



TALLINNA TEHNICAÜLIKOOL  
INSENERITEADUSKOND  
Instituudi nimetus

**TOOLSE LEIUKOHA FOSFORIIDIMAAGI  
KOMPLEKSNE TÖÖTLEMINE**

**COMPLEX TREATMENT OF TOOLSE PHOSPHATE ROCK**

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Rasmus Martin

Üliõpilaskood 204095KAKM

Juhendaja: Kaia Tõnsuaadu, vanemteadur

Tallinn 2022

*(Tiitellehe pöördel)*

## **AUTORIDEKLARATSIOON**

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“23” mai 2022

Autor: Rasmus Martin

/ digitaalselt allkirjastatud /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“23” mai 2022

Juhendaja: Kaia Tõnsuaadu

/ digitaalselt allkirjastatud /

Kaitsmisele lubatud

“.....”.....2022 .

Kaitsmiskomisjoni esimees .....

/ nimi ja allkiri /

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks<sup>1</sup>**

Mina Rasmus Martin (sünnikuupäev: 26.03.1996)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Toolse leiukoha fosforiidimaagi kompleksne töötlemine, mille juhendaja on Kaia Tõnsuaadu,

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

---

23.05.2022 (kuupäev)

---

<sup>1</sup> Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal vastavalt üliõpilase taotlusele lõputööle juurdepääsupiirangu kehtestamiseks, mis on allkirjastatud teaduskonna dekaani poolt, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil. Kui lõputöö on loonud kaks või enam isikut oma ühise loomingu tegevusega ning lõputöö kaas- või ühisautor(id) ei ole andnud lõputööd kaitsvale üliõpilasele kindlaksmääratud tähtajaks nõusolekut lõputöö reprodutseerimiseks ja avalikustamiseks vastavalt lihtlitsentsi punktidele 1.1. ja 1.2, siis lihtlitsents nimetatud tähtaja jooksul ei kehti.

## LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

**Üliõpilane:** Rasmus Martin, 204095KAKM (nimi, üliõpilaskood)  
Õppekava, peaariala: KAKM02/18 - Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia  
**Juhendaja(d):** Kaia Tõnsuaadu, vanemteadur, 6202859 (amet, nimi, telefon)

### Lõputöö teema:

(eesti keeles) Toolse Leiukoha fosforiidimaagi kompleksne töötlemine

(inglise keeles) Complex Treatment of Toolse Phosphate Rock

### Lõputöö põhieesmärgid:

1. Koostada kirjanduse ülevaade Eesti fosforiidimaakide iseloomust, leidumisest, eelnevatest soolhappelise lagundamise uuringutest ning võimalikest produktidest.
2. Uurida Toolse fosforiidimaagi komplekse ümbertöötamise etappide tingimusi.

### Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjandusülevaate koostamine ja katsete planeerimine	24.09.2021
2.	Katselised tööd	28.02.2022
3.	Andmete analüüs ja Kokkuvõte	20.05.2022

**Töö keel:** eesti      **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "23" mai 2022a

**Üliõpilane:** Rasmus Martin ..... "12" mai 2021a  
/allkiri/

**Juhendaja:** Kaia Tõnsuaadu ..... "12" mai 2021a  
/allkiri/

**Programmijuht:** Marina Kritševskaja ..... "..." ..... 2021a  
/allkiri/

*Kinnise kaitsmise ja/või lõputöö avalikustamise piirangu tingimused formuleeritakse pöördel*

# SISUKORD

SISSEJUHATUS .....	6
1 Eesti fosforiidi üldiseloostus .....	8
1.1 Leidumine .....	8
1.2 Keemiline ja mineraloogiline koostis .....	9
2 Apatiidi soolhappelise töötlemise uuringud .....	11
2.1 Apatiidi lagunemise keemiline mudel .....	11
2.2 Fosfori eraldamine .....	12
2.2.1 Apatiidi lagunemist mõjutavad tegurid .....	12
2.2.2 Fosforhappe saamine .....	13
2.2.3 Fosfori sadestamine dikaltsiumfosfaadina .....	13
2.3 HMM eraldamine .....	14
2.3.1 HMM lahustumise tingimused .....	14
2.3.2 HMM sadestamine .....	15
2.4 Fluori eraldamine .....	16
2.5 Lisandmineraalide lahustumine .....	16
2.6 Soolhappe regenereerimine .....	17
2.7 Kokkuvõte .....	18
3 Materjalid ning meetodikad .....	19
3.1 Kasutatud materjalid .....	19
3.1.1 Fosforiidimaak .....	19
3.1.2 Lahused .....	20
3.2 Katse kirjeldus .....	20
3.2.1 I etapp .....	20
3.2.2 II etapp .....	21
3.2.3 III etapp .....	21
3.3 Analüüsi meetodikad .....	21
4 Katsetulemused ning analüüs .....	23
4.1 Esimene etapp .....	23
4.2 Teine etapp .....	30
4.3 Kolmas etapp .....	35
4.4 Elementide jaotumine soolhappelise lagundamise protsessis .....	38
KOKKUVÕTE .....	39
Abstract .....	41
Kasutatud kirjandus .....	43
LISAD .....	45

## SISSEJUHATUS

Fosfor on kõikide elusüsteemide rakkude protoplasma, näiteks närvi- ja luukudede oluliseks komponendiks. Fosfor on väga reaktiivne ja selletõttu ei leidu looduses elementaarset fosforit. Seda esineb peamiselt kivimites, mis sisaldavad kaltsiumfosfaadi erinevaid mineraliseerunud vorme, millest toodetakse tööstuslikke fosfaate [1]. Fosfaadid on oluline koostisosa väetistes, mida kasutatakse inimkonna ja loomade toidu ning sööda tootmisel.

Fosfaatkivimeid on maailmas hinnanguliselt 70 miljardit tonni. Sellest 95 % moodustab sette- ning 5 % tardkivimid, mille  $P_2O_5$  sisaldus on ~20 %. Tegemist on mittetaastuva ressursiga ja selle tõttu on fosfaatkivimi varud vähenemas ja kallinemas. Elementaarne fosfor, mis asub tardkivimites, on täielikult integreeritud apatiidi kristallvõrre [2]. Enamik maailma fosfaatkivimitest on settelise päritoluga ning koosnevad peamiselt apatiidist ning lisamineraalidest, mille hulka kuuluvad kvarts, fluoriidid, karbonaadid, savid ja muud silikaadid. Hetke seisuga pole maailmas fosfaatkivimile, mis on taastumatu ressurss, asendusmaterjali fosforväetiste tootmisel [1].

Fosforväetiste tootmisel kasutatakse fosfaatkivimite lagundamiseks mineraalhappeid, milleks on näiteks väävel-, lämmastik-, fosfor- ning vesinikkloriidhape (HCl). Kuigi väävelhappe meetodil lagundamine on levinuim tööstuslik protsess on selle peamiseks puuduseks tohutu koguse fosfokipsi tekkimine [3] [4]. Soolhappe kasutamisel lagundamiseks on mitu eelist, peamiselt potentsiaalselt puhtamad kõrvalproduktid ja vähem jääke. Efektiveid tulemusi on võimalik saavutada ka normaaltingimustel [5] [6] [7].

Lisaks fosforile sisaldavad fosfaatsed mineraalid arvestatavas koguses haruldasi muldmetalle (HMM). Nende hulka kuuluvad kõik elemendid, mille aatomnumber jääb 57-71 vahemikku (lantaanist luteetsiumini), lisaks veel skandium ja ütrium. Need metallid leiavad tööstuslikku rakendust metallurgias, magnetites, keraamikas, elektroonikas, ja keemia-, optika-, meditsiini-, põllumajandus- ning tuumatehnoloogiates [8]. Fosforhappe tootmisel väävelhappelise lagundamisega aga lähevad HMM kaduma fosfokipsi koostises [5] [9].

Uurimused fosfaattoorme soolhappelisest lagundamisest laboritingimustes on andnud kõrgeid eraldusastmeid ka haruldastele muldmetallidele ning seega on fosfaatkivimid uueks potentsiaalseks HMM allikaks [5] [10] [11] [12].

Eestis leidub hinnanguliselt 3 miljardit tonni fosfaatkivimeid keskmise HMM sisaldusega 1200-1500 ppm [13]. Seega on huvipakkuv uurida Eesti fosfaatmaagi komplekse ümbertöötamise võimalusi soolhappelise lagundamise protsessis.

Magistritöö eesmärgiks oli koostada kirjanduse ülevaade Eesti fosforiidimaakide iseloomust, leidumisest, eelnevatest soolhappelise lagundamise uuringutest ja võimalikest produktidest. Katselise osa eesmärgiks oli uurida Toolse fosforiidimaagi komplekse ümbertöötamise etappide tingimusi. Käesolev uurimus on läbi viidud RESTA 23 programmi raames. [14]

# 1 EESTI FOSFORIIDI ÜLDISELOOMUSTUS

## 1.1 Leidumine

Eestis on hinnanguliselt 3 miljardit tonni fosfaatkivimeid, mis teeb Eestist Euroopa suurima kasutamata fosforiidi varuga riigi [13]. Suurimad varud on hinnanguliselt Rakvere maardlas, kuid antud piirkonnas pole seni kaevandamisega tegeletud [15].

Eesti fosforiit on liivakivim, mille struktuurist moodustab suure osa käsijalgsete kodade fragmendid. Fosfor on kodades fluor-karbonaatapatiidi koostises ning moodustab liivakivist 6-20 %. Karbikeste fragmendid sadestusid ja kontsentreerusid madalas vees tõusu ja mõõna toimel ning ajaga settisid liivaga kaldale. Tegemist ei olnud pideva protsessiga ja selle tõttu ei ole Eestis asuvad maardlad ühtlase paksusega ning moodustavad ümbritsevas liivas lademeid. Kuna liivakivi pole tardunud, vaid on nõrgalt tsementeeritud, on Eesti fosforiiti võimalik vähemate ressurssidega rikastada [15].

Eestis algasid fosforiidi leiukohtade geoloogilised uuringud juba 1919. aastal, mille tulemusel avati 1921. aastal Maardu fosforiidimaardla põhjaosas Ülgase allmaakaevandus. Ülgase kaevanduse hooned süttisid 1938. aastal, mille tagajärjel see kaevandus suleti. Maardu linna lähedal avati 1940. aastal uus allmaakaevandus, mis oli kasutuses kuni 1965. aastani. Maardu maardlas alustati 1954. aastal ulatuslike avakaevandustöödega. Fosforiidimaak asus graptoliitargilliidi kihi all, mis võib õhuga kokkupuudel ise süttida ja selle tõttu lõpetati antud piirkonnas kaevandamine 1991. aastal [16].

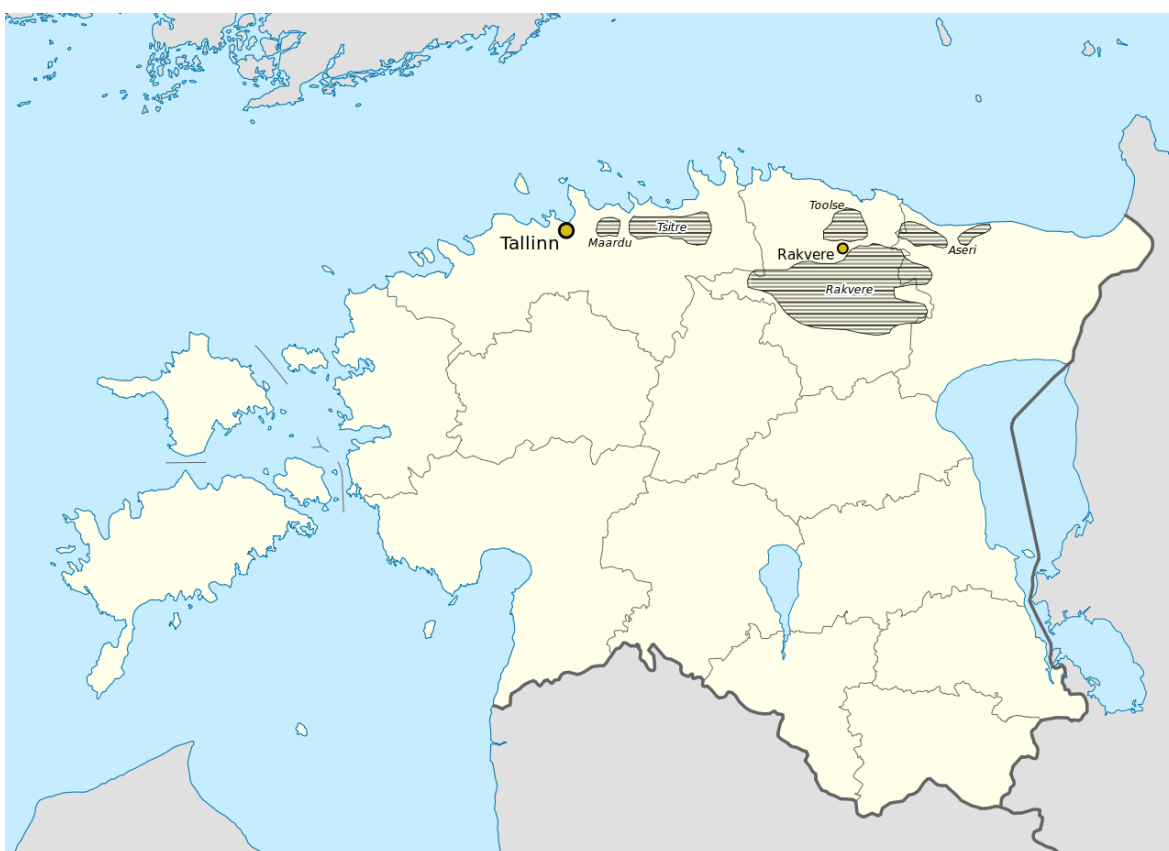
Eestis leidub fosforiiti peamiselt Põhja-Eestis ja seda sette kivimides ladestunud käsijalgsete kodades, mis sadestusid hinnanguliselt Kambriumi ajastu lõpus ning Ordoviitsiumi alguses 488 miljoni aasta eest. Maardlad on avastatud Maardus, Tsitres, Aseris, Toolses ning Rakveres [13]. Seda suhteliselt kitsast riba, mis ulatub Põhja-Eestist kuni Ladoga järve kagukaldani ning hõlmab 15 fosfaatkivimimaardlat, peetakse Balti fosfaatladestusalaks või fosforiitladestusalaks [16].

Toolse fosfaadimaagi maardla hõlmab kogu Maardu kvartsfosfaatkarpide liivakive ning suurema osa Suurjõe liivakividest. Fosfaatkarpide käsijalgsete fragmente sisaldava liivakivi paksuseks Toolse maardlas on 1,5-7,9 meetrit ja keskmiseks paksuseks on 4,9 meetrit. Lademekihi keskmine  $P_2O_5$  sisaldus on 10,6 % ja jääb 4-28 % vahemikku. Räni sisaldus on vahemikus 21,6-88,2 % ja keskmiselt 70,9 %.  $Fe_2O_3$  sisaldus jääb vahemikku 0,2-5 % ja keskmiselt 1,5 % [16]. Toolse maardla asub Lahemaa



rahvusparki ja Pandivere veekaitseala läheduses ning selle tõttu on selles piirkonnas kaevandamise planeerimine raskendatud [17].

Rakvere fosforiidimaardlat peetakse Euroopa suurimaks fosforiidimaardlaks, kus leidub hinnanguliselt 700 miljonit tonni  $P_2O_5$ . Fosfaadimaagi paksus on 3,1-7,6 meetrit ning asub 42-210 meetri sügavusel maapinnast. Fosforiidimaagi  $P_2O_5$  sisaldus varieerub vahemikus 7,1-14,9%, kus kõrgeima sisaldusega maak asub Rakvere maardla idaosas asuval Kabala kaevandusväljal. Ebasoositavate elementide sisaldus Rakvere maardla fosforiidimaagis, mis võivad põhjustada maagi töötlemise keerukust on suhteliselt vähe. MgO sisaldus varieerub 0-8,49%, kus keskmine on 0,69%, ning  $Fe_2O_3$  sisaldus jääb 0-8,75% vahemikku, kus keskmine on 1,21% [16].



Joonis 1.1 Fosforiidi varud Eestis 1997. aasta andmetel [18].

## 1.2 Keemiline ja mineraloogiline koostis

Eestis leiduv karpfosfaatkivimid on rabadad või nõrgalt tsementeerunud bioklastilised kvartslivakivid, milles on varieeruva konsistentsiga fosfaatlinguloidsete käsijalgsete karpide fragmendid. Nendes liivakivimites on sageli selge, väiksemahuline ning juhusliku orientatsiooniga ebaühtlaselt jaotunud käsijalgsete tervete või katkiste

kestade kiht, mille paksuseks on umbes 20-30 cm. Karbid on tavaliselt vaid mõne millimeetri paksused ning kuni 1 cm suurused [16].

Fosfaatkäsijalgsete seas esineb tumedaid ning heledaid karpe. Kui hilisemate käsijalgsete kestad koosnevad fluori sisaldava karbonaathüdroksüülapatiidist, siis varasemate käsijalgsete vaatlused on näidanud sekundaarse apatiidi sadestumist kodadele fluorapatiidi või fluorkarbonaatapatiidi näol. Lisaks on sadestunud ka teised mineraalid, nt püriit, pärast orgaanilise aine mikroobset lagunemist [19].

Liivakivi, milles karbid paiknevad, on peene või jämedateraline ning selles puuduvad savilisandid. Väikestes kogustes leiduvad mineraalid on dolomiit, kaltsiit, päevakivi, kips, glaukoniit, püriit ning selle oksüdatsiooniproduktid. Fosfaatse liivakivi hulgas on üsna levinud ka õhukese kihina kerogeenset musta mineraali, mille kiht on enamasti alla 1 cm paksune, kuid võib olla kuni 15 cm [16].

Apatiidi sisaldus on 26,09-55,68 %, kvartslüüva 40,55-71,4 %, püriiti 0,27 %, kaltsiiti 0,01 % [20]. Fosfori sisaldus varieerub 4,0-28,0 %  $P_2O_5$ , MgO 0-8,49 %,  $Fe_2O_3$  0,2-8,75 % [16].

## 2 APATIIDI SOOLHAPPELISE TÖÖTLEMISE UURINGUD

Tänapäeval on apatiidi juhtivaks tehnoloogiaks väävelhappes lagundamine. Selle protsessi juures on aga oluline puudujääk, nimelt madal HMM ekstraktsiooni efektiivsus [5]. Väävelhappelisel töötlemisel lagundatakse fosfaat kontsentrati, mille saaduseks on fosforhape ning fosfokips. Selles protsessis on HMM jaotus vastavalt 15-30% fosforhappes ning 70-85% fosfokipsis [9]. Teiste allikate kohaselt jääb kogu HMM hulk fosfokipsi [5]. HMM eraldamiseks on sel juhul vaja fosfokipsi edasist töötlemist. Lisaks võivad tahked jäägid sisaldada ka radioaktiivseid jääke (radoon, uraan, toorium). Keskkonna seisukohalt tekib väävelhappes töötlemisel iga tonni fosforhappe kohta 4-5 tonni fosfokipsi, mille ladustamine on keskkonnale ohtlik [9].

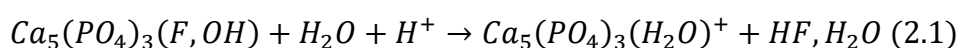
Apatiidi töötlemisel soolhappes lahustub praktiliselt kogu apatiit välja arvatud püriit ning räni sisaldavad mineraalid. Selle meetodiga on teoreetiliselt võimalik lahustada ka kõik apatiidis sisalduvad HMM-id [12]. Saadud lahuse edasiseks töötlemiseks on pakutud erinevaid skeeme, mille käigus eraldatakse HMM ja fosfaadid [10] [11]. Soolhapet on võimalik regenererida jääklahusele H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisamisega, mille tulemusel sadeneb kips [12].

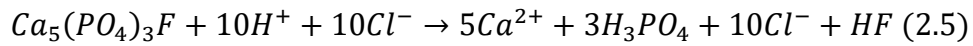
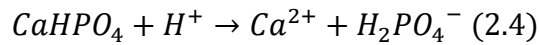
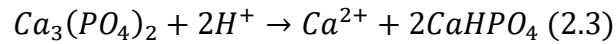
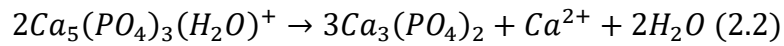
Fosfaatse maagi kompleksne töötlemine koosneb mitmetest etappidest: lagundamine soolhappes, HMM eraldamine, fluori eraldamine, fosfori eraldamine, soolhappe regenererimine.

Labori tingimustes on uuritud erinevate riikide ning maardlate maakide lagunemise tingimusi, mis näitab, et ei ole ühtseid parameetreid. Happe ja maagi kogused arvutatakse vastavalt maagi mineraloogilisele koostisele. Lisaks võib maakide koostises esineda toksilisi või edasist töötlust raskendavaid elemente ja selle tõttu vajavad nad soovitud tulemuste saavutamiseks eritöötlust [5] [6] [21].

### 2.1 Apatiidi lagunemise keemiline mudel

Keemiline mudel (valemid 2.1-2.5) kirjeldab apatiidi lagunemist tugevalt happelises keskkonnas. Selle mudeli kohaselt toimub apatiidi lahustumine järkjärgult selle pinnal koos vaheproduktide tekkega ning reageerimisega. Pakutakse välja, et ionide eraldumise järjekorrast tulenevalt (fluorapatiidi puhul fluor ning hüdroksiidapatiidi puhul OH<sup>-</sup>) on apatiidi lahustumine atomaarsel tasandil ebaühtlane [22].





## 2.2 Fosfori eraldamine

### 2.2.1 Apatiidi lagunemist mõjutavad tegurid

Apatiidi soolhappelisel lagundamisel mängivad rolli mitmed parameetrid, mis võivad katsetulemust mõjutada suuremal või väiksemal määral. Tähelepanu on pööratud segamiskiirusele, temperatuurile, osakeste suurusele, soolappe kontsentratsioonile ning vedeliku/tahkeaine suhtele.

Apatiit laguneb soolhappes kiiresti ning suurem osa võimalikust kogusest lahustub juba esimese 10 minuti jooksul. Olenevalt proovi parameetritest (osakeste suurus, happe kontsentratsioon, temperatuur) ei toimu pärast 10 minuti enam olulist apatiidi lahustumist [6] [7] [9] [10] [23].

Segamiskiirust on uuritud vahemikus 150-600 rpm konstantse temperatuuri, happe kontsentratsiooni, osakeste suuruse ning vedeliku/tahkemassi suhte juures. Segamiskiirusel ei saa olla ühest väärtust erinevate katsete vahel, lähtuvalt katsetes kasutatavatest vahenditest. Üldjuhul on piisavaks segamiskiiruseks kiirus, mis suudab vedela ning tahke faasi ühtlaselt segada (hoida tahke faasi hõljuvas olekus). Lisaks ei mõjuta segamiskiiruse muutus P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lahustumisastet lahja soolhappe protsessis, millest järeldati, et massi ülekanne vedela ja tahke faasi vahel ei mõjuta lahustumisprotsessi ja optimaalsem segamiskiirus on mõõdukas segamine [6] [7] [21] [23].

Osakeste suuruse mõju fosfaatkivimi lahustumisprotsessile on uuritud vahemikus 63 - 750 µm, kui temperatuur, happe kontsentratsioon, segamise kiirus ning vedeliku/tahkemassi suhe olid konstantsed. Leiti, et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lahustumisaste oli sõltuv osakeste suurusest: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> suhteline lahustumine 65,2% osakeste suuruse 150-63 µm juures ning 26,1% 750-700 µm korral [7]. Tulemus võib olla tingitud aktiivse pinna pindala suurenemisest, seetõttu oli väiksem osakeste suurus antud protsessis optimaalsem [7] [21] [24].

HCl kontsentratsiooni mõju fosfaatkivi lahustumisele on uuritud vahemikus 0,05-12 M, kus temperatuur, segamise kiirus, vedeliku/tahkemassi suhe ja osakeste suurus olid konstantsed.  $P_2O_5$  suhteline lahustumine kasvab happe kontsentratsiooni tõustes. Tulemus võib olla tingitud  $H^+$  ionide sisalduse tõusust lahuses. Kontsentratsiooni sobivus sõltub lagundamise eesmärkidest, kuna produktlahuse koostis sõltub happe liiast või puudusest [7] [8].

HCl ja fosfaadimaagi massisuhte mõju fosfaadimaagi lagundamisele sõltub proovi koostisest ning happe kontsentratsioonist. Eelnevate uuringute tulemused näitavad, et soolhappe ning maagi massisuhte kasvades langeb  $P_2O_5$  suhteline lahustuvus, mis võib olla tingitud  $P_2O_5$  lahustumisaste pöördvõrdelisest seosest HCl kuluga. See võib olla tingitud tahkete osakeste mahu suurenemisest lahuses, mis takistab erinevate ionide liikumist tahkest faasist vedelasse. Selletõttu on maagi ning happe massisuhte oluline protsessi tingimus [6] [7] [21].

Temperatuuri mõju on uuritud vahemikus 20-70 °C ja erinevate happe kontsentratsioonide juures. Temperatuuri tõus 20 °C-lt 70 °C-le avaldab üldiselt väikest mõju  $P_2O_5$  lahustumisastmele. Erandiks on uurimus [11], kus 20-60 °C vahemikus tõusus  $P_2O_5$  lahustumisaste 73,6%-lt 98,8%-le. Temperatuur võib mõjutada difusioonikoefitsienti ning reaktsioonikiirust. Kuna  $P_2O_5$  lahustumise muutus ei ole märkimisväärne, piisab enamasti labori temperatuurist [6] [7] [11].

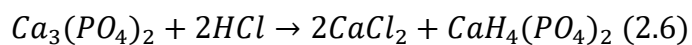
### **2.2.2 Fosforhappe saamine**

Fosforhappe ekstraheerimine soolhappelisest lahusest toimub orgaaniliste lahustitega nagu alifaatsed alkoholid, estrid või ketoonid ja tributüülfosfaadiga (TBP) [4]. Kui madala puhtusastmega apatiidi lagundamisel saadud lahust ekstraheerida, saab lahusest eraldada puhta fosforhappe. Ekstraheerimise efektiivsus on sõltub segamise kiirusest, kokkupuute ajast, temperatuurist, TBP kontsentratsioonist ning lahusti/lahuse suhtest. Pärast TBP eraldamist, saab seda puhastada väikse koguse fosforhappe lahuse lisamisega, mis lahustab endasse metallide katioonid ning anioonsed komponendid nagu kloriid, fluoriid ning sulfaat. Saadud lisanditega fosforhappe lahuse võib suunata tagasi ekstraheerimise faasi. TBPlle saab seejärel lisada vett, mis lahustab endasse fosforhappe. Saadud lahuse aurutamise on võimalik saada kõrge puhtusastmega ning kontsentratsiooniga fosforhappe [25].

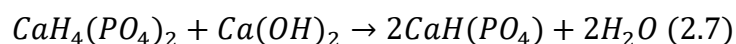
### **2.2.3 Fosfori sadestamine dikaltsiumfosfaadina**

Apatiidi soolhappelisel lagundamisel üheks võimalikuks produktiks on dikaltsiumfosfaat (DCP), mida kasutatakse väetiste tootmisel. Vahetult peale apatiidi lagundamist jääb peaaegu kogu fosfor lahusesse. Apatiidi lagunedes võivad tekkida ka kaltsiumfosfaat ja

monokaltsiumfosfaat (MCP), kuid nende tekkimise vältimiseks või aeglustumiseks saab kasutada kõrgema kontsentratsiooniga hapet või vältida lahusest vee aurustamist [21]. MCP tekkimine kaltsiumfosfaadi reageerimisel HCl-ga on kirjeldatud võrrandiga (2.6).



Kui lahuse pH viia happelisest keskkonnast üle aluseliseks, muutuvad ka fosfaate sisaldavate ühendite proportsioonid. Ortofosfaat võib lahuses olla  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  ning  $\text{PO}_4^{3-}$  vormis. Kui lahus neutraliseerida vahemikku 6-7 sadeneb DCP, mida on võimalik lahusest filtrimisega eemaldada. DCP sadestamine toimub kaltsiumisoolade abiga [21] [7] [26] [1], vastavalt võrrandile (2.7). Sadestamise tingimusteks on  $\text{Ca}/\text{P}=1,0$ , pH 2,0-6,5 ning temperatuur alla 80 °C.



## 2.3 HMM eraldamine

### 2.3.1 HMM lahustumise tingimused

Maakide koostisest tulenevalt, ei ole HMM efektiivse lahustumise tingimused konstantsed. Lahustumisel mängivad olulist rolli aeg, temperatuur, vedela/tahkemassi suhe ning happe kontsentratsioon.

HMM on halvasti lahustuvad alla 1.0 M HCl kontsentratsiooni korral. HCl kontsentratsiooni 1-10 M korral on saavutatud HMM suhteline lahustuvus 85,5-100 % [5] [10] [11]. Samas võivad happe kontsentratsiooni tõustes lahustuda ka lisand mineraalid, mis langetavad lõpp-produkti kvaliteeti. Proovide puhul on HMM sisaldus varieeruv, aga lahustumisastet see näiliselt ei mõjuta [8].

Temperatuuri tõusmisel 20-lt 30 °C-le, tõuseb ka HMM suhteline lahustumine 85 %-lt 95 %-le. See on tingitud asjaolust, et temperatuuri tõus suurendab difusioonikoefitsienti, kiirendab ionide liikumist ja vähendab lahuse viskoosust [11]. Temperatuuri tõustes kasvab ka teiste mineraalide lahustumine ning sellega võib protsessi üldine efektiivsus langeda [10]. Kuna temperatuuri kasvamine ei avalda märkimisväärset mõju HMM lahustumisele, on laboritemperatuur optimaalne. Lisaks on apatiidi lagundamine eksotermiline ning mõne katse puhul on lahuse temperatuur tõusnud iseeneslikult 28,2 °C-ni [23].

HMM lahustumine on kiire esimese 10 minuti jooksul [10] analoogselt apatiidi lahustumisega. Kineetika katseid on tehtud kuni 2 tunnini, või kuni on saavutatud

tasakaal. Reaktsioonaja suurenedes on happel kauem aega tungida fosforiidimaagi osakeste tuumadesse. Reaktsiooni jätkudes ning apatiidi lagunedes väheneb järkjärgult lahuse happelisus ning sellega fosforiidi lagunemiskiirus. HMM lahustumisaste pikema aja jooksul on sarnane  $P_2O_5$ -le, mis näitab, et HMM on seotud apatiidi struktuuriga [11]. R. Kim jt. [10] pakuvad välja HMM kaheastmelist lahustamist apatiidist. Kui soolhappe kontsentratsioon jääb alla 1,0 M, ei lahustunud peaaegu üski HMM, kuid kõrgemate soolhappe kontsentratsioonide juures tõuseb järsult nende lahustumine. Kui happe kontsentratsioon oli antud apatiidi puhul 2.0 M, lahustus peaaegu 100% HMM. Samas jäi ka Ca kontsentratsioon kõrgeks, mis võib põhjustada raskusi HMM eraldamisel sadestamise või lahustiga ekstraheerimisel. Reaktsioon on üldiselt kiire, 90% HMM lahustus 10 minuti jooksul, peaaegu 100 % tunni jooksul ning pärast kahte tundi saavutati tasakaal. [10] Suhtelisi lahustumisi vaadates jääb HMM lahustumine 85,5-100 % vahemikku, kui reaktsiooni aeg on üle 10 minuti [8].

HMM lahustamise tulemused HCl-is on üldiselt erinevates katsetes sarnased. Erinevus tuleneb katse tingimustest: happe kontsentratsioonist, maagi koostisest ja ajast [10] [11] [12].

### **2.3.2 HMM sadestamine**

HMM eraldamiseks apatiidi HCl lagundamisel tekkinud lahusest saab kasutada sadestamise, kristalliseerimise, lahustiga ekstraheerimise ning ioonvahetuse protsesse. Igal meetodil on omad eelised ning takistused, näiteks tänu lihtsale tehnoloogiale ja rakendatavusele on pööratud palju tähelepanu kristalliseerimise ning sadestamise meetoditele [8].

HMM saab lahusest sadestada pH tõstmise teel. Sadestamise juures ei saa jällegi olla üheseid tingimusi maakide erineva koostise tõttu, kuid üldine protsess on sama. HMM sadenemine võib alata juba apatiidi lagunemise momendist, kuna mõne HMM soola sadenemine algab pH 0 juures. Peale apatiidi HCl lagundamist on lahuse pH 1,2 - 1,5, mis tähendab, et vähesel määral juba toimub mõne HMM soola sadenemine [11] [10]. HMM sadestamiseks on kasutatud erinevaid aineid nagu  $Ca(OH)_2$ ,  $NH_4HCO_3$  või NaOH ning nende valik tuleneb soovitud saadustest. pH 2.1 juures on saavutatud 90,1 % HMM saagis ning tingimustel pH 2,2-2,3 60 °C 4 tunni juures saavutati 94 % HMM saagis [8] [11].

HMM sadestamisele eelnenud fluori eemaldamine aitab kaasa HMM suhtelisele kontsentratsioonile sadestatud massis. Kui lahus sisaldab palju fluori sadenevad ka fluori soolad ja selle tulemusel sadestatud massis on HMM suhteline sisaldus madalam [11].

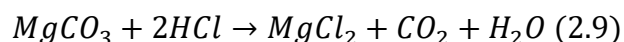
## 2.4 Fluori eraldamine

Peale HMM ning fosfori lahustub happes ka fluor, mille peaks võimaluse korral lahusest eemaldama. Traditsioonilist happelise lagundamise tehnoloogiat kasutades lendub osa fluorist, kas HF või SiF<sub>4</sub> gaasidena, mis püütakse gaasipuhastussüsteemides. Väikse kontsentratsiooniga HCl lahustes jääb kogu fluor lahusesse fluorsilikaat ioonina SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup> tahkes materjalis oleva räni tõttu või HF-na, mis mõjutab edasisel töötlemisel toodetud produktide puhtusastet [5]. Fluorsilikaat iooni on võimalik sadestada kasutades näiteks naatriumkloriidi, mille lisamisel sadeneb naatriumfluorsilikaat. Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> saab sadestada toatemperatuuril, kui kasutada stöhhiomeetrilist kaks korda suuremat kogust NaCl. Antud kogustega on võimalik sadestada 96% fluorist [12].

Fluorapatiidi lagunemisel vabanenud Ca<sup>2+</sup> ioonid reageerivad samas protsessis tekkinud HF-ga, moodustades lahustumatu CaF<sub>2</sub> [1]. CaF<sub>2</sub> võib tekkida ükskõik millise HCl kontsentratsiooni juures, kuid selle sadenemiskiirus sõltub happe kontsentratsioonist, olles seda kiirem, mida kontsentreeritum on hape. CaF<sub>2</sub> võib sadeneda 0,1 M soolhappes paari kuu jooksul ning 1M soolhappes katsetes 10 minuti jooksul [27].

## 2.5 Lisandmineraalide lahustumine

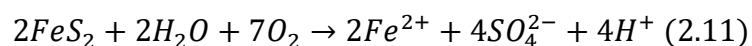
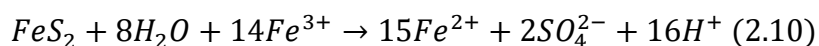
Kaltsiit ja dolomiit CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, mida leidub fosfaat maakides [7] [26], sealhulgas Eesti fosforiidis, on hapetes lahustuvad mineraalid vastavalt võrranditele 2.8 ja 2.9.



Lahustumise kiirus sõltub happe/dolomiidi moolsuhtest ja kontaktpinnast, mille kasvades suureneb ka dolomiidi lahustumine [2] [27]. Dolomiidi lahustumine soolhappes kasvab kiirelt temperatuurile vahemikus 50-80 °C.

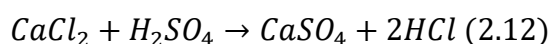
Püriit (FeS<sub>2</sub>) on soolhappes halvasti lahustuv mineraal. Püriidi lahustumine soolhappelises keskkonnas annab lahusesse raua ning sulfaatioone (võrrandid 2.10 ja 2.11) [28]. Happelises keskkonnas võib püriidi oksüdandiks hapniku asemel olla ka Fe<sup>3+</sup> ioonid. pH väärtustel üle 3,5 on oksüdeerijaks hapnik [29]. M. Dimitrijevic jt [30] väidavad, et soolhappelises lahuses Cl<sup>-</sup> ioonid adsorbeeruvad püriidi pinnale ning sellega püriidi oksüdatsioon aeglustub. Lahuses olev Fe<sup>2+</sup> ioon, mis tekib püriidi lahustumisel, oksüdeerub hapniku juuresolekul Fe<sup>3+</sup> iooniks. Püriidi lahustumist suurendab kõrgem temperatuur, pikem aeg ja osakeste suuruse vähenemine [30].





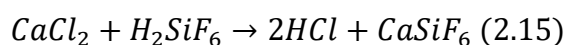
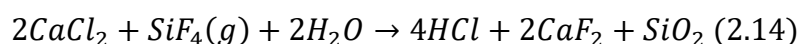
## 2.6 Soolhappe regenererimine

Fosfaatmaagi töötlemist HCl-ga on võimalik muuta säästlikumaks soolhappe regenererimisega. HCl saab lahusest regenererida kasutades tugevaid happeid, eeldusel, et lahusesse tekiks lahustumatu sool, mille saab lahusest eraldada filtreerimisega [21]. Lahust, mis eelneva töötlemise tulemusena sisaldab  $CaCl_2$  ning väga väikestes kogustes teisi elemente, saab retsirkuleerida, kui sellele lisada stöhhiomeetiline kogus väävelhapet [5]. Soolhape, mis antud reaktsioonis saadakse, peab olema sulfaadi vaba, et vältida fosfokipsi tekket. Antud töötlemise tulemusel on võimalik regenererida 55 % soolhapest [5] (Võrrand 2.12).



Teine viis soolhappe regenererimiseks kloriidilahusest oleks ionvahetuse rakendamine. Ionvahetusmeetodiga on võimalik saavutada suur happe saagis. Antud meetodiga ei tohiks teoorias olla mingit happekadu, eeldusel, et töödeldud hapet kasutatakse värske happe lahjendamiseks [21].

Kolmas võimalus on kloriidilahuse töötlemine HF gaasiga, mis tekib fluorapatiidi lagunemisel. Kui lahuses pole piisavalt aktiivseid räniioone, moodustub HF gaas, mis väljub reaktorist koos  $SiF_4$  gaasiga. Tekkinud gaasid võib otse suunata tagasi kloriidilahusesse, et toimuksid reaktsioonid (2.13, 2.14). Piisava aktiivse räni juuresolekul moodustuvad  $SiF_4$  gaas ning vedelfaasis  $H_2SiF_6$ . Jällegi saab gaasi suunata tagasi lahusesse, mis reageerib  $CaCl_2$  võrrandi (2.14) kohaselt ning  $H_2SiF_6$ , mille reaktsioon on toodud võrrandis (2.15). Kui apatiidis pole piisavat kogust fluori ei ole sel meetodil soolhappe efektiivne regenererimine võimalik. Viimast meetodit on majanduslikult mõistlik kombineerida väävelhappe ning ionvahetusmeetoditega [21].



## 2.7 Kokkuvõte

Fosforiidimaagi soolhappelist lagundamist on läbi viidud erinevatel eesmärkidel, sõltuvalt soovitud produktidest. Maagi lagundamisel mängivad olulist rolli reaktsiooniaeg, happe kontsentratsioon, osakeste suurus ning tahke/vedelik suhe. Vähemolulisteks parameetriteks on temperatuur ja segamiskiirus. Kõrgemate happe kontsentratsioonide korral lahustuvad ka lisandmineraalid, mis võivad produktide puhtusastet vähendada. Happekulu arvutamisel fosfaatmaagi lagundamiseks peab arvesse võtma ka karbonaatsete mineraalide sisaldust, mis lagunevad apatiidiga samaaegselt.

DCP ning HMM sadestamise efektiivsus ning sademe puhtusaste on suuresti seotud sadestamisele eelnenud etappidest. HMM sadeneb madalamate pH väärtuste juures, kui DCP, kuid HMM-ga koos sadenevad ka fluori soolad, mis on puhtama produkti saamiseks mõistlik lahusest sadestada enne HMM sadestamist. DCP sadestamisel on samuti oluline eelnevate puhastusetappide efektiivsus. Kui eelnevates etappides on sadestatud HMM ning fluori soolad on teoorias võimalik saavutada suure puhtusastmega DCP.

## 3 MATERJALID NING METOODIKAD

Katselise osa eesmärgiks oli uurida fosforiidimaagi komplekse ümbertöötamise etappide tingimusi: 1. etapis hinnata happe kontsentratsiooni, happe normi, segamiskiiruse ja tahke-vedela faasi suhte mõju apatiidi lagunemisele; 2. etapis hinnata pH mõju HMM, F ja Fe sadenemisele ning leida nende eraldusaste; 3. etapis leida P eraldamiseks (kaltsium fosfaadi sadestamiseks) sobiv pH vahemik ja analüüsida produkti koostist.

### 3.1 Kasutatud materjalid

#### 3.1.1 Fosforiidimaak

Katsetes kasutatud fosforiidimaak pärineb Toolse maardlast. Proovi keemiline koostis on esitatud tabelis 3.1 ja 3.2. ja mineraloogiline koostis tabelis 3.3. Maak on väga ränioksiidi rikas ning hallika tooniga, mis tuleneb proovis olevast püriidi sisaldusest.

Tabel 3.1 Toolse fosforiidimaagi keemiline koostis, %.

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	F	CO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub>
10,93	14,48	0,31	1,1	0,06	0,27	70,53	0,97	1,59	2,07

HMM summaarne sisaldus (16 elementi) proovis on 654,4 ppm (0,06544%).

Tabel 3.2 HMM ning raskmetallide sisaldus proovis, ppm

Ce	La	Nd	Y	U	Pb	Sr
191,4	92,2	109,2	159,2	18,8	35,2	1110

Proovi mineraloogiline koostis määrati röntgendifraktsioon meetodil (XRD) TTÜ geoloogiainstituudis. Proov koosnes 71,4 % kvartsist (SiO<sub>2</sub>), 26,09 % apatiidist, 1,86 % kaaliumpäevakivist (K[AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]), 0,27 % püriidist (FeS<sub>2</sub>) ning 0,19 % muudest lisanditest, mille hulka kuuluvad dolomiit, biotiit ja götiit.

Sõelanalüüsi tulemused on esitatud tabelis 3.3. Proov on purustatud ning ei sisalda suuremaid tükke. Proov sisaldas kõige enam -400+200µm fraktsiooni (53,6%) ning väiksemal määral peent ning jämedat fraktsiooni.

Tabel 3.3 Fraktsiooniline koostis

Osakeste suurus	+2 mm	-2 + 1 mm	-1 mm +630 µm	- 630 + 400 µm	-400 + 200 µm	-200 + 100 µm	-100 + 71 µm	- 71 µm
Fraktsiooni osakaal, %	4,0	2,1	6,6	16,3	53,6	11,9	2,4	3,1

### 3.1.2 Lahused

Katses kasutati soolhappe lahuseid kontsentratsiooniga 0,5; 1 ja 1,5 M. Soolhappe täpsed kontsentratsioonid määrati potentsiomeetrilise tiitrimise teel, kasutades titrandina 0,1083 M NaOH ning pH DG-112 Pro elektroodi.

Põlevkivituha leovesi (PTL):  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$  (pH 12) 2 M  $\text{NH}_4\text{Cl}$ s, mis sisaldas Ca 20-40 g/L saadi põlevkivituha leotamisega  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lahuses ning seejärel lahustumatu jäägi eraldamise tulemusel.

### 3.2 Katse kirjeldus

Fosforiidimaagi kompleksne töötlemine viidi läbi Tallinna Tehnikaülikooli Anorgaaniliste materjalide teaduslaboris. Nagu kirjandusülevaates on välja toodud, siis varasematest uuringutest selgus, et olulisemateks muutujateks on soolhappe/kaltsiumi moolsuhe, happe kontsentratsioon ning aeg, väiksemat rolli mängivad temperatuur ning segamiskiirus. Kirjandusülevaatest ja matemaatilise mudelleerimise alustest lähtudes koostati katseplaan 2<sup>3</sup> (Lisa, Tabel L3.1), kus muutujateks valiti happe kontsentratsioon, proovi mass ja segamiskiirus. Soolhappe/kaltsiumi moolsuhe arvutati maagis sisalduva Ca ja happe kontsentratsiooni alusel.

$$\frac{HCl}{Ca}(\text{happenorm}) = \frac{C_{HCl} * V_{lahus} * M_{Ca} * 100}{m_{maak} * m\%_{Ca}} \quad (3.1)$$

Kus, V-maht ml, M-molaarmass g/mol, m-mass g.

#### 3.2.1 I etapp

Esimeses etapis viidi katsed läbi toatemperatuuril ning atmosfäärirõhul. Katse alguses kaaluti vastavalt plaanile sobiv kogus proovi (45, 75, 97, 100, 125, 140, 165 g) ning mõõdeti 500 ml valitud kontsentratsiooniga soolhapet (0,491; 1,01; 1,43 M). Soolhappe ning proovi reaktsioon viidi läbi 1 liitrisel reaktoris, kuhu kõigepealt lisati soolhappe ning pH näidu stabiliseerumise järel ka proov. Katse jooksul registreeriti pH näit kombineeritud klaaselektroodiga. Peale katseaja lõppu (60 minutit) lahus filtreeriti läbi happekindla riide avasuurusega 340 µm. Tahke jääk pesti destilleeritud veega, kuivatati

ning seejärel määrati selle mineraloogiline koostis XRD meetodiga. Vahetult peale katse lõppu määrati saadud lahuse  $P_2O_5$ , CaO, MgO,  $Fe_2O_5$ ,  $K_2O$ , F ning  $SO_4$  sisaldus, mille alusel arvutati nende elementide lahustuvus 1. astmes (valem 3.2).

$$P_2O_5 \text{ suhteline lahustumine } \% = \frac{P_2O_5 \text{ kogus lahuses, g}}{P_2O_5 \text{ kogus proovis, g}} * 100 \quad (3.2)$$

Analoogsed arvutused tehti ka ülejäänutele ainetele.

### 3.2.2 II etapp

Teises etapis neutraliseeriti lahust PTL lahusega selleks, et sadestada peamiselt HMM. HMM sadestamiseks tõsteti lahuse pH 2,42-3,23 vahemikku. Peale neutraliseerimise lõppu, filtreeriti lahus ning selles määrati  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$  F ja HMM sisaldus. Tahketes jääkides määrati HMM sisaldus ja nende mineraloogiline koostis. Lahuse koostise alusel arvutati HMM, F, Fe ja P sadestusastmed vastavalt valemile (3.3).

$$P_2O_5 \text{ suhteline sadenemine } \% = \frac{C_{P_2O_5 \text{ alg}} - (C_{P_2O_5 \text{ peale}} * \frac{V_L + V_{PTL}}{V_L})}{C_{P_2O_5 \text{ alg}}} * 100 \quad (3.3)$$

Kus  $C_{P_2O_5 \text{ alg}}$  -  $P_2O_5$  algne kontsentratsioon lahuses mg/ml,  $C_{P_2O_5 \text{ peale}}$  -  $P_2O_5$  kontsentratsioon peale sadestamist mg/ml,  $V_L$  - lahuse maht ml,  $V_{PTL}$  - kulunud PTL maht.

Analoogsed arvutused tehti ka ülejäänutele ainetele.

### 3.2.3 III etapp

Kolmandas etapis sadestati fosfor, kasutades PT leovett. DCP sadestamiseks neutraliseeriti lahus pH väärtusteni 5, 6 ja 7. Sadestamise lõppedes filtreeriti suspensioon kas koheselt või 24 tunni möödumisel. Lahuses määrati  $P_2O_5$ , CaO,  $NH_4$  sisaldused. PTL lisati kiirusega 0.01 - 1 ml/min. Saadud tulemuste põhjal arvutati sadenenud fosfori hulk (valem 3.3). Tahket faasi analüüsiti XRD meetodiga.

## 3.3 Analüüsi meetodikad

Fosfori sisalduse määramiseks kasutati spektrofotomeetrit Biochrom Libra S70PC, Cambridge, UK lainepikkusel 430 nm Meetod põhineb kollase ortofosfaat-molübdeenvanaadium kompleksi tekkel.

Kaltsiumi, magneesiumi, raua ja kaaliumi kontsentratsioonid määrati aatomabsorptsioon spektromeetriga Spectra AA 55B, Varian BV, Varian Austraalia Pty Ltd., Belrose, Australia. Lainepikkustel 422,7; 285,2; 372; 766,5 nm.

Fluor määrati ioonselektiivse elektroodiga F ISE Mettler Toledo, Greifensee, Switzerland

Väävel ning ammoonium määrati spektrofotomeetriga Lovibond SpektroDirect. Lainepikkustel 450 ning 676 nm.

16 HMM sisaldus lahustes määrati ICP-MS meetodi Thermo X-series II quadrupole ICPMS seadmel TTÜ geoloogiainstituudis.

pH määrati kasutades Mettler Toledo DG-117 elektroodi, kalibreeritud Metler Toledo puhverlahustega (2,0; 4,01; 7,00), titraator T90.

Kaalumiseks kasutati kaalu Precsia 360 ES 220A.

Sõelanalüüsiks kasutati vibratsiooniseadet W.S. Tyler RO-TAP® WX-29.

Tahkete materjalide faasi koostis määrati röntgendifraktsioon meetodil (XRD) seadmega Bruker AXS GmbH, model D8 Advance (Fe-filtered Co radiation, Lynxeye detektor) TTÜ geoloogiainstituudis.

## 4 KATSETULEMUSED NING ANALÜÜS

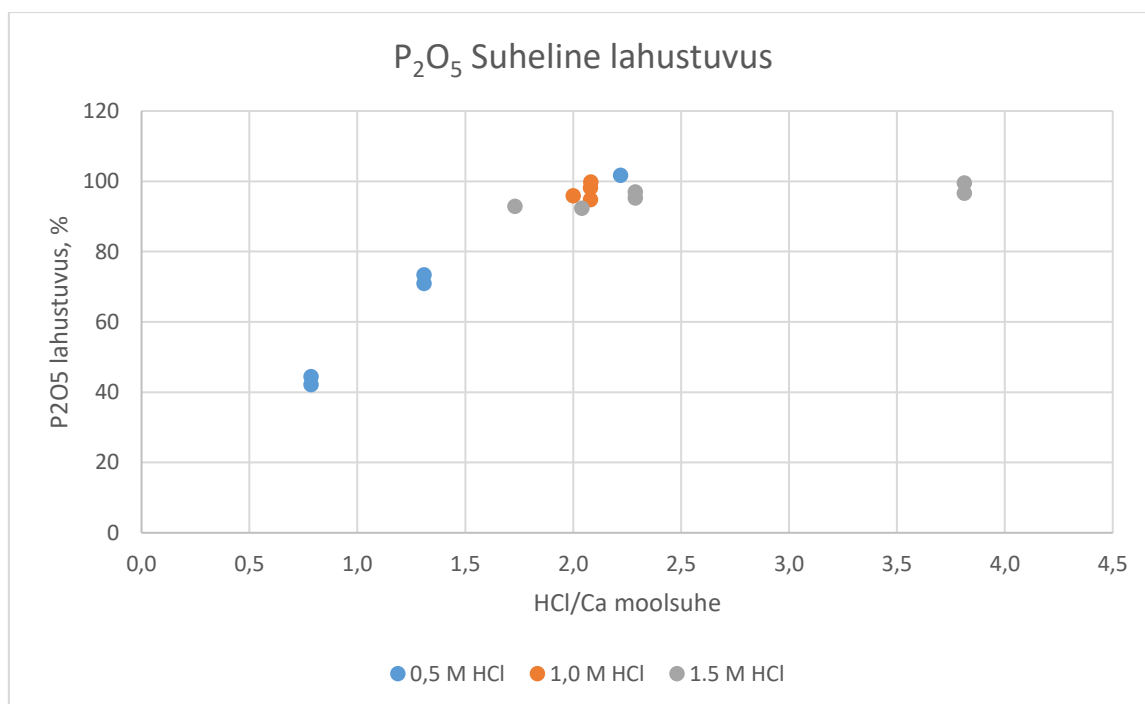
### 4.1 Esimene etapp

Elementide lahustuvused Toolse maagi lagundamisel HCl lahuses 60 min jooksul on toodud Lisas (Tabel L4.1).

#### Fosfori lahustuvus

Fosfori allikaks lahuses on apatiit, mis on soolhappes hästi lahustuv. Jooniselt 4.1 on näha, et happe kontsentratsioon ja segamiskiirus ei mõjuta oluliselt fosfori lahustumist. Kõige olulisemaks faktoriks on HCl/Ca moolsuhe. Parimad fosforiidi lahustuvused saavutati katsetes, milles happenorm oli  $>2$ . Kui happenorm jääb alla 2 ei ole lahuses piisavalt aktiivseid  $H^+$  ioone apatiidi lagundamiseks, kui happenorm on üle kahe võib lahusesse jääda palju aktiivseid  $H^+$  ioone, mida on edasisel töötlustel vaja neutraliseerida ning edasist töötlust segada.

Kõrgeim lahustuvus oli katses, kus hape oli 0,5 M, segamiskiiruseks 350 rpm ja maaki 45 g ning HCl/Ca moolsuhe 2,22 ( $\sim 100\%$ ). Üle 95 %-ne lahustuvus saavutati proovides, kus moolsuhe oli 2,00-3,81. Kõige väiksemad lahustuvused saavutati lahustel, kus happenorm oli 0,79 (42,2-44,4 %).



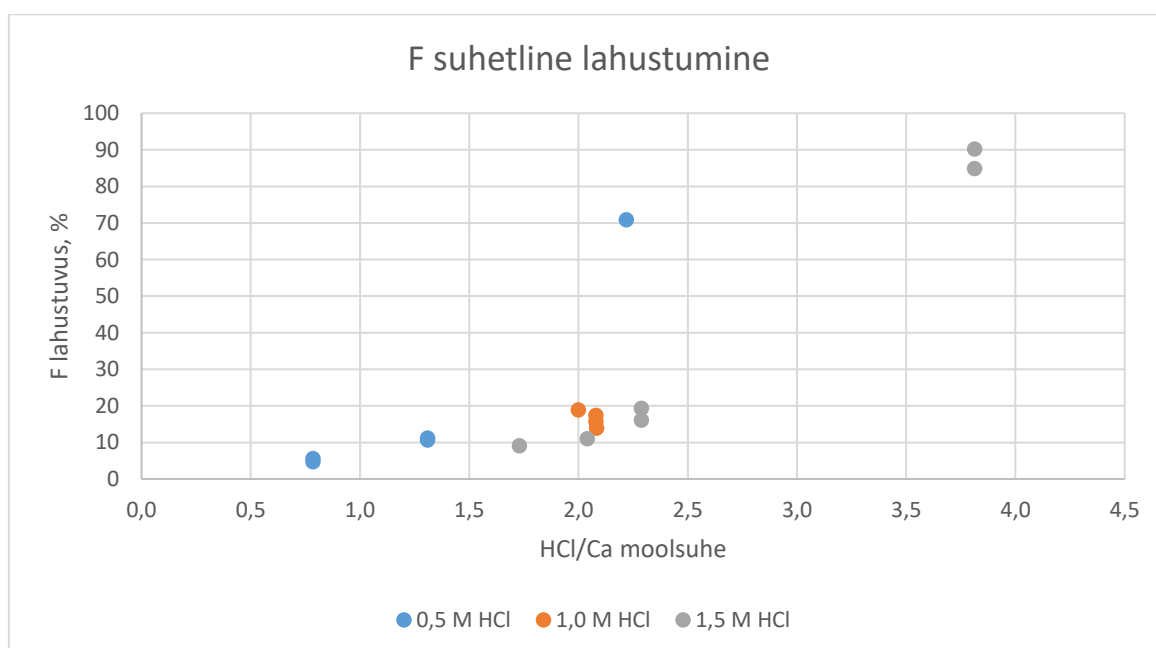
Joonis 4.1  $P_2O_5$  suhtelise lahustumise sõltuvus HCl/ca moolsuhtest.

## Fluor

Fluori allikaks lahuses on apatiit ning biitiit, mis on mõlemad soolhappes hästi lahustuvad. Fluori lahustumist mõjutab happe kontsentratsioon ning tahke/vedelik suhe, mida kirjeldavad selgelt ka katse tulemused (Joonis 4.2), kus suuremate kontsentratsioonide ning väiksemate tahke/vedelik suhete juures kasvas ka fluori lahustumine. Segamiskiirus ning HCl/Ca moolsuhe mõjutavad vähe F lahustumist. Happe liia puhul moodustub lahuses  $\text{CaF}_2$ , mille tulemusel langeb ka F suhteline lahustuvus.

Suurim F lahustuvus (90,23 %) saavutati happe kontsentratsioonil 1,5 M, segamiskiirusel 450 rpm, 75 g ning HCl/Ca moolsuhte 3,81 juures. Üle 70 % lahustuvus saavutati kontsentratsioonil 0,5 M, segamiskiirusel 350 rpm ning HCl/Ca moolsuhte 2,22 juures. Väikseimad lahustuvused (4,67-5,54 %) saavutati happe kontsentratsioonil 0,5 M. Üldiselt jäi F lahustuvus alla 20 %.

Kuna F mõjutab lõpp-produkti puhtust on parem kasutada meetodit, kus selle sisaldus lahuses oleks võimalikult madal, et vältida edasisel töötlemisel lisaetappide tekkimist.



Joonis 4.2 F suhtelise lahustumise sõltuvus HCl/ca moolsuhtest.

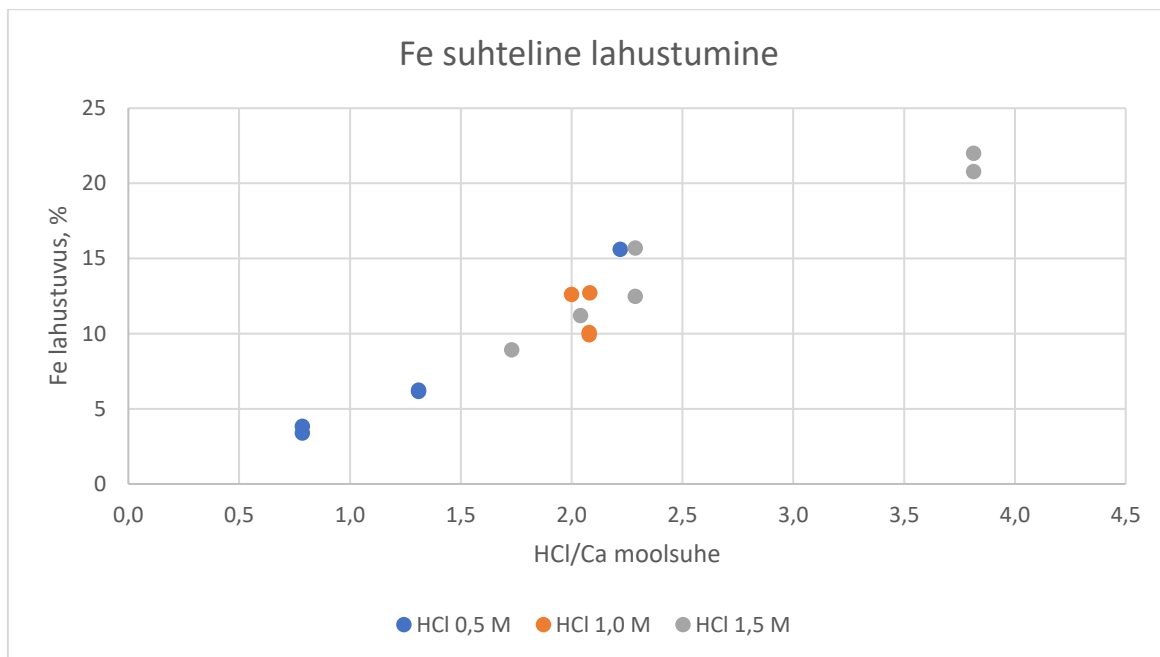
## Raud

Raua allikaks lahuses on biitiit, götiit ning püriit, milledest esimesed on soolhappes lahustuvad ja viimane lahustumatu. Raua lahustumist mõjutab kõige rohkem happe kontsentratsioon, mille kasvades tõuseb ka raua lahustuvus. Segamiskiirus, proovi mass ning happe norm mõjutavad vähem (Joonis 4.3).



Suurim lahustuvus (22,01 %) saavutati 1,5 M happes , segamiskiirusel 550 rpm, 75 g ning HCl/Ca moolsuhte 3,81 juures. Väikseimad lahustuvused (3,4-3,85 %) saavutati proovides, kus happe kontsentratsioon oli 0,5 M.

Parimaks meetodiks on sellised, kus raua suhteline lahustuvus jääb võimalikult madalaks, kuna raua olemasolust sõltub ka lõpp-produkti puhtusaste.

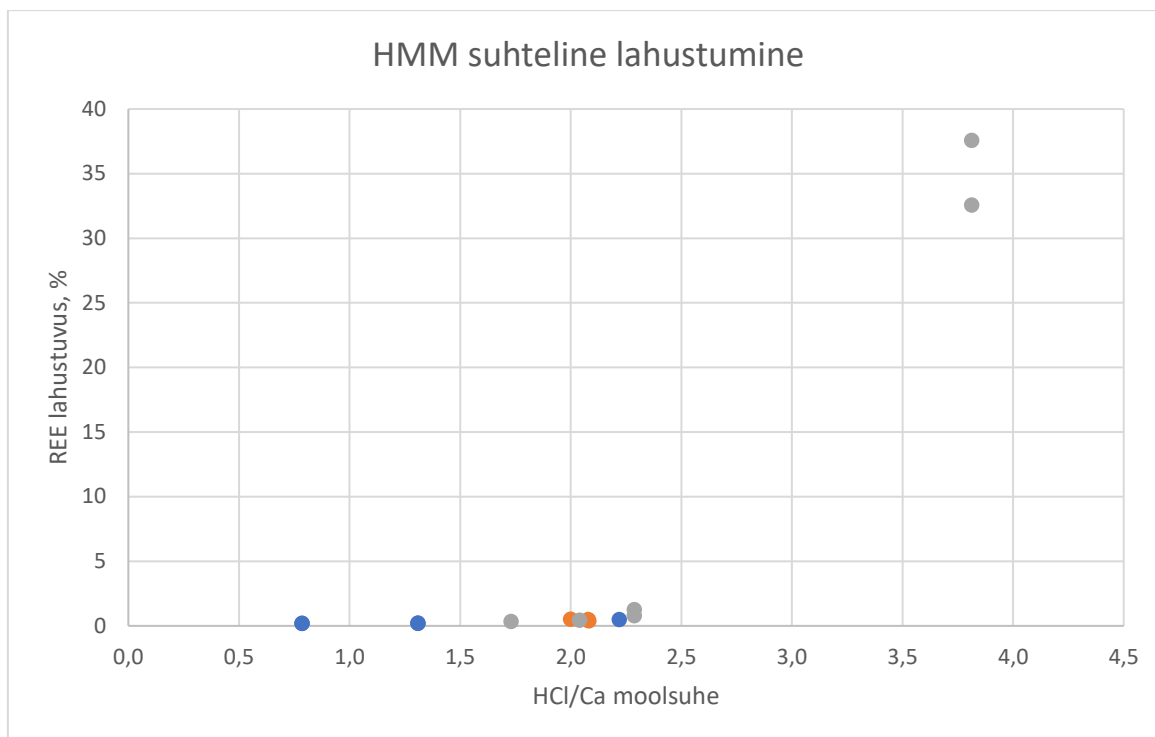


Joonis 4.3 Fe suhtelise lahustumise sõltuvus HCl/ca moolsuhtest.

### HMM

HMM esineb apatiidis kaltsiumi asendajana ning selle lahustamine soolhappega on võimalik [8], mida näitab analüüsitulemus (Joonis 4.4). HMM lahustumisel mängib väga olulist rolli happe kontsentratsioon, sest kui see on 1 M või alla ei toimu praktiliselt mingit lahustumist (<1%). Oluline on ka tahke/vedela suhe, mille kasvades väheneb oluliselt HMM suhteline lahustumine. Segamiskiirus ning maagi mass mõjutavad vähe HMM lahustumist. HMM jäid enamjaolt peale reaktsiooniaja lõppu lahuses olemasse peenfraktsiooni (alla 0,34 mm) ja selle tõttu on nende kontsentratsioon lahuses madal.

Parimad lahustumised (32,57-37,58 %) saavutati happe kontsentratsiooni 1,5 M ja segamiskiiruse 450-550 rpm korral, kui HCl/Ca moolsuhe oli 3,81 ning tahke/vedel suhe 0,15 juures. Katsed, milles happe kontsentratsioon oli alla 1 M ja/või tahke/vedel suhe üle 0,15 andsid tulemuseks alla 1 % suhtelise lahustumise.



Joonis 4.4 HMM suhtelise lahustumise sõltuvus HCl/ca moolsuhtest.

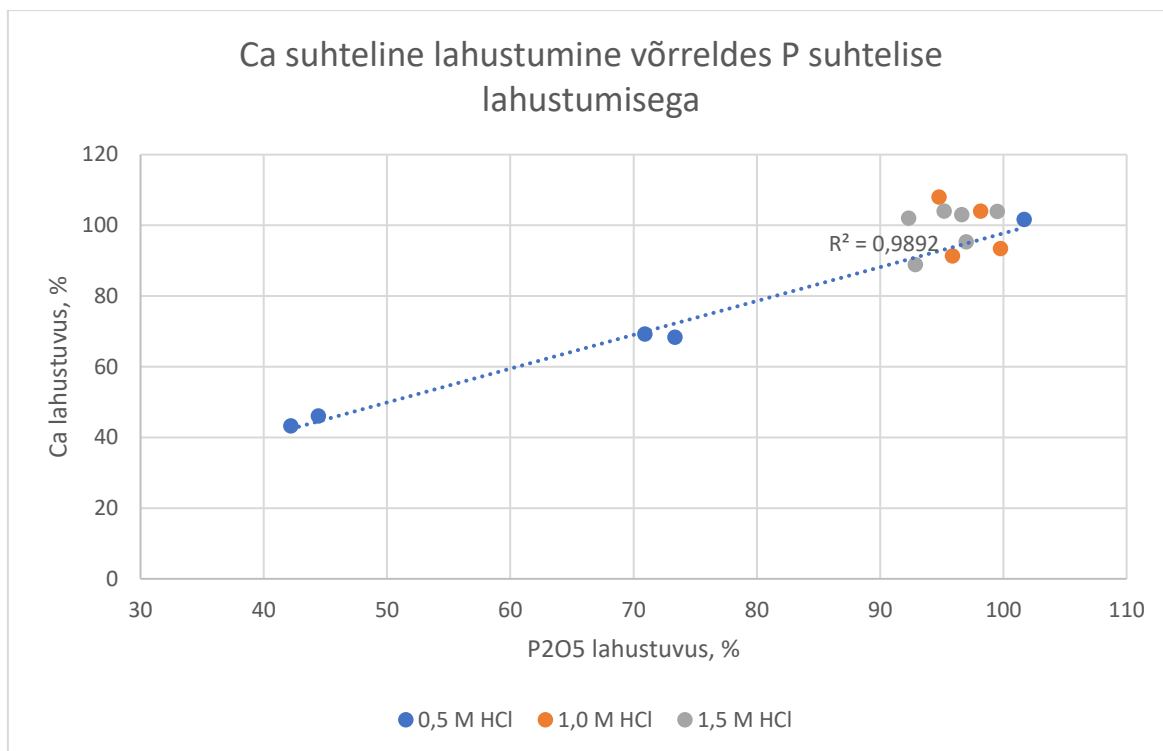
### Kaltsium

Kaltsiumi allikaks lahuses on dolomiit ja apatiit, kus apatiit laguneb kiiresti ning dolomiidi lagunemine on aeglasem.

Ca sisaldus lahuses on mõjutatud esmajoones apatiidi lahustumisest, sest dolomiidi sisaldus on väga väike. Ca lahustuvus on sarnane P lahustuvusega. Jooniselt 4.5 on näha, et Ca lahustumine on seoses P lahustumisega.

Kõrgeimad Ca suhtelised lahustumised (~100 %) saavutati katsetes, milles HCl/Ca moolsuhe oli vahemikus 2,08-3,81. Üle 90 % lahustumised saavutati katsetes, mille happenorm oli üle 2,00 ning madalaim lahustumine (43,21 %) oli katses, kus katsenorm oli 0,79.

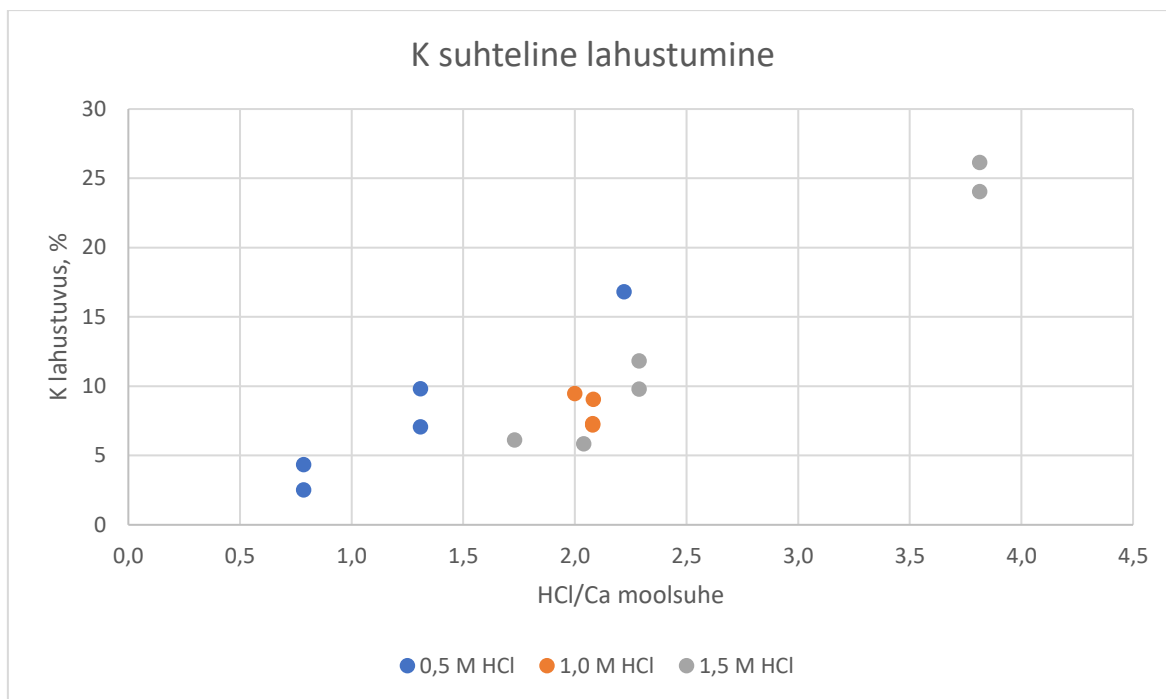
Kui HCl/Ca moolsuhe jääb alla 2, ei saavutata apatiidi täielikku lagundamist ja selle tõttu jäävad Ca kui ka P lahustumised mittetäielikuks.



Joonis 4.5 Ca suhtelise lahustumise sõltuvus P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> lahustumisest.

## Kaalium

Kaaliumi allikaks lahuses on kaaliumpäevakivi ning biotiit, mis on mõlemad soolhappega lagundatavad. J. Ma et al. [31] pakuvad välja, et kaaliumpäevakivi lahustumine toimub teises etapis, kõigepealt lagundab hape apatiidi, mille tulemusel moodustub lahuses HF. Lahuses olev HF lagundab seejärel proovis oleva kaaliumpäevakivi, tekitades lahustunud kaaliumi. Katsetulemused (Joonis 4.6) näitavad, et K lahustumine on sõltuv happe kontsentratsioonist, mille suurenedes lahustumine kasvab, ning tahke/vedelik suhtest, mille suurenedes lahustumine langeb. Segamise kiirus, proovi mass ning happenorm mõjutavad vähem.



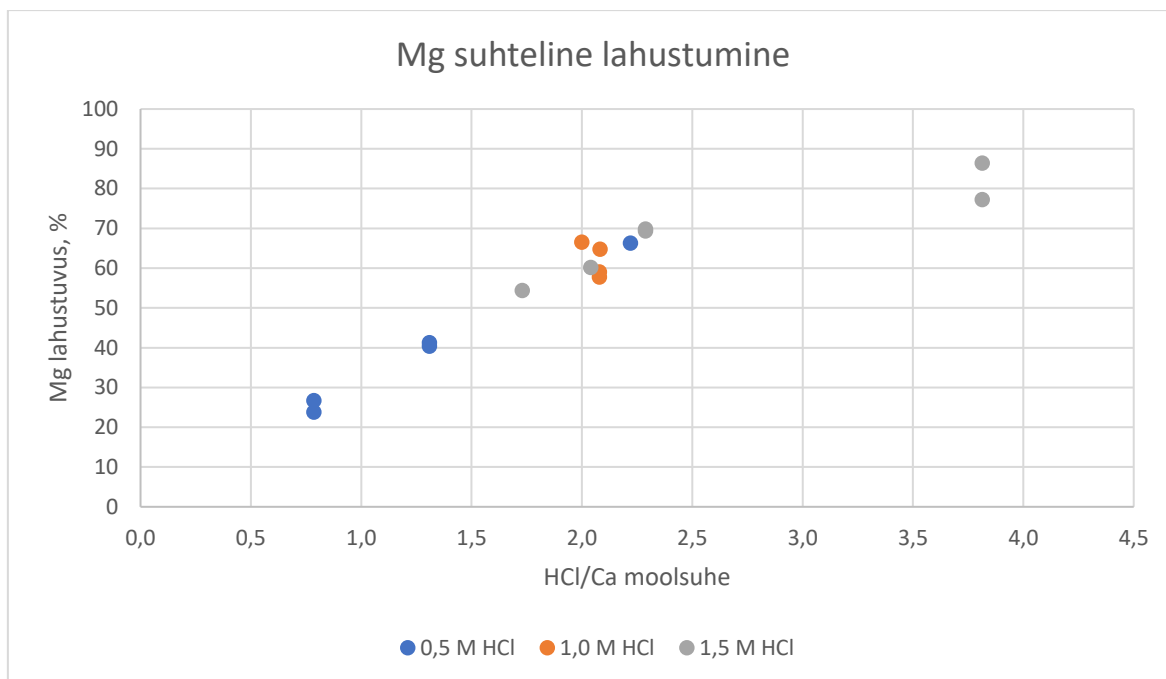
Joonis 4.6 K suhtelise lahustumise sõltuvus HCl/ca moolsuhtest.

Suurim K lahustuvus (24,05-26,13 %) saavutati happe kontsentratsiooni 1,5 M ja segamiskiiruse 450-550 rpm korral, kui HCl/Ca moolsuhe oli 3,81 ning tahke vedel suhte 0,15 juures. Madalaim lahustumine oli (2,52 %) oli katses, kus happenorm oli 0,79 ning happe kontsentratsioon 0,5 M.

### Magneesium

Magneesiumi allikaks lahuses on dolomiit ning biitiit, mis mõlemad on soolhappes lahustuvad. Mg lahustumine sõltub happe kontsentratsioonist ning happenormist (Joonis 4.7), millede suurenedes suureneb ka Mg lahustumine. Segamiskiirus ning proovi mass mõjutavad Mg lahustumist vähem.

Suurim Mg suhteline lahustumine (86,42 %) saavutati 1,5 M happes, segamiskiirusel 550 rpm, 75 g ning HCl/Ca moolsuhte 3,81 juures. Madalaim tulemus (23,81 %) saavutati 0,5 M happes, segamiskiirusel 450 rpm, 75 g ning happenormi 0,79 juures.

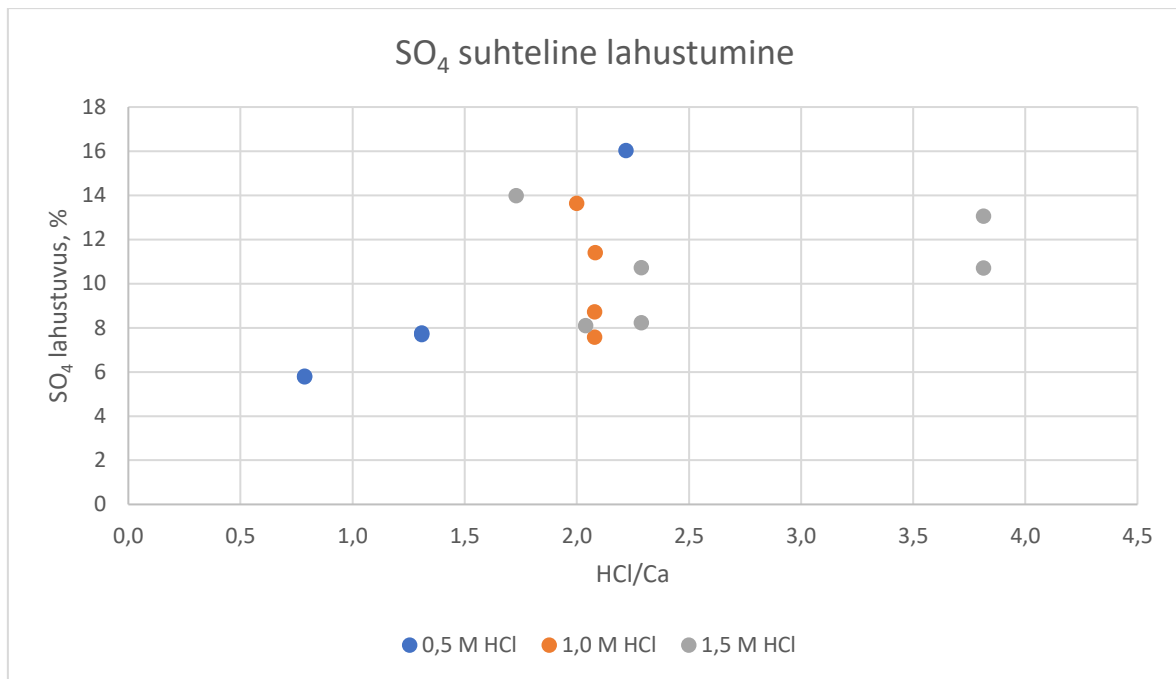


Joonis 4.7 Mg suhtelise lahustumise sõltuvus HCl/ca moolsuhtest.

## Väävel

Sulfaatiooni allikaks lahuses on püriit, mille moodustumist lahuses kirjeldavad võrrandid 11 ning 12 [28]. HCl/Ca moolsuhte kasvades kasvab ka väävli lahustumine, kuid mitte oluliselt. Segamiskiiruse tõstmine võib mõjutada sulfaadi teket, kuna kõrgematel kiirustel on hapniku lahustumise tõttu oksüdatsioon soodustatud ja sellega saab seletada väga erinevaid sulfaatiooni sisaldusi lahuses.

Suurim väävli suhteline lahustumine (16,02 %) saavutati 0,5 M happes, segamiskiirusel 350 rpm, 45 g ning HCl/Ca moolsuhte 2,22 juures. Madalaim tulemus (5,77 %) saavutati 0,5 M happes, segamiskiirusel 550 rpm, 75 g ning happenormi 0,79 juures.



Joonis 4.8 Väävli suhtelise lahustumise sõltuvus HCl/ca moolsuhtest.

### Esimese etapi järeldused

Apatiidi lagundamisel soolhappega selgus, et fosfaatmaagi lahustuvust mõjutavad kõige rohkem HCl/Ca moolsuhe ning happe kontsentratsioon. Proovi mass ning tahke/vedel suhe mõjutavad vähem ning segamiskiirus ei avaldanud antud katsete puhul mingit mõju.

Happe kontsentratsiooni ning happenormi kasvades suureneb kõikide mineraalide lahustumine. Katsetes, kus happenorm on üle 2 on peaaegu kogu fosfor ning kaltsium lahuses, suurem osa fluori, rauda, HMM, kaaliumi ning väävli jääb aga tahkesse faasi. Magneesiumi lahustumine sõltub suuresti happenormist, kus happenormide 2,00-2,29 juures lahustub keskmiselt 64,22% magneesiumist. Kaltsiumi ning Fosfori kõrge lahustumisaste on seotud apatiidi kiire lagunemisega, samal ajal kui magneesiumi, kaaliumi, raua ja väävli lahustumisaste on seotud dolomiidi, kaaliumpäevakivi ning püriidi aeglase lagunemisega soolhappes.

## 4.2 Teine etapp

Pärast liiva eraldamist filtreerimisega töödeldi edasi lahuseid, mis saadi katsetest, kus fosfori lahustuvus oli vähemalt 90 % (L4.1.). Lahuseid, mis sisaldasid lahustumatut peenfraktsiooni neutraliseeriti PTL pH väärtuseni 2,5-3. Selle tulemusel intensiivistub HMM sadenemisprotsess [8] [10] [11]. Pärast sadenemise lõppemist (kuni 3 päeva),

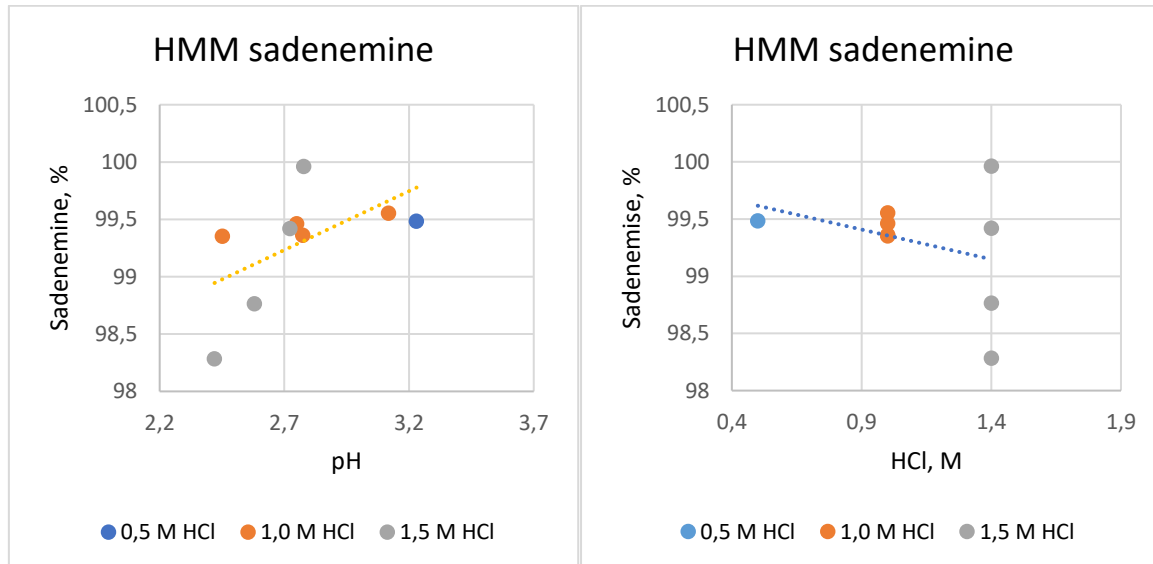
tahke faas eraldati filtreerimisega ja pesti destilleeritud veega ning kuivatati 105 °C juures.

Filtraadis määrati HMM, F, Fe ja P sisaldus lisa (tabel L4.2.). Tahkes faasis määrati HMM sisaldus ja faasikoostis.

## HMM

HMM sadestamine oli teise etapi oluliseim eesmärk. HMM võib vähesel määral lahusest sadenema hakata juba enne neutraliseerimise algust 1. etapis, kuid efektiivseks pH vahemikuks on pakutud 2,1-2,3 [8] [10]. Antud katsetes teostati nende sadestamine PTLga pH vahemikus 2,42-3,23.

Joonis 4.9 kirjeldab HMM sadenemist sõltuvalt pH-st ja HCl kontsentratsioonist. Enim mõjutab eraldusastet pH, mille väärtusel 2,7 saavutatakse eraldusaste 99,5 %. pH edasisel tõstmisel olulist muutust ei toimu va katses 3 (1,5 M HCl, happe norm 2,78), kus saadi suurim eraldusaste 99,96 % pH 2,78 juures. Madalaim sadestumine (98,28 %) oli pH 2,42, happe kontsentratsiooni 1,5 M ning happenormi 2,29 juures. Efektiivse HMM sadestamise korral pH 2,7 juures on nende keskmine jääksisaldus lahuses 37,99 ppb.

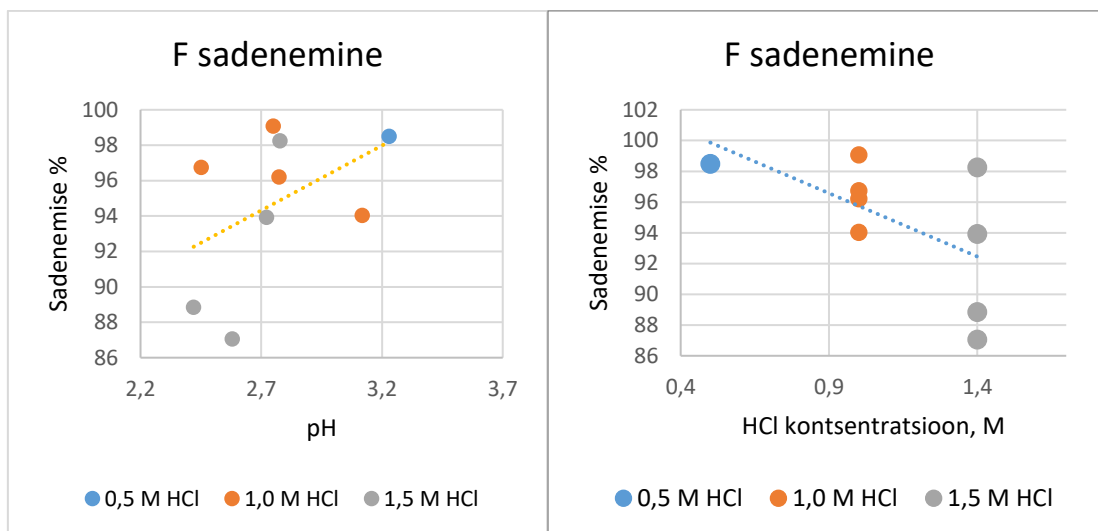


Joonis 4.9 HMM sadenemine sõltuvalt pH-st ja HCl kontsentratsioonist.

## Fluor

Fluor esineb lahuses HF ja  $H_2SiF_6$ -na [5]. PTL lisamisel ja pH tõusmisel kiireneb  $CaF_2$  ning  $CaSiF_6$  sadenemine. Joonisel 4.10 on toodud fluori sadenemise sõltuvus pH-st ja HCl kontsentratsioonist. F sadenemine ei sõltu otseselt lahuse pH-st, vaid on enam

mõjutatud lagundamisel kasutatud happe kontsentratsioonist. On näha, et suuremate happe kontsentratsioonide juures on fluori sadenemine väiksem. Suurim eraldusaste (99,08 %) saavutati pH 2,75 ga, happe kontsentratsiooni 1,0 M ning happenormi 2,00 juures. Madalaim sadestumine (87,06 %) oli pH 2,58, happe kontsentratsiooni 1,5 M ning happenormi 2,58 juures. Keskmise sadestamiseaste oli 94,74 %. Fluori jääksisaldus lahustes oli keskmiselt 0,024 mg/ml.

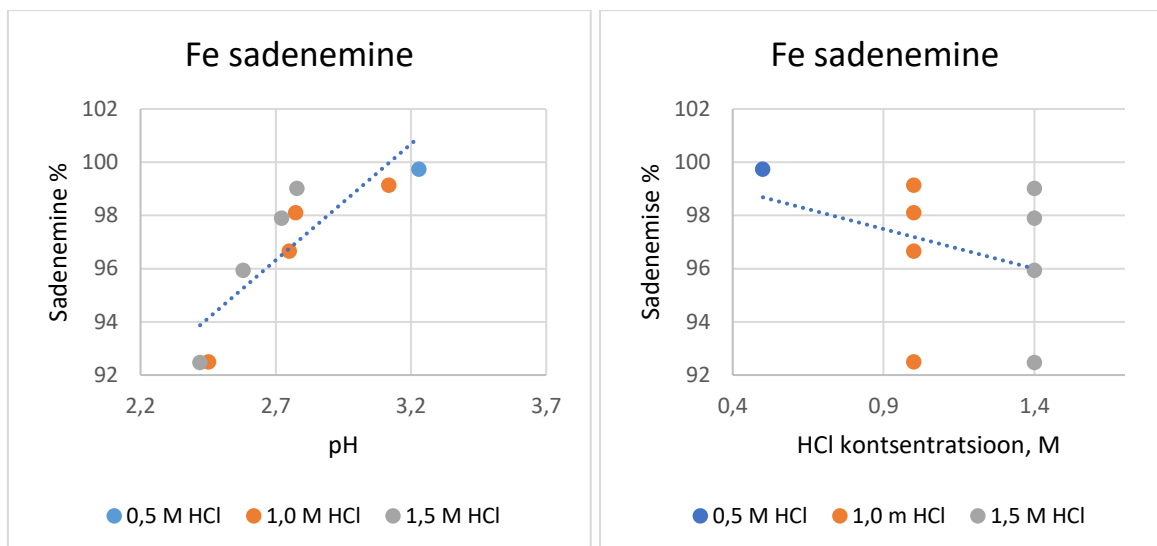


Joonis 4.10 Fluori sadenemise sõltuvus pH-st ja HCl kontsentratsioonist.

## Raud

Raua sadenemise sõltuvust pH-st ja HCl kontsentratsioonist kirjeldab joonis 4.11. Raua ionid sadenevad lahuse pH tõstmisel raudfosfaadina. Raua ionide täielikuks eraldamiseks on vajalik pH = 3. HCl kontsentratsioon otsest mõju ei avalda. Suurim eraldusaste (99,74 %) saavutati pH 3,23, happe kontsentratsiooni 0,5 M ning happenormi 2,22 juures. Madalaim sadestumine (92,47 %) oli pH 2,42, happe kontsentratsiooni 1,5 M ning happenormi 2,29 juures. Keskmise raua jääksisaldus lahustes oli 0,0057 mg/ml.



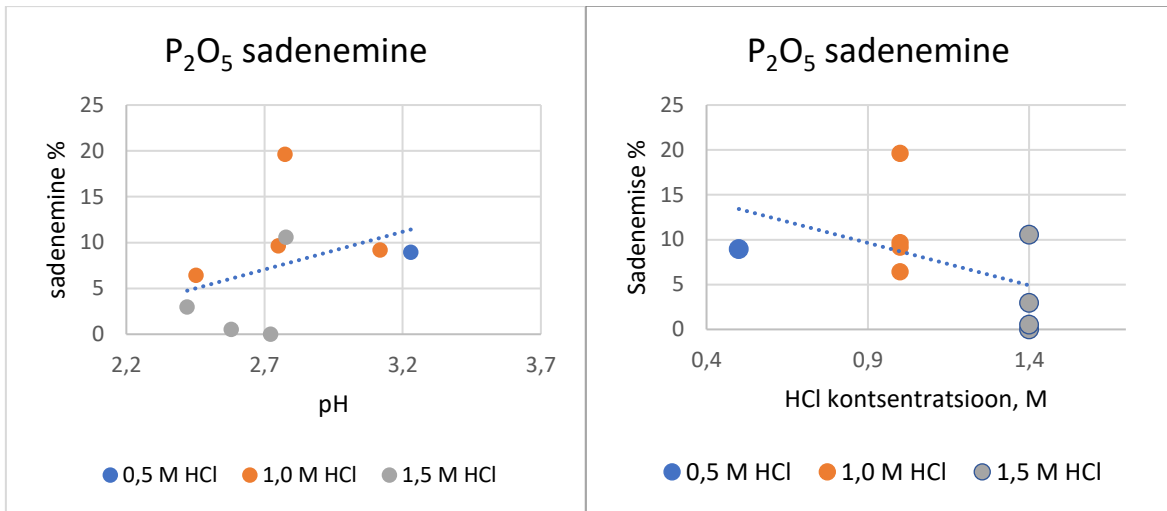


Joonis 4.11 Rauda sadenemise sõltuvus pH-st ja HCl kontsentratsioonist.

### Fosfori sisalduse muutus lahuses

Teise etapi alguses oli valitud proovides peaaegu kogu alguses proovis sisaldunud fosfor (>95%) lahustunud. Lahuse neutraliseerimisel, milles sisalduvad raua ioonid, sadenevad raudfosfaadina ja ka HMM fosfaatsete sooladena [10] [32], mis mõjutab fosfori sisaldust lahuses. Jooniselt 4.12 on näha  $P_2O_5$  sadenemist erinevate happe kontsentratsioonide ning pH väärtuste juures. Fosfori sadenemise astet mõjutab suuresti pH ja sadenevate ionide sisaldus lahuses. Suurim suhtelise  $P_2O_5$  sisalduse vähenemine (19,61 %) oli katses 8 pH=2,77, happe kontsentratsiooni 1,0 M ning happenormi 2,08 juures. Madalaim sadestumine (0,012 %) oli pH 2,72, happe kontsentratsiooni 1,5 M ning happenormi 2,29 juures.

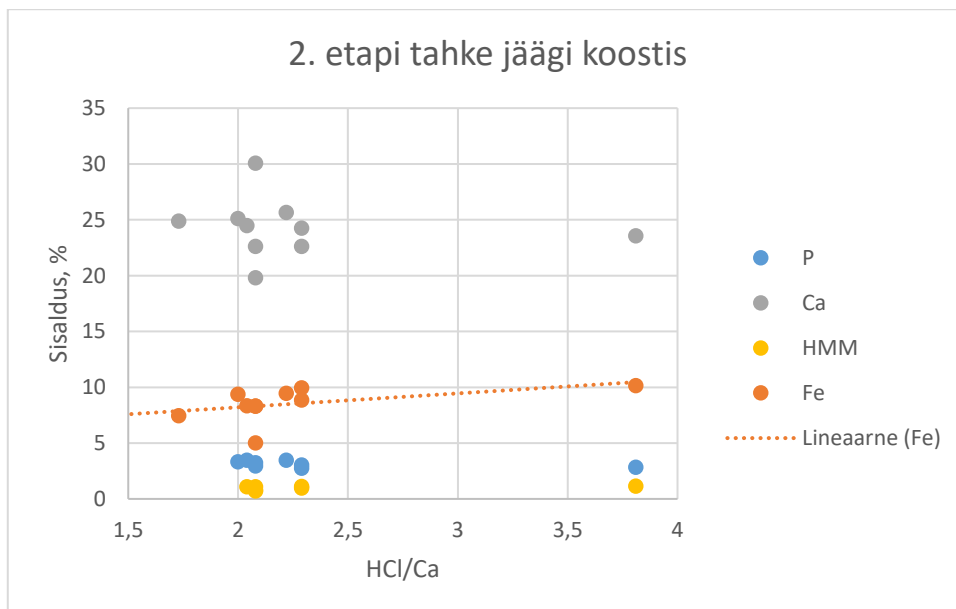
Katsetest selgus ka, et suuremate happe kontsentratsioonide juures on antud pH vahemikus  $P_2O_5$  sadestumine väiksem.



Joonis 4.12 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sadenemise sõltuvus pH-st ja HCl kontsentratsioonist.

### Tahke faasi koostis.

Filtreerimisel eraldatud tahket faasi analüüsiti XRD ja keemilise analüüsi meetoditega. XRD analüüs näitas kolme kristallfaasi sisaldust: 10-15 % kvartsi, 14-15 % püriiti ja 65-72 % fluoriiti (normaliseeritud kristallfaasidele) ja amorfse faasi sisaldust. Keemilise koostise määramiseks lahustati proov kuningvees ja saadud lahuses määrati elementide sisaldus (joonis 4.13).



Joonis 4.13. HMM, P ja Fe sisaldus 2. etapis eraldatud tahkes jäägis.

Lahustatud proovide analüüs näitab, et sõltumata kasutatud happenormist sisaldab tahke jääk 0,7-1,1 % HMM, 3-5 % fosforit ja 20-30 % Ca. Rauda sisaldus tõuseb 7-lt 10 % ni happenormi suurenemisega. Lahustamisel kuningvees fluor lendub ja seega seda

lahusest määrata ei õnnestu. Ligikaudne fluori sisaldus arvutatud faasikoostise analüüsi põhjal on 30-35 %.

### **Teise etapi järelused**

Teise etapi eesmärgiks oli HMM sadestamine. pH suurendamisega 3-ni sadestatakse lahusest 99,29 % HMM, jääksisaldus lahuses 37,99 ppb. Samaaegselt sadeneb  $\text{FePO}_4$  ja  $\text{CaF}_2$ , mille tulemusel sadeneb 96,83 % raua ionidest ja 94,74 % fluori ionidest. Sadestamise juures on näha, et alglahuse happe kontsentratsiooni kasvades väheneb sadestusaste, mis võib olla tingitud kontsentreeritumate hapete kasutamisel suurenenud lahuse ioontugevusest.

Teise faasi jääkides sisaldub peaaegu kogu maagis olev HMM kogus, kuid siiski jääb nende mass kogu sademes protsendi ligi. Saadud tulemuste põhjal vajab teise etapi jääk edasist töötlust HMM kontsentratsiooni tõstmiseks.

## **4.3 Kolmas etapp**

Pärast teises etapis tekkinud sademe eraldamist neutraliseeriti lahused PTLga pH väärtusteni 4,5-7, mille tulemusel sadenes lahusest kaltsiumfosfaat. Tekkinud tahke faas eraldati filtreerimisega ja pesti destilleeritud veega ning kuivatati 105 °C juures. Filtraadis määrati P sisaldus. Sademe faasikoostist analüüsiti XRD meetodil.

Katsed viidi läbi erinevate pH väärtuste juures, et näha selle muutmise mõju fosfori sadestumisastmele. Vaadeldi ka Ca lahuse lisamiskiiruse mõju P eraldusastmele ja tekkivate osakeste suurusele (Tabel 4.1.).

### **Fosfori sadestamitingimuste mõju**

#### *pH mõju*

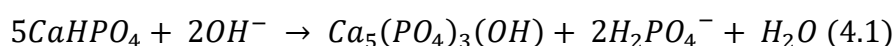
Jooniselt 4.14 on näha P sisalduse muutust kui fosfori algsisaldus oli 6,356 mg/ml, erinevate pH väärtuste juures vahetult peale katset ning 3 päeva hiljem. Suurim suhteline fosfori sadestamine saavutati vahetult peale katset pH väärtuse juures 7, kui algne HCl/Ca moolsuhe oli 2,29, happe kontsentratsioon 1,5 M, fosfori jääksisaldusega 0,017 mg/ml. Katsetest 1 ja 12 saadud lahuste neutraliseerimisel, saadi sarnased tulemused, kus pH 7 juures saavutati suurimad sadestusastmed, vastavalt 99,65 % ning 99,67 %.

Tabel 4.1 Lahuste neutraliseerimise tingimused 3. etapis ja P eraldamise tulemused.

Katse nr	pH tiitrimisel	pH 3 päeva pärast	Lahuse kogus ml	PTL		Lisamiskiirus, ml/min	P jääksisaldus mg/ml	P sadenemine, %
				konts	kogus			
				Ca, g/l	g või ml			
HCl konts. 1,4 M; HCl/Ca 2,29							<b>alg 6,36</b>	
2-3-1	4,5		50	41	7,818	1	0,196	96,92
2-3-1 3p	4,5	4,23	50	41	7,763	-	0,148	97,67
2-3-2	5		50	41	7,968	1	0,075	98,81
2-3-2 3p	5	4,45	50	41	8,125	-	0,1	98,42
2-3-3	6		50	41	8,049	1	0,023	99,63
2-3-3 3p	6	4,43	50	41	8,1	-	0,1	98,43
2-3-4	7		50	41	8,311	1	0,017	<b>99,73</b>
2-3-4 3p	7	4,53	50	41	8,441	-	0,081	98,73
HCl konts. 1,0 M; HCl/Ca 2,08					ml		<b>alg 2,97</b>	
8-3-1	7		100	37,5	16,3	0,5	0,008	99,73
8-3-2	7		100	37,5	11,9	0,03	0,013	99,55
HCl konts. 1,0 M; HCl/Ca 2,08							<b>alg 5,93</b>	
1-3-1	5	4,76	100	41	14,67	1	0,08	98,64
1-3-2	6	5,51	100	41	15	1	0,025	<b>99,57</b>
1-3-3	7	5,51	100	41	15,34	0,01	0,021	99,65
1-3-1	7	6,9	50	36	7,22	0,02	0,014	99,76
1-3-2 60 min	7	6,45	50	36	7,26	0,02	0,017	99,72
HCl konts. 1,4 M; HCl/Ca 2,04							<b>alg 9,25</b>	
12-3-1	6	5,42	100	41	23,87	1	0,042	<b>99,55</b>
12-3-2	7	5,54	100	41	24,39	1	0,031	99,66

### Sadestamisaeg

Kui neutraliseerimine lõpetati pH 4,5 juures tõusis sadestumisaste 3 päeva möödumisel 96,92 %-lt 97,67 %-ni, mis võib olla tingitud reaktsioonide jätkumisest pärast tiitrimise lõppemist. Lahuste neutraliseerimisel pH 6-7 ni langes lahuse pH 24 h jooksul tagasi vahemikku 4,23-4,53. Samas väheneb ka fosfori sadestumisaste, kuna osa fosforist lahustub tagasi lahusesse. Seda saab seletada vesikeskkonnas toimuva  $\text{CaHPO}_4$  ümberkristalliseerumisega hüdroksüülapatiidiks kui termodünaamiliselt kõige püsivamaks ühendiks vastavalt reaktsioonile (4.1).

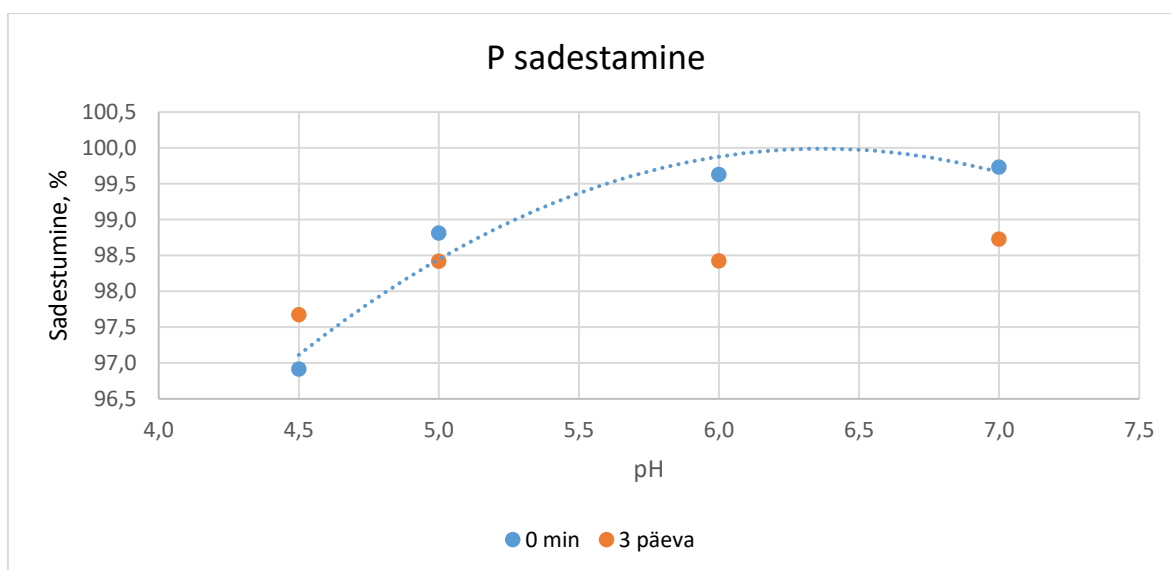


Tiitrimiskiirus (neutraliseeriva lahuse lisamiskiirus) ei mõjuta P eraldusastet, mida uuriti katsest 8 saadud lahuseses. Küll aga mõjutab neutraliseerimislahuse lisamiskiirus tekkivate tahkete osakeste suurust. Lisamiskiiruse 0,5 ml/min korral oli P eraldusaste

99,73 % ja 0,03 ml/min puhul 99,55 % ning keskmised osakeste suurused vastavalt 14 ja 44  $\mu\text{m}$ . Kiirem lahuse lisamine põhjustab väiksemate osakeste teket.

Fosfori algsisaldus lahuses ei mõjuta sadestumisastet. Kõikide katsete puhul on pH 7-ni tiitritud lahustes P eraldusaste 99,65-99,76 %.

XRD analüüs teostati Ca-fosfaadi sademele, mis saadi katsest, kus kasutati maagi lagundamiseks 1,5 M HCl normiga 2,04, P algsisaldusega 9,5 mg/ml lisades PTL Ca sisaldusega 41 g/l. Produkt koosnes  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 67 %,  $\text{CaHPO}_4$  - 31 % ja fluorapatiidist - 1,6 %.



Joonis 4.14. Fosfori eraldusastme sõltuvus lahuse pH-st ja sedestusajast.

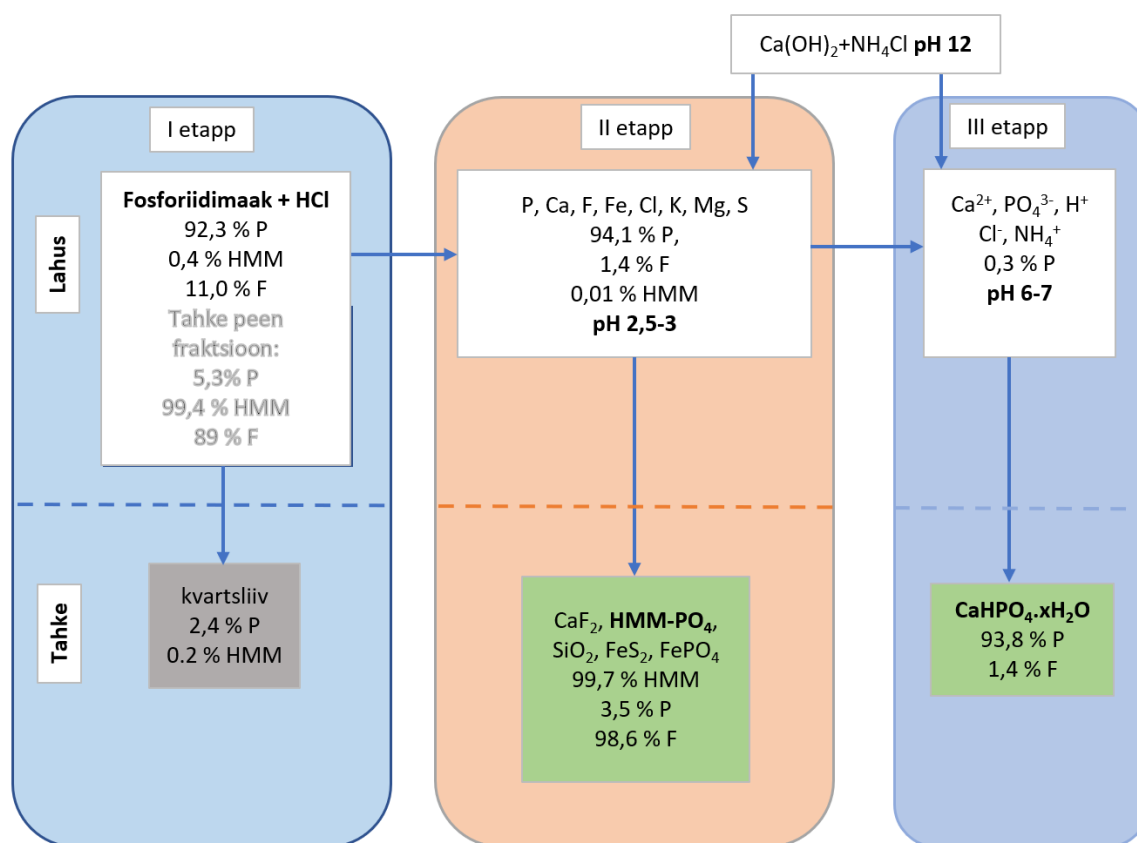
### Kolmanda etapi järeldused

Kolmanda etapi eesmärgiks oli fosfori sadestamine. Teisese etapis saadud lahuses sisalduvad fosfori ionid sadenevad pH tõstmisel Ca-fosfaadina, peamiselt DCP-na. Fosfori eraldusastet mõjutab suuresti pH. Suurim P eraldusaste saadi vahetult peale tiitrimise lõppu pH väärtusel 7 olles keskmiselt 99,68 %. Lahustes P jääksisaldus on pH 7 korral 0,01 – 0,02 mg/l.

## 4.4 Elementide jaotumine soolhappelise lagundamise protsessis

Soolhappelise lagundamise protsessi skeem on esitatud joonisel 4.15, kus on näha P, F ja HMM jaotumine etappide ning faaside vahel. Katse 12 ( $\text{HCl}/\text{Ca}=2,04$ ;  $\text{HCl}$  1,4 M) põhjal oleks sel juhul ühe tonni maagi lagundamiseks vaja esimeses etapis 3571 l 1,5 M  $\text{HCl}$ , teises etapis kuluks HMM sadestamiseks 1444,6 l PTJ lahust (36 gCa/l) ja kolmandas etapis kuluks DCP sadestamiseks, eeldusel, et lahuse maht teises etapi lõpus ei vähene, 1286 l PTJ lahust (41 gCa/l). Esimese etapi jääki ehk peamiselt kvartsi eraldatakse 679 kg, teises etapis tekiks HMM kontsentraati 0,445 kg. Fosfor sisaldub kolmanda etapi lõpuks  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ja  $\text{CaHPO}_4$  struktuurides, millede saagis esitatud tulemuste põhjal oleks vastavalt 162,5 ja 59,4 kg.

Maagis sisalduvast fosforist 93,82 % läheb  $\text{CaHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  koostisesse, HMMst 99,7 % sisaldub 2.astme jäägis, kuhu läheb ka 98,6 % fluorist.



Joonis 4.15 Protsessi skeem koos P, F ja HMM lahustumis- ja eraldusastmetega ning jaotumine faaside vahel.

## KOKKUVÕTE

Lõputöö eesmärgiks oli koostada kirjandusülevaade Eesti fosforiidist ning fosforiidimaagi soolhappelisest lagundamisest, katselise osa eesmärgiks oli uurida fosforiidimaagi komplekse ümbertöötlemise etappide tingimusi ja mõjutavaid faktoreid.

Eesti fosforiit on liivakivim, mille maatriksist moodustab 6-20 % käsijalgsete kodade fragmendid. Eestis asuvad fosforiidi maardlad Põhja-Eestis Maardus, Tistres, Aseris, Rakveres ning Toolses, kust viimasest pärineb ka antud lõputöö katselise osa raames töödeldud fosforiidiproov.

Kirjanduses avaldatud uuringutest selgus, et fosforiidimaagi soolhappelisel töötlemisel on eelis väävelhappega töötlemise ees, nimelt on selle meetodi produktide puhtusaste kõrgem. Soolhappega töödeldes on võimalik saavutada kõrge HMM eraldusaste ning selle tõttu sobib ka Eesti fosforiidi töötlemiseks, mille koostisesse kuulub keskmiselt 1200-1500 ppm HMM.

Apatiidi efektiivse soolhappelise lagundamise tingimused sõltuvad maagi koostisest ja selle tõttu vajavad iga maardla maagid optimaalsete tingimuste eraldi väljatöötlemist. Parameetrid, mis mängivad iga maardla maagi töötamisel suuremat või väiksemat rolli, on reaktsiooniaeg, osakeste suurus, happe kontsentratsioon, tahke-vedel massisuhe, temperatuur ning segamiskiirus.

Katselises töö esimeses osas hinnati happe kontsentratsiooni, happenormi, segamiskiiruse ja tahke-vedela faasi suhte mõju  $P_2O_5$ , F, Fe, HMM, Ca, K, Mg ning  $SO_4$  lahustumisele. Kõige rohkem mõjutab fosforiidi lagunemist happe norm. Kui happenorm (HCl/Ca moolsuhe) on üle 2 lahustub peaaegu kogu maagis olev fosfor ja Ca ja 64,22 % Mg. Suurem osa F, Fe, HMM, K, S ning kogu liiv jääb tahkesse faasi.

Teises etapis oli peaesmärgiks HMM sadestamine. See saavutati esimeses etapis saadud lahustumatut peenfraktsiooni sisaldava lahuse põlevkivituha leoveega neutraliseerimisel pH väärtusteni 2,5-3. Kui pH väärtus oli üle 2,7 saavutati 99,5 % HMM soolade sadenemine. Antud pH vahemikus sadestub ka 94,74 % fluorist ja 96,83 % rauast. Fosfor sadeneb vähesel määral HMM ning raua sooladena. Teises etapis sadestatud mass sisaldab 30-35 % fluori, 20-30% kaltsiumi, 7-10 % rauda, 3-5 % fosforit ja 0,7-1,1 % HMM.

Kolmandas etapis sadestati 2. etapi lahusest kaltsiumfosfaat neutraliseerides lahust tuha lahusega pH väärtusteni 4,5-7. Tekkinud suspensiooni seistes võib osa fosforist tagasi lahustuda ning seega on oluline selle kohene filtreerimine. Fosfori eraldusaste

lahusest oli keskmiselt 99,68 %. Sadestatud tahke faas koosnes 1,6 % fluorapatiidist ning 98 % dikaltsiumfosfaadi hüdraatidest.

Uuritud soolhappelise lagundamise käigus eraldati Toolse fosforiidimaagist 93,82 % fosforit kaltsium vesinikfosfaadina ja 99,42 % HMM kontsentreeriti tahkesse faasi HMM sisaldusega 1,09 %.

Kompleks tehnoloogia väljatöötamiseks on vaja jätkata soolhappe regenererimise, tahkes faasis olevate haruldaste muldmetallide separeerimise ning majandusliku tasuvuse uuringutega.



## ABSTRACT

The aim of this work was to compile a literature review of Estonian phosphorite and the hydrochloric acid decomposition of phosphorite ore, the aim of the experimental part was to study the conditions and the impact of factors on phosphorite ore processing stages.

Estonian phosphorite is a sandstone, that contains 6-20 % fragments of brachiopods contained within its matrix. Phosphorite deposits locate in Maardu, Tistre, Aseri, Rakvere and Toolse. The phosphorite sample processed within the experimental part of the dissertation originates from the Toolse deposit.

Studies published in the literature have shown that the hydrochloric acid treatment of phosphorite ore has an advantage over the sulfuric acid treatment, namely that the products of this method have a higher purity. By treating with HCl, it is possible to achieve a high degree of rare earth element separation, and therefore it is also suitable for the treatment of Estonian phosphorite, which contains an average of 1200-1500 ppm REE.

The conditions for the effective decomposition of apatite with HCl depends on the composition of the ore, and therefore the ores in each deposit require the development of separate optimal conditions. Parameters that play a greater or lesser role in the operation of each ore are reaction time, particle size, acid concentration, solid-liquid weight ratio, temperature, and stirring speed.

In the first part of the experimental work, the effect of acid concentration, HCl/Ca molar ratio (acid dose), stirring speed and solid-liquid phase ratio on the dissolution of  $P_2O_5$ , F, Fe, REE, Ca, K, Mg and  $SO_4$  was evaluated. The most important factor was the acid dose. When the molar ratio of HCl/Ca is more than 2, almost all the phosphorus and Ca in the ore dissolves and 64,22 % of Mg. Most of F, Fe, REE, K, S and all the sand remain in the solid phase.

In the second stage, the main objective was to precipitate REE. This was achieved by neutralizing the solution containing the insoluble fine fraction obtained in the first part of the experiment with oil-shale ash solution to pH values of 2,5-3. When the pH was above 2,7, 99,5 % of REE salts precipitation was achieved. In this pH range 94,74 % of fluorine and 96.83% of iron are also precipitated. Phosphorus precipitates in a small extent as REE and iron salts. The mass precipitated in the second step consists of 30-35 % fluorine, 20-30 % calcium, 7-10 % Fe, 3-5% P and 0,7-1,1 % REE.

In the third step, calcium phosphate was precipitated from the solution of step 2 by neutralizing the solution with an oil-shale ash solution to pH 4,5-7. Some of the phosphorus may redissolve upon standing in the resulting suspension, so immediate filtration is necessary. The average phosphorus removal rate from the solution was 99,68 %. The precipitated solid consisted of 1,6 % fluorapatite and 98 % dicalcium phosphate hydrates.

In the hydrochloric acid decomposition process, 93,82 % of the phosphorus was extracted from the Toolse phosphorite ore as calcium hydrogen phosphate and 99,42 % of the REE was concentrated to a solid phase with a REE content of 1,09 %.

The development of a complex technology requires further research of hydrochloric acid recovery, the extraction of rare earth elements and research of economic viability.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] IAEA, Radiation Protection and Management of NORM Residues in the Phosphate Industry, Vienna: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, 2013.
- [2] J. Cooper, R. Lombardi, D. Boardman ja C. Carliell-Marquet, „The future distribution and production of global phosphate rock reserves,” *Resources, Conservation and Recycling*, nr 57, pp. 78-86, 2011.
- [3] P. Ptáček, "Phosphate Rocks" In Apatites and their Synthetic Analogues: Synthesis, Structure, Properties and Applications, London: IntechOpen, 2016.
- [4] M. Schorr, B. Valdez, R. Zlatev ja M. S. p. c. a. n. technology, „Phosphate ore processing for phosphoric acid,” *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, nr 119:3, pp. 125-129, 2010.
- [5] H. Shlewit, „Treatment of phosphate rocks with hydrochloric acid,” *J Radioanal Nucl Chem*, nr 287, pp. 49-54, 2011.
- [6] A. S. Hamadi, S. T. Remedhan ja H. A. Ali, „Phosphate Rock Treatment with Hydrochloric Acid for Increasing P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Content,” *Eng. & Tech. Journal*, nr 1, pp. 67-76, 2011.
- [7] H. Aly, M. Ali ja M. Taha, „Dissolution kinetics of Western Desert phosphate rocks, Abu Tartur with hydrochloric acid,” *Arab Journal of Nuclear Science and Applications*, nr 46(5), pp. 1-16, 2013.
- [8] S. Wu, L. Wang, L. Zhao, P. Zhang, H. El-Shall, B. Moudgil, X. Huang ja L. Zhang, „Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes – A critical review,” *Chemical Engineering Journal*, nr 335, pp. 774-800, 2018.
- [9] S. Wu, L. Zhao, L. Wang, X. Huang, Y. Zhang, Z. Feng ja D. Cui, „Simultaneous recovery of rare earth elements and phosphorus from phosphate rock by phosphoric acid leaching and selective precipitation: Towards green process,” *Journal of Rare Earths*, nr 37, pp. 652-658, 2019.
- [10] R. Kim, H. Cho, K. N. Han, K. Kim ja M. Mun, „Optimization of Acid Leaching of Rare-Earth Elements from Mongolian Apatite-Based Ore,” *Minerals*, kd. 6, nr 63, p. 15, 2016.
- [11] D. Nie, A. Xue, M. Zhu, Y. Zhang ja J. Cao, „Separation and recovery of associated rare earths from the Zhijin phosphorite using hydrochloric acid,” *Journal of Rare Earths*, nr 37, pp. 43-450, 2019.
- [12] F. Habashi, F. T. Awadalla ja X.-B. Yao, „The hydrochloric acid route for phosphate rock,” *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, nr 38, pp. 115-126, 1987.
- [13] A. Soesoo ja K. Kirsimäe, „Estonian Paleozoic shelly phosphorites: a continent-scale resource for phosphorus and potential for rare earth elements,” %1 *EGU General Assembly 2020*, Online, 2020.
- [14] A. Trikkel, "Ressursside väärimise alase teadus- ja arendustegevuse toetamine (RESTA)" projekt RESTA23, 2020.
- [15] K. Kirsimäe, „Eesti fosforiiditoorme kvaliteet ja kasutamise perspektiiv,” %1 *EESTI STRATEEGILISED MAAVARAD*, Rakvere, 2015.
- [16] H. Bauert ja A. Soesoo, „Shelly phosphate rocks of Estonia,” %1 *Eesti strateegilised maavarad*, Rakvere, 2015.
- [17] A. Adamson, E. Reinsalu, L. Juuse ja I. Valgma, „Sustainable Phosphate Rock Mining,” *Proc. Estonian Acad. Sci. Engng.*, nr 3, pp. 13-22, 1997.
- [18] A. Raukas ja A. Teedumäe, „Geology and Mineral Resources of Estonia,” Estonian Academy Publishers, Tallinn, 1997.

- [19] J. Nemliher, T. Kurvits, T. Kallaste ja I. Puura, „Apatite varieties in the shell of the Cambrian lingulate brachiopod *Obolus apollinis* Eichwald,” *Proc. Estonian Acad. Sci. Geol.*, nr 54, p. 246–256, 2004.
- [20] X. Yang, K. Tamm, I. Piir, R. Kuusik, A. Triikkel ja K. Tõnsuaadu, „Evaluation of Estonian phosphate rock by flotation,” *Minerals Engineering*, nr 171, pp. 107–127, 2021.
- [21] I. Z. Zafar, T. M. Ansari, M. Ashraf ja M. A. Abid, „Effect of Hydrochloric Acid on Leaching Behavior of Calcareous Phosphorites,” *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, nr 2, pp. 47–57, 2006.
- [22] S. V. Dorozhkin, „Dissolution mechanism of calcium apatites in acids: A review of literature,” *World J Methodol.*, nr 2(1), pp. 1–17, 2012.
- [23] F. Soltani, M. Abdollahy, J. Petersen, R. Ram, S. J. Koleini ja D. Moradkhani, „Leaching and recovery of phosphate and rare earth elements from an iron rich fluorapatite concentrate: Part II: Selective leaching of calcium and phosphate and acid baking of the residue,” *Hydrometallurgy*, nr 184, pp. 29–38, 2019.
- [24] K. Stone, A. Bandara, G. Senanayake ja S. Jayasekera, „Processing of rare earth phosphate concentrates: A comparative study of pre-leaching with perchloric, hydrochloric, nitric and phosphoric acids and deportment of minor/major elements,” *Hydrometallurgy*, nr 163, pp. 137–147, 2016.
- [25] A.-H. T. Kandil, H. I. Mira, M. H. Taha ja M. F. Kamel, „Production of Pure Phosphoric Acid from El-Sebaeya Low Grade Phosphate Ore,” *Separation Science and Technology*, nr 52:4, pp. 679–690, 2017.
- [26] L. Palierno, „Chemical Beneficiation, Ecophos, Belgium. Details a number of new and suitable processes that make use of low-grade phosphate rock. *World Fertilizer*,” *World Fertilizer*, pp. 31–36, 2017.
- [27] K. Tõnsuaadu, J. Kallas, R. Kuusik, G. Hacıalioglu-Erlenheim ja A. Triikkel, „A New Perspective on Fluorapatite Dissolution in Hydrochloric Acid: Thermodynamic Calculations and Experimental Study,” *Inorganics*, kd. 9, nr 65, pp. 1–11, 2021.
- [28] F. Crundwell, „The dissolution and leaching of minerals Mechanisms, myths and misunderstandings,” *Hydrometallurgy*, nr 139, pp. 132–148, 2013.
- [29] C. Constantin ja P. Chiriță, „Oxidative dissolution of pyrite in acidic media,” *J Appl Electrochem*, nr 43, p. 659–666, 2013.
- [30] M. Dimitrijevic, M. Antonijevic ja V. Dimitrijevic, „Investigation of the Kinetics of Pyrite Oxidation by Hydrogen Peroxide in Hydrochloric acid Solutions,” *Minerals Engineering*, kd. 12, nr 2, pp. 165–174, 1999.
- [31] J. Ma, S. Zhang, R. Lv, W. Wang, Y. Qin ja C. Wang, „The leaching kinetics and mechanism of potassium from phosphorus-potassium associated ore in hydrochloric acid at low temperature,” *Separation Science and Technology*, nr 52, pp. 132–141, 2017.
- [32] Y.-m. Zhu, Z.-w. Ruan ja S.-z. T. &, „Research status in preparation of FePO<sub>4</sub>: a review,” *Ionics*, nr 20, p. 1501–1510, 2014.

# LISAD

## Lisa 1 Tabelid lähteandmetega

Tabel L3.1. Katseplaan.

Katse nr.	HCl. Konts. M	Proovi mass, g	Segamiskiirus, p/min	HCl/Ca <sup>2+</sup> moolsuhe	Tahke/vedel suhe
1.	1,01	97	550	2,08	0,19
2.	1,43	125	550	2,29	0,25
3.	1,43	75	550	3,81	0,15
4.	0,491	125	550	0,79	0,25
5.	0,491	75	550	1,31	0,15
6.	0,491	75	650	1,31	0,15
7.	0,491	125	450	0,79	0,25
8.	1,01	97	450	2,08	0,19
9.	1,01	97	650	2,08	0,19
10.	1,43	75	450	3,81	0,15
11.	1,43	125	650	2,29	0,25
12.	1,43	140	650	2,04	0,28
13.	0,491	45	350	2,22	0,09
14.	1,43	165	650	1,73	0,33
15.	1,01	100	650	2,00	0,20

Tabel L4.1. Esimese etapi suhtelised lahustuvused.

Katse nr.	HCl, M	HCl/Ca <sup>2+</sup> moolsuhe	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> suh%	F, suh%	Fe, suh%	REE, suh%	Ca, suh%	K, suh%	Mg, suh%	SO <sub>4</sub> , suh%
4.	1,01	2,08	44,4	4,67	3,40	0,18	46,02	4,33	26,69	5,77
7.	1,43	2,29	42,2	5,54	3,85	0,19	43,21	2,52	23,81	5,81
5.	1,43	3,81	73,4	10,67	6,17	0,19	68,36	9,80	40,39	7,76
6.	0,491	0,79	70,9	11,17	6,26	0,20	69,23	7,06	41,25	7,69
13.	0,491	1,31	101,7	70,84	15,62	0,47	101,67	16,81	66,30	16,02
1.	0,491	1,31	99,8	13,89	12,73	0,39	93,39	9,06	64,74	11,4
8.	0,491	0,79	94,8	17,36	9,93	0,49	108,00	7,21	57,75	8,72
9.	1,01	2,08	98,2	15,77	10,08	0,44	104,00	7,29	59,02	7,58
15.	1,01	2,08	95,9	18,88	12,61	0,50	91,31	9,46	66,55	13,64
2.	1,43	3,81	97,0	16,09	15,70	0,78	95,29	9,80	69,84	10,72
11.	1,43	2,29	95,2	19,30	12,48	1,25	104,00	11,82	69,34	8,23
3.	1,43	2,04	99,5	84,90	22,01	37,58	103,87	24,05	86,42	13,06
10.	0,491	2,22	96,6	90,23	20,80	32,57	103,00	26,13	77,19	10,71
12.	1,43	1,73	92,3	10,98	11,21	0,42	102,00	5,83	60,19	8,1
14.	1,01	2,00	92,9	9,06	8,94	0,34	88,86	6,11	54,40	13,99

Tabel L4.2. Teise etapi suhtelised sadenemised ning algandmed.

Katse nr.	pH tiitr	pH pärast	Lahuse maht, ml	Ca lahus, g/l	Ca_lahus, ml	P peale sadest., mg/ml	P enne sadest., mg/ml	P, suh%	F peale sadest., mg/ml	F, enne sadest., mg/ml	F, suh%	Fe peale sadest., mg/ml	Fe alg, mg/ml	Fe, suh%	HMM peale sadest., ppb	HMM enne sadest, ppm	HMM, suh%
13.	3,35	3,23	425	36	57,6	3,50	4,37	<b>8,94</b>	0,008	0,62	<b>98,50</b>	0,0002	0,093	<b>99,74</b>	14,06	3,09	<b>99,48</b>
1.	3,12	3,12	420	20	174,6	5,93	9,24	<b>9,18</b>	0,011	0,26	<b>94,04</b>	0,0010	0,163	<b>99,13</b>	8,09	2,57	<b>99,55</b>
8.	2,77	2,77	425	36	110,3	5,60	8,78	<b>19,61</b>	0,010	0,33	<b>96,21</b>	0,0019	0,127	<b>98,10</b>	16,25	3,20	<b>99,36</b>
9.	2,45	2,45	425	36	82,4	7,13	9,09	<b>6,42</b>	0,036	1,31	<b>96,75</b>	0,0081	0,129	<b>92,50</b>	15,56	2,87	<b>99,35</b>
15.	3,50	2,75	425	36	80	6,96	9,16	<b>9,65</b>	0,003	0,37	<b>99,08</b>	0,0047	0,167	<b>96,66</b>	14,88	3,27	<b>99,46</b>
2.	2,72	2,72	425	20	348,6	6,36	11,57	<b>0,01</b>	0,013	0,39	<b>93,93</b>	0,0030	0,259	<b>97,89</b>	16,29	5,11	<b>99,42</b>
3.	2,78	2,78	440	20	502,7	2,97	7,13	<b>10,56</b>	0,010	1,24	<b>98,26</b>	0,0010	0,218	<b>99,02</b>	44,85	245,91	<b>99,96</b>
11.	2,51	2,42	425	36	143,4	8,24	11,36	<b>2,96</b>	0,039	0,47	<b>88,86</b>	0,0116	0,206	<b>92,47</b>	104,71	8,16	<b>98,28</b>
12.	2,71	2,58	420	36	120,4	9,25	12,34	<b>3,48</b>	0,030	0,30	<b>87,06</b>	0,0065	0,207	<b>95,94</b>	26,72	2,78	<b>98,76</b>