_5$  suhete (nn. moodulite) erinevusel, seega tooraine sobivusel mineraalväetiste valmistamiseks.

E. AASAMAE, M. VEIDERMA

### EVALUATION OF ESTONIAN PHOSPHORITE CONCENTRATES AS RAW MATERIAL FOR ACIDULATION

Estonian phosphorite concentrates as raw material for producing mineral fertilizers are divided into 8 groups. As a basis for the arrangement, the weight ratios of the magnesium, pyritic and nonpyritic iron content to  $P_2O_5$  (modules) have been used.