

661
В 38

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР
БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИМ. С.М. КИРОВА

На правах рукописи

661. 632

Вескимяэ Хельги Иоханнесовна

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЖИГА И КИСЛОТНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ОБОЖЖЕННЫХ ФОСФОРИТОВ

05.17.01 – технология неорганических веществ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

М и н с к 1979

Работа выполнена в проблемной лаборатории минеральных удобрений и кормов Таллинского политехнического института.

Научный руководитель -
член -корр. АН ЭССР, доктор технических наук,
профессор Вейдерма М.А.

Официальные оппоненты -
доктор технических наук, профессор Зиник Р.Ю.;
кандидат технических наук, старший научный
сотрудник Быск В.В.

Ведущая организация -
Научно-исследовательский институт по удобрениям
и инсектофунгицидам им. Я.В.Самойлова.

Защита состоится 4 апреля 1979 г. в 10 часов на заседании специализированного совета К 056.01.03 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском технологическом институте им. С.М.Кирова.

Адрес: 220630, г.Минск-50, ул. Свердлова 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им. С.М.Кирова.

Автореферат разослан "26" февраля 1979 г.

Ученый секретарь специализированного
совета кандидат химических наук

Дзюба Е.Д.

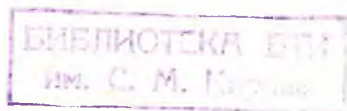
5275ap

Актуальность проблемы. В соответствии с основными направлениями развития народного хозяйства СССР, принятыми XXV съездом КПСС, в десятой пятилетке предусматривается увеличение производства минеральных удобрений в 1,6 раза, в т.ч. фосфорных удобрений в два раза. Развитие производства фосфорных удобрений непосредственно связано с необходимостью расширения фосфатно-сырьевой базы главным образом за счет более широкого использования низкосортных фосфоритов. В условиях вовлечения в химическую переработку бедных фосфоритов разного генезиса, структуры, состава и свойств с одновременным повышением требований к качеству конечных продуктов их переработки разработка новых эффективных способов обогащения и облагораживания фосфатного сырья приобретает особое значение. Эффективное обогащение фосфоритов ряда месторождений (в особенности фосфоритов с высоким содержанием карбонатов, органического вещества и пирита) затруднительно без применения термической обработки (обжига). Этим обуславливается необходимость проведения научно-исследовательских и опытных работ по обжигу и химической переработке обожженных фосфоритов.

Целью работы было исследование обжига фосфоритов разных месторождений в сочетании с кислотной переработкой обожженных продуктов, определение целесообразности и оптимальных условий обжига в зависимости от состава фосфата и варианта кислотной переработки.

Научная новизна.

I. В результате комплексного термического анализа и систематического изучения обжига фосфоритов различных месторождений СССР в условиях стационарного и псевдоожиженного слоев получены новые данные о физико-химических превращениях в фосфоритах при нагреве, в частности, об окислении



пирита и органического вещества, образовании и связывании свободных оксидов кальция и магния, выделении углекислоты из карбонатов и фосфатного минерала, изменении структуры фосфорита и растворимости фосфата и примесей. Показано влияние температуры, времени и способа обработки и гомогенности состава сырья на эти превращения.

2. Установлены оптимальные условия обжига для высококарбонатных фосфоритов Каратау, обеспечивающие интенсивную декарбонизацию с сохранением максимального количества оксидов кальция и магния в свободном виде. Для фосфоритов Эстонской ССР определены условия обжига, обеспечивающие устранение потерь кислоты и снижение растворимости соединений железа при азотнокислотной переработке.

3. Теоретически обоснован и экспериментально разработан термохимический способ извлечения магния из высококарбонатного фосфатного сырья, заключающийся в карбонизации суспензии, получаемой при гашении водой обожженного природного фосфата, до pH 6-7 и разделении фаз.

4. Установлены особенности в протекании процессов кислотного разложения фосфоритов, вызванные предварительным обжигом или термохимическим обогащением сырья, в зависимости от состава фосфорита и вида кислоты.

Практическая ценность

1. Установлены виды фосфатного сырья и варианты его кислотной переработки, при которых обжиг является экономически наиболее эффективным — фосфаты с высоким содержанием карбонатов (фосфориты бассейна Каратау) при всех вариантах кислотной переработки, фосфаты с высокой окисляемостью (эстонские фосфориты) при азотнокислотной их переработке.

2. В результате испытаний на крупнолабораторной печи непрерывного действия и расчетов процесса и аппаратуры обжига в псевдоожиженном слое определены основные режимные и технико-экономические показатели обжига (удельная производительность печи, расходные коэффициенты сырья и топлива, стоимость обжига и др.).

3. Разработан термохимический способ обогащения высококарбонатного магнийсодержащего фосфатного сырья, позволяющий получать качественное сырье для производства экстракционной фосфорной кислоты и концентрированных фосфорных и сложных удобрений.

4. Показана возможность расширения фосфатно-сырьевой базы, интенсификации процессов кислотной переработки природных фосфатов и повышения качества минеральных удобрений при использовании обжига фосфатного сырья.

5. По результатам исследований, проведенных нами и в ГИГХС, Минхимпромом принято решение о проведении опытно-промышленных испытаний и внедрении обжига фосфоритов в промышленности.

Апробация работы. Результаты выполненных исследований докладывались и обсуждались на научно-технической конференции по проблемам фосфора и его производных (Ленинград, 1969 г.), на III Всесоюзном совещании по фосфатам (Рига, 1971 г.), на VIII и IX Всесоюзных конференциях по технологии неорганических веществ (Одесса, 1971 г., Пермь, 1974 г.), на научно-техническом семинаре "Обжиг и обезфторивание природных фосфатов" (Таллин, 1975 г.) и на III Научно-технической конференции "Минеральные удобрения и их применение в сельском хозяйстве" (Варна, 1975 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано восемь научных статей и пять тезисов докладов.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы, включающего 234 наименования работ отечественных и зарубежных авторов, и приложений. Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, включая 50 таблиц и 28 рисунков.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ

Основными объектами исследования были оболочные фосфориты Прибалтики (месторождения Маарду, Тоолсе, Кингисепи) и высококарбонатные фосфориты Каратауского бассейна (место-

Таблица I

Химический состав исходных фосфоритов

Месторождение	Содержание, %										Окисляемость, мл/г	
	P ₂ O ₅	CaO	MgO	CO ₂	Fe ₂ O ₃	R ₂ O ₃	F	SO ₃ сульфатн.	SO ₃ сульфидн.	нерастворимого остатка		орг. вещ.
Маарду I	27,75	39,15	1,55	2,55	2,56	3,20	2,75	0,62	4,18	20,3	0,42	48,5
Маарду II	31,35	44,65	1,25	3,12	1,95	2,51	2,99	0,66	2,38	10,4	0,46	49,0
Тоолсе I	29,78	43,87	1,09	4,40	4,31	4,63	2,87	0,73	7,14	10,2	0,30	66,8
Тоолсе II	28,20	40,99	0,84	3,45	3,34	3,50	2,82	0,63	5,00	17,7	0,65	64,6
Кингисеш	28,85	44,35	3,14	8,27	1,17	1,40	3,18	0,40	0,10	13,0	0,30	11,5
Джанатас I	27,53	45,95	4,33	10,80	0,26	0,96	2,58	0,39	0,13	9,5	0,22	10,9
Джанатас II	24,60	38,55	4,10	7,75	1,53	2,67	2,65	0,40	1,02	17,3	0,64	12,0

Примечание: Образец I фосфорита Джанатас представляет карбонатную, образец II - кремнисто-карбонатную разновидность данного сырья.

рождение Джанатас). Наряду с ними были использованы образцы фосфоритов Егорьевского и Чилисайского месторождений. Порошковидные исходные образцы перед обжигом в псевдоожиженном слое были предварительно гранулированы с введением раствора сульфитно-спиртовой барды в качестве связующей добавки. Химический состав основных образцов приведен в таблице I.

При анализе сырья нами с применением метода избирательного растворения определено количество диоксида углерода, входящего в структуру фосфатного минерала фосфоритов (фторкарбонатапатита). Установлены значительные различия в этом показателе для фосфоритов разных месторождений. Так, соотношение масс CO₂:P₂O₅ в фосфатном минерале оболочек фосфоритов Прибалтийского бассейна составляет 0,08-0,09, а для желваковых фосфоритов русской платформы - 0,17-0,19. Показано, что по мере увеличения соотношения CO₂:P₂O₅ в фосфатном веществе исследованных природных фосфатов изменяются их физические и структурные свойства: снижаются удельная и объемная плотность, параметр "а" кристаллической решетки фосфатного минерала, повышается пористость (общая удельная поверхность), растворимость и реакционная способность фосфата. При определении окисляемости сырья использован метод титрования сернокислотной вытяжки фосфорита 0,1 н раствором KMnO₄. Определены с применением высокотемпературного микроскопа температуры деформации и начала плавления фосфоритов, находящиеся в пределах 1130-1230 и 1180-1480°C, соответственно.

На основе анализа результатов определения состава и свойств фосфоритов, основные исследованные образцы можно разделить как объекты термической переработки в две группы. Первую группу составляют образцы фосфоритов месторождений Маарду и Тоолсе, имеющие наиболее высокую окисляемость в основном за счет содержания органического вещества и пирита. Вторую группу составляют пробы фосфоритов месторождений Джанатас и Кингисеш, имеющие малую окисляемость, но содержащие в значительном количестве карбонаты, в том числе карбонат магния.

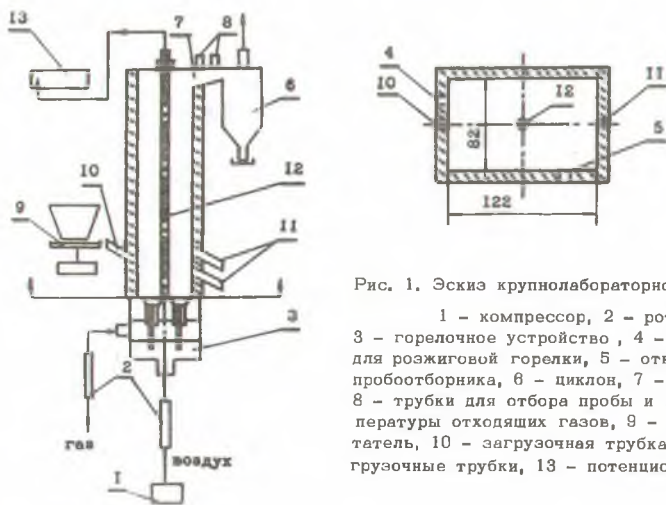


Рис. 1. Эскиз крупнолабораторной установки:

1 - компрессор, 2 - ротаметры, 3 - горелочное устройство, 4 - отверстие для розжиговой горелки, 5 - отверстие для пробоотборника, 6 - циклон, 7 - газоход, 8 - трубки для отбора пробы и измерения температуры отходящих газов, 9 - дисковый питатель, 10 - загрузочная трубка, 11 - выгрузочные трубки, 13 - потенциометр.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОБЖИГЕ ФОСФОРИТОВ

Физико-химические превращения, происходящие в фосфоритах при нагревании, изучены в стационарном слое в электропечи и в псевдоожиженном слое в крупнолабораторной печи с сжиганием бытового газа в кипящем слое частиц фосфорита (рис. 1). Использованы методы химического анализа, дериватографии, инфракрасной спектроскопии, электронной микроскопии и избирательного растворения.

Кривые термического анализа оболочных фосфоритов Тоолеского и Кингисеппского месторождений приведены на рис. 2. Дополнительно к обычной методике термического анализа впервые для фосфоритов определено количество CO_2 , выделяемого при нагреве образца в потоке кислорода (рис. 3). Установлено, что в результате окисления органического вещества выделение CO_2 начинается уже при 250°C . Основная часть органического вещества окисляется при температурах до $600-700^\circ\text{C}$, но окисление завершается лишь при $1150-1200^\circ\text{C}$. Это свидетельствует о многообразии органического

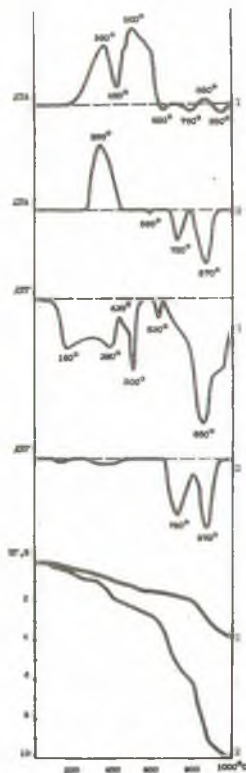


Рис. 2. Дериwатограммы тоолсекого II (1) и кингисепского (2) фосфоритов.

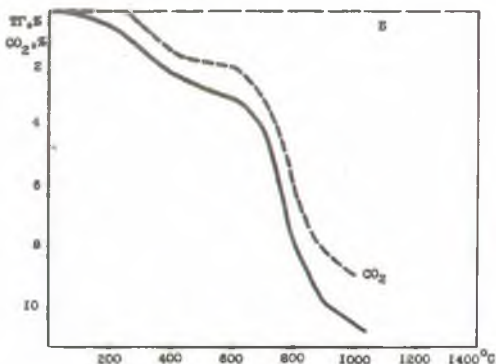
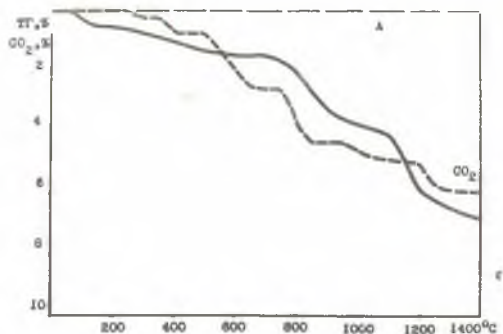


Рис. 3. Потеря CO_2 и общей массы при термическом анализе тоолсекого II (А) и кингисепского (Б) фосфоритов.

вещества оболочных фосфоритов. Выделение CO_2 выше $600\text{--}700^\circ\text{C}$ происходит в основном за счет термической диссоциации доломита (в особенности у кингисепского фосфорита) и кальцита, а также разложения фторкарбонатапатита. При этом, как показывает определение разных форм CO_2 в продуктах нагрева, диссоциация карбонатов в основном предшествует разложению фторкарбонатапатита, которое завершается лишь при 1250°C .

Окисление пирита при нагреве тоолсеского фосфорита происходит в интервале температур от 400–500 до 700°C. Ступенчатое окисление пирита до сульфатов связано с увеличением массы (за счет связывания кислорода воздуха) и поэтому в интервале температур 550–1100°C масса выделяемого CO₂ у тоолсеского фосфорита превышает общую потерю массы (рис. 3А). Окислением органического вещества и пирита обусловлены пики на кривых ДТА при 330, 360 и 500°C (рис. 2). Выделение основной части связанной воды происходит при температурах до 550°C.

Нагревание фосфорита обуславливает также изменения в его физической структуре: происходит укрупнение частиц и уменьшение удельной поверхности фосфорита от 5–6 м²/г у исходных фосфоритов до 0,7–1,5 у проб, нагретых до температуры 1100°C. Это приводит к снижению реакционной способности фосфорита, выражающейся в уменьшении растворимости фосфата в кислотах.

Кинетика физико-химических превращений в значительной степени зависит от способа нагрева и условий контактирования фосфорита с газовой фазой. При нагреве в стационарном слое в тиглях они протекают относительно медленно и с разной глубиной по мере увеличения расстояния от поверхности слоя. Проводя такой нагрев длительно в изотермических условиях, можно более четко разделить отдельные превращения, которые при динамическом нагреве и в псевдооживленном слое накладываются друг на друга.

При обжиге в псевдооживленном слое при температуре 900–950°C сульфидная сера (пирит) окисляется полностью в течение 10–20 минут. При этом содержание сульфатной серы увеличивается в 3–4 раза (табл. 2). Разложение образующихся сульфатов завершается при температуре выше 1100°C. Сгорание органического вещества и окисление пирита обуславливают резкое снижение окисляемости (таблица 2). При 900–950°C выделяется в газовую фазу 30–35% от исходного фтора.

Поскольку основной целью обжиги эстонских фосфоритов является, наряду с декарбонизацией, устранение их окисляемости, то на основе результатов данной работы оптималь-

Т а б л и ц а 2

Результаты обжига эстонских фосфоритов
в псевдоожиженном слое

Образец фосфорита	Темпера- тура обжига, °С	Время обжи- га, мин.	Содержание, %				Окис- ляе- мость, мл/г
			CO ₂	SO ₃ общ.	SO ₃ суль- фатн.	SO ₃ суль- фидн.	
Маарду I	исход- ный		2,55	4,80	0,62	4,18	48,5
	900	5	0,95	2,18	1,97	0,21	10,5
		30	0,66	2,02	1,98	0,04	5,1
	1100	5	0,18	0,71	0,69	0,02	1,4
		30	0,14	0,53	0,53	0	1,1
	1200	5	0,39	0,19	0,19	0	2,8
30		0,02	0,17	0,17	0	1,0	
Тоолсе I	исход- ный		4,40	7,87	0,73	7,14	66,8
	950	5	0,69	3,39	3,37	0,02	-
		30	0,48	3,14	3,14	0	1,9

ными условиями обжига в печи кипящего слоя можно считать температуру 900–950°C и продолжительность 10–20 минут.

У фосфоритов месторождения Джанатас наиболее сильные термические эффекты наблюдаются при температурах 720–730 и 880°C (рис. 4), что вызвано термической диссоциацией доломита. Из результатов исследования кинетики декарбонизации, а также образования и связывания свободных оксидов кальция и магния при обжиге дробленого карбонатного фосфорита (рис. 5А) в печи кипящего слоя, видно, что для достижения наиболее высокого содержания свободных оксидов требуется 10–15 минут при температуре 850°C или от двух до пяти минут при температуре 1050°C. В случае обжига дробленой кремнисто-карбонатной разновидности фосфорита содержание свободных оксидов остается значительно более низким из-за более полного протекания вторичной реакции их связывания с силикатной частью фосфорита. В случае обжига гранулированного тонкоизмельченного фосфорита (рис. 5Б) скорость декарбонизации, по сравнению с обжигом неизмельченного фосфорита, увеличивается. Однако содержание свободных оксидов при этом снижается – даже в обожженном карбонатном фосфорите оно не

превышает 1-2%, что также обусловлено более полным связыванием свободных оксидов вследствие гомогенизации состава сырья.

Таким образом, основная цель обжига высококарбонатных фосфоритов – интенсивная декарбонизация с сохранением максимального количества оксидов кальция и магния в свободном виде – достигается наиболее эффективно при кратковременном обжиге негомогенизированного сырья в псевдоожиженном слое при 900–950°C. Зависимость степени декарбонизации фосфорита месторождения Джанатас (y , %) в печи кипящего слоя от температуры (x_1 , в интервале 850–1150°C), продолжительности обжига (x_2 , в интервале 1–10 минут) и содержания нерастворимого остатка (x_3 , в интервале 9,4–17,3%) выражается уравнениями, полученными с помощью статистической обработки опытных данных (матрица планирования типа 2³), которые описывают эксперимент адекватно с 95%-ной вероятностью:

$$y = -142,700 + 0,199 x_1 + 27,340 x_2 + 5,450 x_3 - 0,0207 x_1 x_2 - 0,0042 x_1 x_3 - 0,2125 x_2 x_3 \quad (x_2 = 1 - 5 \text{ мин})$$

$$y = -118,460 + 0,178 x_1 + 13,940 x_2 + 4,550 x_3 - 0,0106 x_1 x_2 - 0,0034 x_1 x_3 - 0,1860 x_2 x_3 \quad (x_2 = 1 - 10 \text{ мин}).$$

В работе показаны также особенности термических превращений фосфоритов Егорьевского и Чилисайского месторождений, в частности изменение растворимости соединений железа при обжиге в печи кипящего слоя.

Для определения основных технических показателей процесса обжига проведены опыты обжига дробленого фосфорита (с размером частиц 1–4 мм) месторождения Джанатас при 950°C в непрерывнодействующей установке производительностью 2–3 кг/час. Найдено, что удельная производительность печи составляет в среднем 2–2,5 т на 1 м³ псевдоожиженного слоя в час при степени декарбонизации фосфорита 93–95%. В результате экспериментов и расчетов материального и теплового баланса, а также изучения гидродинамики псевдоожижения

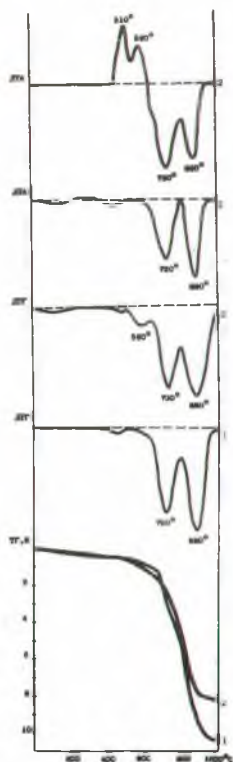


Рис. 4. Дериватограммы карбонатного (1) и кремнисто-карбонатного (2) фосфоритов месторождения Джанатас.

частиц фосфорита, определены основные режимные показатели процесса по зонам печи, удельные расходы сырья (1,24 т/т) и условного топлива (88 кг/т). При этом в качестве аппарата для обжига принята трехзонная печь кипящего слоя, с зонами подогрева сырья, обжига и охлаждения продукта. Даны рекомендации по конструкции основных элементов печи (горелки, газораспределительные решетки, перегородки и др.) при работе на газовом или жидком топливе.

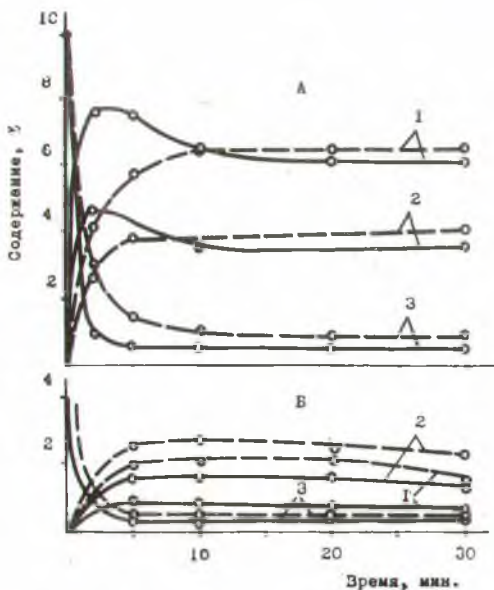
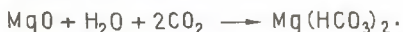


Рис. 5. Кинетические кривые изменения состава карбонатного фосфорита Джанатас: А - дробленая руда; Б - гранулированная измельченная руда, температура обжига - 850^oС (пунктирные кривые) и 1050^oС (сплошные кривые); 1 - своб. СаО, 2 - своб. MgO, 3 - СО₂.

ХИМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ОБОЖЖЕННЫХ КАРБОНАТ- СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОРИТОВ

Для увеличения эффективности использования термически обогащенного карбонатсодержащего фосфатного сырья в процессах кислотной переработки необходимо извлечение свободных оксидов кальция и магния, образующихся при обжиге. Существующие способы их извлечения путем оттирки обожженного фосфата с последующей классификацией частиц различного размера и плотности недостаточно эффективны. В настоящей работе, в результате расчетов и экспериментов карбонизации водной суспензии, установлено, что растворимость оксида магния в растворе угольной кислоты резко повышается при pH 6-7. Опираясь на полученные данные, разработан новый термохимический способ обогащения карбонатсодержащих фосфоритов, в особенности с целью извлечения из них магния, защищенный авторским свидетельством СССР (№ 483346, опубл. 1975).

По этому способу извлечение магния проводят путем его растворения при карбонизации водной суспензии обожженного фосфорита до pH 6-7 вследствие образования при этом растворимого бикарбоната магния:



Растворение магния при соотношении Ж:Т=10 и 25°C составляет 90% от общего количества свободного оксида магния в обожженном сырье. Переход Са в раствор происходит в основном за счет растворения образовавшегося при гашении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и увеличивается с повышением соотношения Ж:Т и снижением температуры. При Ж:Т=30 и 25°C степень растворения кальция составляет 91%. В зависимости от поставленной цели - извлечение только MgO, или как CaO, так и MgO - обработку обожженного фосфорита проводят либо одностадийно (только карбонизация водной суспензии), либо двухстадийно (гашение с последующим разделением фаз и карбонизация). Для регенерации и рециркуляции воды в двухстадийном процессе целесообразно объединить растворы из стадии гашения и карбонизации для осаждения малорастворимых гидроксидов магния и карбоната кальция:



добавляя при недостатке кальция в растворе, как и в одностадийном процессе, соответствующее количество извести. Показано, что замена чистой воды регенерированной не ухудшает извлечение свободных оксидов.

По результатам исследований разработана принципиальная технологическая схема термохимического обогащения высококарбонатных фосфоритов. В случае извлечения только магния (рис. 6) она включает обжиг фосфорита в печи кипящего слоя, мокрое измельчение и изготовление водной суспензии обожженного фосфорита, карбонизацию суспензии в колонне с провальными тарелками, разделение фаз гидроциклонированием и центрифугированием, сушку продукта и регенерацию вод. Отходящие из печи газы используются для сушки концентрата, а затем для карбонизации исходной суспензии.

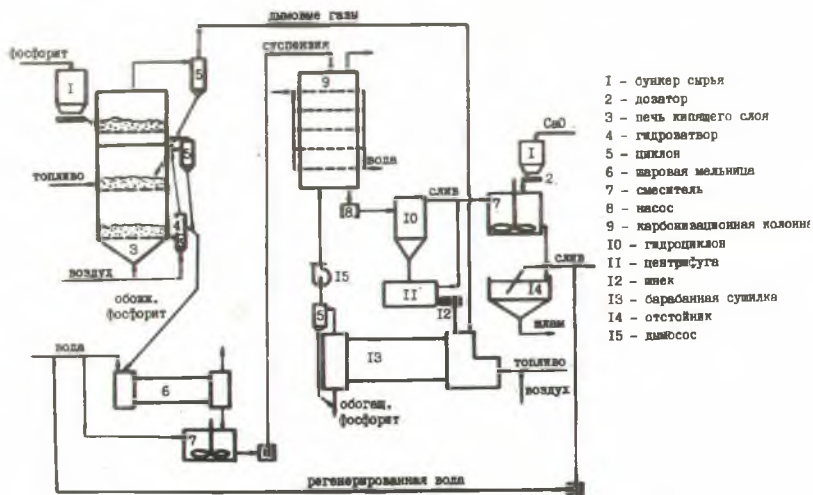


Рис. 6. Технологическая схема термохимического обогащения для извлечения магния.

В результате термохимического обогащения фосфорита месторождения Джанатас достигнуто значительное повышение качества фосфатного сырья (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Изменение состава фосфорита месторождения Джанатас
при двухстадийном термохимическом обогащении

Показатели	Карбонатный фосфорит			Кремнисто-карбонатный фосфорит		
	исходный	обоженный при 950°C	термохимически обогащенный	исходный	обоженный при 950°C	термохимически обогащенный
Содержание, %						
P ₂ O ₅	27,57	30,49	35,72	24,41	26,58	29,10
CaO	45,29	50,00	48,25	38,85	42,54	40,80
MgO	4,24	4,28	0,82	4,13	3,88	1,46
F	2,58	3,01	3,44	2,65	2,31	2,54
CO ₂	9,81	0,48	0,82	8,24	0,41	0,94
Соотношение масс						
CaO : P ₂ O ₅	1,64	1,64	1,35	1,60	1,60	1,40
MgO : P ₂ O ₅	0,15	0,14	0,02	0,17	0,15	0,05
F : P ₂ O ₅	0,09	0,09	0,09	0,11	0,09	0,09

ВЛИЯНИЕ ОБЖИГА ФОСФОРИТОВ НА ПРОЦЕССЫ КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

Эффективность обжига фосфатного сырья в процессах кислотного разложения во многом зависит от состава и свойств фосфата и варианта его кислотной переработки.

Экстракцию фосфорной кислоты проводили по дигидратному режиму с использованием циклического метода имитации непрерывного способа с трехкратной промывкой фосфогипса. Каждый образец фосфорита подвергали 3-6 последовательным циклам экстракции до достижения концентрации продукционной кислоты 21-25% P₂O₅.

При исследовании влияния обжига на растворимость примесей магния и железа при сернокислотной экстракции фосфоритов выяснено, что при переработке егорьевского и джанатасского фосфоритов в результате обжига в печи кипящего

слоя при 850–1050⁰C несколько снижается растворимость магния, а для кремнисто-карбонатного фосфорита Джанатас и мнотого чилисайского концентрата – также растворимость железа.

Обжиг маардуского и тоолдеского фосфорита вызывает увеличение растворимости железа в связи с переходом мало-растворимого в процессах серно- и фосфорнокислотного разложения пирита в более растворимые оксиды железа. Так, степень растворения железа для необоженного маардуского фосфорита составляет 20%, а для обоженного при 900–1200⁰C фосфорита – 60–70%. Поэтому в данном случае обжиг не может быть рекомендован, несмотря на то, что имеются и положительные эффекты – увеличивается скорость фильтрации фосфогипса и устраняется вспенивание при разложении сырья.

При получении двойного суперфосфата из оболочных фосфоритов (в качестве вторичного фосфата), вследствие особой чувствительности этого процесса к реакционности фосфорита, обжиг ухудшает показатели процесса за счет укрупнения частиц и уменьшения удельной поверхности фосфорита при обжиге. Например, при камерном способе при применении необоженного и обоженного тоолдеских фосфоритов коэффициент разложения сырья в конечном продукте составляет, соответственно, 93 и 84%.

Опыты получения из высококарбонатных фосфоритов месторождения Джанатас экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса показали, что термохимическое обогащение этих фосфоритов является весьма эффективным и способствует улучшению всех основных показателей процесса: коэффициент разложения увеличивается от 92 до 98%, снижается расходный коэффициент H_2SO_4 (при переработке продуктов термохимического обогащения – на 17–19%), повышается в 1,4–1,5 раза скорость фильтрации, уменьшается влажность промного фосфогипса, устраняется обильное пеновыделение в реакторе. Кроме того, улучшается качество получаемой фосфорной кислоты (в особенности по содержанию магния и общей степени нейтрализации) и продуктов ее аммонизации (табл. 4). Экстракционная кислота из исходного карбонатного фосфорита имеет общую степень ней-

трализации 37,3% и содержит 3,05% MgO, а для кислоты из термохимически обогащенного фосфорита эти показатели равны II,6 и 0,53%. Эта кислота лишь немного уступает таковой из кольского апатитового концентрата.

Азотокислотное разложение сырья проводили в стеклянной колбе в течение часа при 50°C и концентрации HNO₃ 50%. Аппаратура работала под вакуумом, а выделяющиеся при разложении оксиды азота абсорбировали трехпроцентной перекисью водорода.

Таблица 4

Характеристика аммофоса из карбонатного фосфорита месторождения Джанатас

Показатели	Исходный	Обоженный	Термохимически обогащенный
Содержание, %			
P ₂ O ₅ усв.	41,9	44,4	52,0
P ₂ O ₅ вод.	34,3	38,2	50,4
N общ.	II,6	II,6	I3,7
N вод.	IO,4	II,0	I3,3
P ₂ O ₅ усв. + N общ.	53,5	56,0	65,7
Соотношение			
P ₂ O ₅ вод. : P ₂ O ₅ усв.	0,82	0,86	0,97
N вод. : N общ.	0,90	0,95	0,97

Показано, что использование обоженного фосфатного сырья в процессах азотнокислотного разложения является эффективным в случае высокой окисляемости исходного фосфата. При этом достигается устранение потерь азотной кислоты и вспенивания пульпы, снижение растворимости соединений железа (табл. 5). Например, при применении обоженных маардуских и тоолсеских фосфоритов достигается снижение растворимости железа в среднем в I,5-3 раза по сравнению с необоженными фосфоритами и устраняются потери азотной кислоты, составляющие при использовании необоженного сырья 3-10% от введенной кислоты. Значительно улучшаются технические показатели азотнокислотной переработки обоженного фосфатного сырья в сложные удобрения, а также качество получаемого продукта (табл. 6).

Таблица 5

Влияние обжига фосфоритов на азотнокислотное разложение

Показатели	Маардус II		Тоолсе II		Егорьевск		Джанатас II	
	исходный	обоженный 950°C	исходный	обоженный 950°C	исходный	обоженный 850°C	исходный	обоженный 950°C
Расход HNO ₃ на 100 г P ₂ O ₅ , г	424	394	430	398	468	477	466	470
Коэффициент разложения фосфорита, %	100	100	100	100	99	100	100	100
Степень растворения Fe ₂ O ₃ , %	96	48	76	21	71	44	69	36
Соотношение Fe ₂ O ₃ : P ₂ O ₅ в растворе	0,06	0,03	0,11	0,03	0,12	0,08	0,04	0,02
Потери HNO ₃ на 100 г P ₂ O ₅ , г	13,3	0	43,5	0,6	11,6	1,27	6,6	0,2

Технико-экономическая оценка обжига и последующего химического обогащения рассмотрена на взаимосвязи с кислотной переработкой обожженного продукта, так как затраты на обогащение могут частично или полностью окупаться в стадии кислотного разложения.

По нашим калькуляциям стоимость обжига фосфорита месторождения Джанатас в печи кипящего слоя составляет 5,7 руб/т, стоимость термохимического обогащения - 10,3 руб. на тонну продукта. Из данных технико-экономической оценки процессов обжига, термохимического обогащения и кислотной переработки следует, что, несмотря на увеличение стоимости фосфорита Джанатас при обжиге и химическом обогащении, себестоимость полученной экстракционной кислоты и аммофоса, за счет экономии в стадии кислотной переработки, практически не увеличивается, а качество продукции значительно повышается.

Т а б л и ц а 6

Характеристика нитрофоски из тоолсеского фосфорита по методу вымораживания нитрата кальция

Показатели	Исходный фосфорит	Обожженный фосфорит
Содержание, %		
P ₂ O ₅ общ.	13,62	16,30
P ₂ O ₅ цитратнораств.	13,62	15,90
P ₂ O ₅ водорастворим.	9,03	7,70
N общ.	12,70	16,40
N аммиачн.	7,17	8,65
N нитратн.	5,54	7,75
Fe ₂ O ₃	1,09	0,29
питательных элементов	39,72	48,00

Соотношение:

N: P₂O₅: K₂O I: I,07: I,05 I: I: 0,96.

Полная себестоимость нитрофоски (в пересчете на тонну питательных элементов) из необоженного и обожженного тоолсеского фосфорита составляет соответственно 92 и 72 руб/т. Высокая экономическая эффективность использования обожженного фосфорита в этом процессе вызвана, главным об-

разом, устранением потерь азотной кислоты и расходов на пеногасители, а также улучшением других технико-экономических показателей переработки. С учетом более высокой отпускной цены на продукты более высокого качества, рентабельность производства повышается, а затраты в сфере транспорта и потребления снижаются.

Использование методов термического обогащения позволяет значительно расширять отечественную фосфатно-сырьевую базу для получения минеральных удобрений высокого качества.

В ы в о д ы

1. В результате комплексного термического анализа определены температурные диапазоны протекания физико-химических превращений в составе (удаление разных видов воды, окисление органического вещества, сульфидной серы и закисных форм железа, разложение карбонатов, сульфатов и фосфатного минерала, связывание свободных оксидов кальция и магния и др.) и изменений свойств (кристалличность, удельная поверхность, окисляемость, растворимость примесей, реакционная способность фосфата и др.) фосфоритов Каратауского и Прибалтийского бассейнов, Егорьевского и Чилисайского месторождений при нагревании. Показана зависимость этих изменений от способа и условий подготовки и нагрева сырья.

2. Показано, что природные фосфаты различных месторождений значительно отличаются по эффективности обжига как метода их обогащения и облагораживания для последующей кислотной переработки. Обжиг является наиболее эффективным при использовании двух видов фосфатного сырья: 1) фосфатов с высоким содержанием карбонатов (с последующим выделением образовавшихся при обжиге свободных оксидов кальция и магния); 2) фосфатов с высокой окисляемостью, в особенности при азотнокислотной переработке. Для высококарбонатных фосфоритов бассейна Каратау и оболочковых фосфоритов Эстонской ССР установлены оптимальные условия обжига.

3. Интенсивная декарбонизация высококарбонатных фосфоритов бассейна Каратау с сохранением максимального количества оксидов кальция и магния в свободном виде достига-

ется наиболее эффективно при кратковременном обжиге неомогенизированного сырья в псевдоожиженном слое при 900 – 950°C. Кинетика декарбонизации фосфоритов Джанатас формализована в виде уравнений регрессии, определены гидродинамические условия и удельные показатели производительности печи, расхода сырья и топлива. Устранение окисляемости эстонских фосфоритов достигается при обжиге в окислительной среде при 900–950°C.

4. Для более полного извлечения магния из фосфатного сырья теоретически обоснован и экспериментально разработан термхимический способ обогащения высококарбонатных природных фосфатов, заключающийся в карбонизации суспензии, получаемой при гашении водой обожженного фосфата, до pH 6–7 и разделении фаз. Концентраты термхимического обогащения фосфоритной руды месторождения Джанатас по качеству превышают продукты, полученные другими методами обогащения и полностью отвечают требованиям процессов кислотной переработки фосфатного сырья.

5. При кислотной переработке, в результате обжига сырья, устраняется вспенивание в реакторах разложения, а степень разложения фосфата и примесей, удельный расход кислоты и другие показатели могут как повышаться, так и снижаться. Термхимическое обогащение фосфорита Джанатас приводит к значительному улучшению всех показателей процессов получения экстракционной фосфорной кислоты и аммофоса. Обжиг эстонских фосфоритов является наиболее эффективным при азотнокислотном разложении за счет уменьшения растворимости соединений железа и потерь азотной кислоты.

6. Технико-экономическая оценка указанных в п.2 вариантов процессов при условии применения высокопроизводительных многозонных печей кипящего слоя свидетельствует об их экономической эффективности и необходимости реализации в химической промышленности СССР.

Содержание диссертации отражено в публикациях

1. Вейдерма М.А., Вескимяэ Х.И. Изменения в составе и свойствах оболочковых фосфоритов при прокаливании. - В сб.: "Материалы научно-технической конференции по проблемам фосфора и его производных", Ленинград, 1971, с. 156-169.

2. Вейдерма М.А. Вескимяэ Х.И. Отделение карбонатов от фосфатного вещества фосфоритов методом избирательного растворения. - Известия АН ЭССР, серия "Химия, геология", 1971, том 20, № 1, с. 8-13.

3. Вейдерма М.А., Куусик Р.О., Вескимяэ Х.И. Изменения в природных фосфатах при нагревании и обесфторивании. - В сб.: "Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по фосфатам", Рига, 1971, том I, с. 110.

4. Вескимяэ Х.И., Куусик Р.О., Вейдерма М.А. Исследование обжига фосфорита Каратау в псевдооживленном слое. - В сб.: "Тезисы докладов УШ Всесоюзной научной конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений", Одесса, 1972, с. 231-232.

5. Вейдерма М.А., Вескимяэ Х.И., Куусик Р.О., Линдгару Э.Х. Исследование обжига разных фосфоритов. - В сб.: "Тезисы докладов IX Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений", Пермь, 1974, с. 24-25.

6. Вейдерма М.А., Вескимяэ Х.И., Куусик Р.О. Исследование процесса обжига фосфоритов бассейна Каратау. - "Химическая промышленность", 1974, № 4, с. 270-273.

7. Аасамяэ Э.Э., Вейдерма М.А., Вескимяэ Х.И. Получение экстракционной N_3PO_4 и аммофоса из термически обработанных фосфоритов бассейна Каратау. - "Химическая промышленность", 1974, № 10, с. 756-759.

8. Вейдерма М.А.; Вескимяэ Х.И., Куусик Р.О. Термохимическое обезмагнитивание природных фосфатов. - "Химическая промышленность", 1975, № II, с. 838-840.

9. Аасамяэ Э.Э., Вейдерма М.А., Вескимяэ Х.И. Кислотная переработка термически обработанных природных фосфатов. - В сб.: "Доклады III научно-технической конференции "Минеральные удобрения и их применение в сельском хозяйстве", Варна, 1975, с. 3-7.

10. Вескимяэ Х.И., Вейдерма М.А., Куусик Р.О. Физико-химические превращения при обжиге различных фосфоритов в кипящем слое. - В сб.: Тезисы докладов и сообщений научно-технического семинара "Обжиг и обесфторивание природных фосфатов", Таллин, 1975, с. 28-29.

11. Аасамяэ Э.Э., Вейдерма М.А., Вескимяэ Х.И. Об эффективности термических методов обработки фосфоритов в процессах их кислотного разложения. - В сб.: Тезисы докладов и сообщений научно-технического семинара "Обжиг и обесфторивание природных фосфатов", Таллин, 1975, с. 36-37.

12. Аасамяэ Э.Э., Вейдерма М.А., Вескимяэ Х.И. Исследование влияния прокаливания фосфоритов на растворимость соединений магния и железа при сернокислотной экстракции. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1977, № 418, с. 33-40.

13. Аасамяэ Э.Э., Вескимяэ Х.И., Вейдерма М.А. Исследование получения экстракционной фосфорной кислоты и двойного суперфосфата из обожженных фосфоритов. - "Тр. Таллинск. политехн. ин-та", 1977, № 418, с. 41-52.

14. Баскакова М.И., Варес В.И., Вейдерма М.А., Вескимяэ Х.И., Куусик Р.О., Лухакоодер Э.Т., Смирнов Ю.М. Способ обогащения природных фосфатов. Авторское свидетельство СССР, № 483346, опубл. 1975.

Х. Вескимяэ

Подписано к печати 20 февраля 1979 года. Бумага 60x84/16.
Печ. л. 1,5. Усл. печ. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,2. Тираж 130.
МВ-02284. Ротапринт ТПИ, Таллин, ул. Коскла, 2/9. Зак. № 344.
Б е с п л а т н о.