



TALLINNA TEHNICAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

RÄGAVERE FOSFORIIDI SOOLHAPPELINE LAGUNDAMINE

RÄGAVERE PHOSPHATE ROCK TREATMENT WITH HYDROCHLORIC ACID

MAGISTRITÖÖ

Üliõpilane: Liisa-Lotte Jaanisoo
/nimi/

Üliõpilaskood 182845KAKM

Juhendaja: Kaia Tõnsuaadu, vanemteadur
/nimi, amet/

(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.

“27.” mai 2020

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“27.” mai 2020

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“27.” mai 2020

Kaitsmiskomisjoni esimees: Marina Trapido

/ nimi ja allkiri /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina Liisa-Lotte Jaanisoo (sünnikuupäev: 17.09.1995)

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose Rägavere fosforiidi soolhappeline lagundamine, 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.

¹*Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.*

_____ (allkiri)

27.05.2020 (kuupäev)

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Liisa-Lotte Jaanisoo, 1828KAKM (nimi, üliõpilaskood)
Õppekava, peeriala: KAKM02/18 - Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia (kood ja nimetus)
Juhendaja(d): Kaia Tõnsuaadu, vanemteadur, 620 2859 (amet, nimi, telefon)
Konsultant: Juha Kallas, emeritprofessor

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Rägavere fosforiidi soolhappeline lagundamine

(inglise keeles) Rägavere phosphate rock treatment with hydrochloric acid

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Koostada kirjandusülevaade fosfaatse toorme soolhappelisest lagundamisest.
2. Koostada katseplaani Eesti fosfaatmaagi soolhappelise lagundamise uurimiseks ja määrata lagunemise tingimused.
3. Selgitada olulised faktorid, mis mõjutavad soolhappelist lagunemist.

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Tutvumine varasemate töödega, katseplaani koostamine ja katsete teostamine	01.06.2019
2.	Tulemuste analüüsimine	01.01.2020
3.	Lõputöö kirjutamine	26.05.2020

Töö keel: eesti **Lõputöö esitamise tähtaeg:** "27."mai 2020. a

Üliõpilane: Liisa-Lotte Jaanisoo "27."mai 2020. a
/allkiri/

Juhendaja: Kaia Tõnsuaadu "27."mai 2020. a
/allkiri/

Konsultant: Juha Kallas "27."mai 2020. a
/allkiri/

Programmijuht: Marina Trapido....."27." mai 2020. a
/allkiri/

SISUKORD

SISSEJUHATUS	6
1. KIRJANDUSÜLEVAADE	7
1.1 Fosforiit	7
1.2 Euroopa	9
1.3 Eesti fosforiit	11
1.4 Fosforiidi happeline lagundamine	12
1.4.1 Väävelhappeline lagundamine	13
1.4.2 Soolhappeline lagundamine	14
1.5 Kokkuvõte.....	21
2. EKSPERIMENTAALNE OSA	23
2.1 Lähtematerjali kirjeldus	23
2.2 Katse meetodika ja analüüsid	24
2.3 Eksperimentaalse osa tulemused ja analüüs	26
2.3.1 Tulemuste graafiline analüüs	28
2.3.2 Soolhappelise lagundamise tulemuste matemaatiline analüüs	36
2.3.3 Haruldaste muldmetallide, strontsiumi ja baariumi lahustumine	43
2.3.4 Osakeste suuruse mõju lahustumisele soolhappes	44
KOKKUVÕTE	46
SUMMARY.....	48
3. Kasutatud kirjanduse loetelu	50
LISAD	53

SISSEJUHATUS

Fosforiidi nõudlus maailmas on tõusu trendis. Seda põhjustab suurenev populatsioon, sealäbi nõudlus toidu järele, mis omakorda mõjutab vajadust väetiste järele. Hädavajalike fosforväetiste tooraineks on taastumatu maavara – fosforiit. Kaevandatav fosforiit on kas sette- (87%) või tardkivim (13%). Aastas kaevandatakse 200-265 miljonit tonni fosforiiti, millest toodetakse fosforväetisi (83%) või tööstuslikku fosforit (17%). [1]

Tavapärase maagi töötlus algab rikastamisega, järgneb lagundamine väävelhappes. Saadud fosforhape sobib väetiste valmistamiseks. Jääkainena tekib protsessis suures koguses fosfokipsi. Sellel protsessiga kaasneb mitmeid ökonoomilisi ja keskkonnasaaste probleeme, seal hulgas potentsiaalse haruldaste muldmetallide allika kasutamata jätmine ja kahjulike elementide nagu radioaktiivsed ained, Cd, As, Tl jm sattumine keskkonda. Kokkuvõtvalt nõuab protsess väävelhappes P_2O_5 rikkaid või oluliselt rikastatud toorainet, mis sisaldab vähe lisandeid. Enamasti on produktiks küllaltki väikese kontsentratsiooniga ja lisandeid sisaldav fosforhape. [2] [3]

Fosforiidi soolhappelise lagundamist on pakutud alternatiiviks jäätmevabaks fosforväetiste [4] ja haruldaste muldmetallide tootmiseks [5] [6]. Soolhappelise lagundamise eelisteks on madalam temperatuur kui väävelhappelises protsessis, mis vähendab fluori eraldumist gaasifaasis; haruldaste muldmetallide eraldamise võimalus; soolhappe regenereerimisel saadud kips on piisavalt puhas, et seda kasutada ehitusmaterjalina. [4]

Sageli sisaldavad fosforiidid erinevaid ohtlikke lisandeid, näiteks kaadmiumi ja uraani. Kaadmium toksiline metall ning jääb väetise koostisesse, millega viiakse põllule. Võrreldes teiste fosfori maakidega paistab Eesti fosforiit silma märgatavalt madalama kaadmiumi (5,5-6,3 ppm) ja uraani (38-50 ppm) sisalduse poolest [7]. Lisaks leidub karbideste koostises haruldasi muldmetalle, mille sisaldus on keskmiselt 1500-2000 ppm. Nii fosforiit kui haruldased muldmetallid on Euroopa Liidus arvatud kriitiliste toormaterjalide hulka. [8] Seega on Eesti fosforiidi soolhappelise lagundamise uurimine aktuaalne ülesanne.

1. KIRJANDUSÜLEVAADE

Fosfor on hädavajalik kõigele elusale olles DNA, RNA ja adenotrifosfaadi fundamentaalne koostisosa. See on nagu ka lämmastik ja kaalium hädavajalik toitaine, millele ei ole asendust. Taimede kasvu ja arengu soodustamiseks ning saagikuse tõstmiseks kantakse pinnasse fosforväetisi, mille põhiliseks lähtematerjaliks on fosforiit. [9]

Ainukeseks teada olevaks fosfori allikaks ligi sajand, peale selle avastamist 1669. aastal, oli uriin. Luudest leiti fosforit 1770. aastal ning võeti kasutusele protsess fosfori eraldamiseks tuhandat luudest väävelhappega töötlemisel. Justus von Liebig patenteeris 1842. aastal superfosfaadi tootmise. Ta töötles lisaks luudele mineraalseid fosfaate väävel- ja ka teistes hapetes. Superfosfaadi tootmine algas 1843. aastal, mis tähistab fosforväetiste tööstuse algust maailmas. [10]

1.1 Fosforiit

Fosforiidina võetakse arvele kivim, mille P_2O_5 keskmine sisaldus vähemalt 4%, arvestatuna kivimi loodusliku niiskuse juures. [11]

Fosforiidi lademed on jaotatud kolme põhilisse kategooriasse päritolu ja tekkeviisi alusel [12]

1. Merelise päritoluga settekivimid
2. Tard- ja moondekivimid
3. Biogeense päritoluga kivimid guaanost

Fosforiitide mineraloogiline koostis, nii fosfaadi kui täiteaine mineraalid, sõltuvad kaevise päritolust. Tüüpilised fosfaadi mineraalid on fluorapatiidid (frankoliit) $(Ca_5(PO_4,CO_3)_3F)$ või hüdroksüülapatiit $[Ca_5(PO_4CO_3)_3(OH)]$ ning täiteaineks savid, kvarts (SiO_2), dolomiit ($CaMg(CO_3)_2$) ja kaltsiit ($CaCO_3$). [12]

Settelised fosforiidid moodustavad maailmas kaevandatavatest ligikaudu 80%. Enamasti on need moodustunud madalates rannikuvetes. Need maagid sisaldavad põhilise mineraalina frankoliiti või kollofaani $[(Ca_5(PO_4,CO_3)_3F)]$, tüüpilisteks täiteaineteks savid, kvarts, kaltsiit ja dolomiit. Fosfaatse tardkivimi suurimad leiukohad on lõuna Brasiilias, kagu Aafrikas, Soomes, Rootsis ja Venemaal. Need kõik on rikkad fluorapatiidi poolest, kuid täitematerjalid varieeruvad. Biogeense päritoluga kivimeid lindude väljaheidetest ja jäänustest on leitud Vaikse ja India ookeani saartelt. Neis

leidub palju fosforit ning vähe aheraineid ja lisandeid. Suurem osa nendest biogeensetest varudest on ammendunud. [12]

Joonis 1.1 on fosforiidi leiukohad tekkeviisi arvestades. Suuremas osas fosforiidikaevandustest rakendatakse pealmaakaevandamist, vaid vähestes allmaakaevandamist.



Joonis 1.1 Fosforiidi leiukohad maailmas [9]

Fosforiidi koostises leidub ka muid elemente, seal hulgas haruldasi muldmetalle, radioaktiivseid aineid ja kaadmiumi. [3]

Suurimad teadaolevad fosforiidi varud on Marokos ja Lääne-Saharas, ligi 75% protsenti kogu maailma varudest. Kokku 50 000 miljonit tonni. Järgnevad Hiina, Alžeeria ja Süüria vastavalt 3200, 2200 ja 1800 miljonit tonni. [13]

Kogu fosforiidi toodangust 95% kasutatakse väetisteks ja loomasööda lisanditeks. Põhilisteks fosforväetisteks monoammooniumfosfaat (MAP), diammooniumfosfaat (DAP), kolmekordne superfosfaat (TSP). Ülejäänud 5% kasutatakse puhastusvahendite, veepuhastus kemikaalide, tulekindlate materjalide, elektroonika ja akude, määrdeainete, agro-kemikaalide, meditsiiniliste vahendite ja toidulisandite ning karastusjookide (koola-joogid) tootmiseks. [14]

Fosforiidi töötlemine eeldab enamasti esmalt maagi rikastamist näiteks flotatsioonimise, füüsikalise separeerimise, purustamise, jahvatamise, elektromagnetilise eraldamise, pesemise või nende kombinatsioonidega. Sellele järgneb happeline lagundamine fosforhappe tootmiseks või termiline protsess elementaarse fosfori saamiseks, mille edasisel töötlemisel saadakse samuti fosforhappe. Termilise protsessi produkt on puhtam kui happelisel lagundamisel. [15]

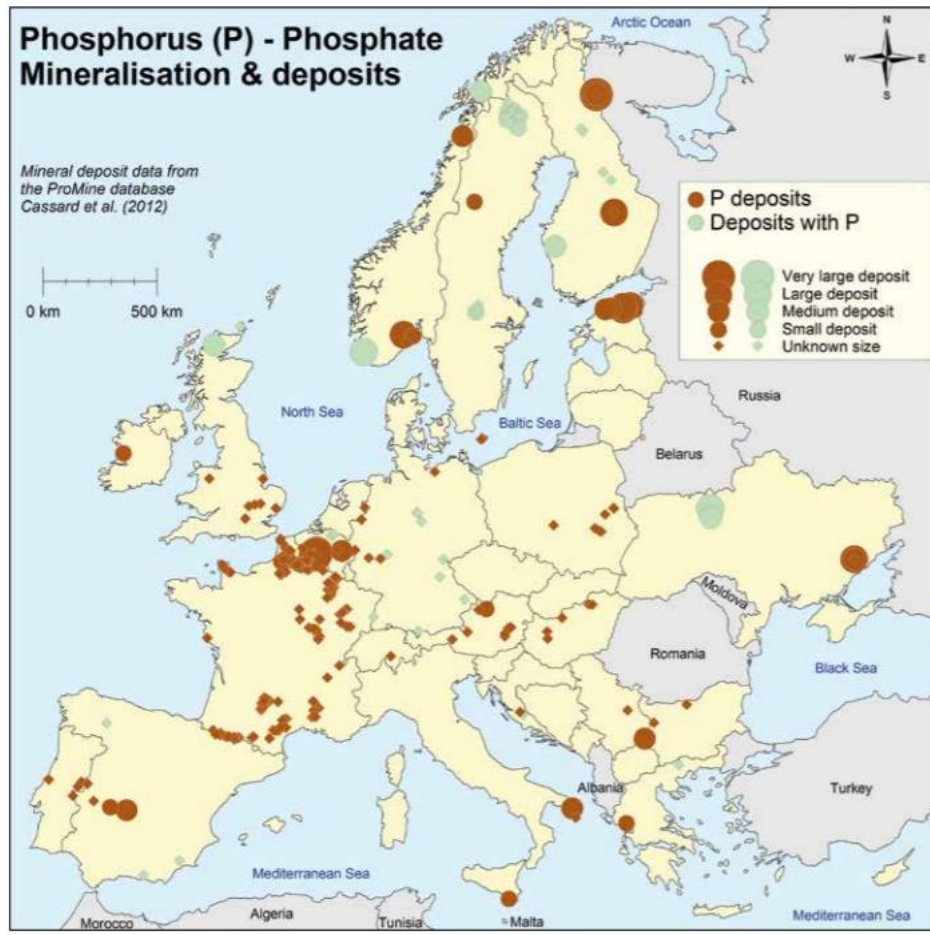
1.2 Euroopa

Euroopa komisjon nimetas fosforiidi ja haruldased muldmetallid (lühend HMM) 2014. aastal Euroopa Liidu jaoks kriitilise tähtsusega tooraineks. Nende andmetel olid 2010.-2014. aastate keskmise alusel peamised tootjad Hiina (44%), Ameerika Ühendriigid (13%) ja Maroko (13%). Põhilised kasutusalaad Euroopa liidus on mineraalväetistes (86%), toidulisandites (10%) ning ilutulestikes ja puhastusvahendites (4%). Maailmas toodeti sellel perioodil keskmiselt fosfaatset kivimit 217 627 419 miljonit tonni Euroopas seevastu 873 682 miljonit tonni. [14]

Raskete haruldaste muldmetallide peamiseks tootjateks olid 2010.-2014. aastatel Hiina (95%), Ameerika Ühendriigid (1,7%), Venemaa (1,3%) ja Austraalia (1,2%). Põhilisteks kasutusalaadeks Euroopas on katalüsaatorid (23%), püsimagnetid (22%) ja metallurgilised sulamid (16%). [14]

Valge fosfor (P_4), mis lisati kriitilise tähtsusega toorainete nimekirja 2017. aastal, põhilised tootjad on Hiina (58%), Vietnam (19%) ja Kasahstan (13%). Euroopas kasutatakse seda keemiatööstuses (90%), elektroonikas (5%) ja metalli toodetes (5%). [14]

Fosforiidi, valge fosfori ja haruldaste muldmetallide põhiline globaalne pakkuja on Hiina (vastavalt 44%, 58%, 95%), kuid Euroopa suurimateks valge fosfori ja fosforiidi varustajateks on vastavalt Kasahstan ja Maroko. Euroopas toodetakse fosforväetisi nii sisse ostetud fosforiidist kui ka fosforhapest. Siinne toidutööstus sõltub fosforväetise või selle toormaterjalide impordist. [14]



Joonis 1.2 Fosforiidi ja fosfaatse maagi varude leiukohad Euroopas [14]

Fosforiidi ja fosfaatse maagi varud paiknevad laiali üle terve Euroopa (Joonis 1.2). Siiski on Soome ainuke riik, kus neid kaevandatakse. Valdav osa Euroopa fosforiidist on setteline, kuid esineb ka tard, hüdrotermilist, Fe-apatiidi ja settelis-vulkaanilist liiki kivimites. Paljude leiukohtade uuringud lõpetatud 1970-80 aastatel. [16]

Euroopas hakati fosforväetisi kasutama varem kui teistel kontinentidel. Kuni 1980. kasutati Euroopas pool maailma fosforväetistest. Nüüdseks kulub Aasias üle poole maailma fosforväetistest, kuid võttes fosfori kogust ühiku põllumajandusliku maa kohta, oli ikkagi Lääne-Euroopa suurim tarbija aastatel 1961-2012. Keskmiseks kuluks perioodil 2008-2012 oli 5,2 kg P/ha, mis vastab maailma viie aasta keskmisele. [17]

Mitmel pool Euroopas on probleeme veekvaliteedi saavutamisega fosfori keskkonda sattumise tõttu. Fosfori kogused, mis jäävad pinnasesse ning põhjavette avaldavad negatiivset mõju biokeemilistele protsessidele. Eriti vee ökosüsteemides. [17]

Fosfori voogude tasakaalustamiseks tuleks mulda väetada, kui tarvis, sama koguse toitainelega, mis taimede poolt ära tarvitatakse. Samuti tuleks vähendada loomasöödas üleliigse fosfori sisaldust vastavalt looma tegelikule vajadusele. Lisaks peaks jäätmevoogudest fosfor tagasi toiduahelasse suunama ning vähendama kadusid pinnavette. [17]

Euroopas on mitmeid ettevõtteid, kes on rajanud piloot ning osad ka täismõõtmistes tehaseid fosforväetiste tootmiseks reoveepuhastusjaamade mudapõletus tuhast. [18]

1.3 Eesti fosforiit

Eesti fosforiit koosneb kvarts-liivakivist ning käsijalgsete kodade (karbikeste) fosfaatses materjalist ja nende purru kihtidest, mis on P_2O_5 kandvaks materjaliks maagis, mille järgi nimetatakse Eesti fosforiiti ka oobolusfosforiidiks ehk oobolusliivakiviks. Maagi tekkimisel kandis lainetus madalvees karbipuru liivas läätsjatesse kihtidesse. Seetõttu on lasund ebakorrapärase ehitusega. Fosforiit esineb eraldi seisvate laikudena, mitte ühtse kihina, mille paksus ja ulatus varieeruvad. [19]

Liivakivi on nõrgalt tsementeerunud, värvuselt kollakas-, hele- või tumehall. Käsijalgsete jäänused, mis moodustavad maagist 5-90%, sisaldavad 35-37% P_2O_5 , kogu fosforiidi kihis 6-20%. Seega on Eestis leiduv fosforiit vaene maavara, käsijalgsete P_2O_5 sisaldus vastab heale toormele, kuid liivakivilasumis on neid vaid kolmandik, ehk vajalik on toorme rikastamine. Eesti fosforiit sisaldab ka dolomiiti, kaltsiiti, püriiti, glaukoniiti ja raud hüdroksiide. [20]

Mõningate Eestis leiduvate fosforiidide keemiline koostis on toodud Tabel 1.1.

Eestis leiduva fosforiidi haruldaste muldmetallide sisaldus on kuni 10 korda kõrgem kui keskmises maailmas leiduvas fosfaatses kivimis ning võrreldes Soome ja Maroko kivimitega kuni 70 korda kõrgem [21]. Maardu, Kingissepa, Toolse ja Rakvere fosforiidi proovide keskmiste tulemuste alusel leidub Th 5-14 ppm ning

- 100-1000 ppm: Na, K, Mn (710-825), Ti, Sr, Ce, Y, La, Nd, Cl, Br, F ja Ba
- 10-100 ppm: V, Cr, Co, Pb (51-116), Zn (18-63), Cu (29-76), Mo, Ra, U (38-50), W, Zr, Sm, Pr, Gd jt
- Vähem kui 10 ppm: Cd (5,5-6,3), Hg, As, Ta, Ho, Tm jt [7]

Hinnanguline fosforiidi varu Eestis on 1 537 823, passiivne tarbevaru 1 537 823, passiivne reservvaru 1 397 912 ja prognoosvaru 8 654 863 tuhat tonni. [22]

Tabel 1.1 Eestis leiduvate fosforiidide keemiline koostis

	Toolse [23]	Maardu [23]	Maardu (karbikaaned) [24]	Aseri (karbikaaned) [24]
P ₂ O ₅ keskmine, %	12,64	12,64	35,57	35,39 (Maagis 7,96%)
MgO	0,4	0,5	0,30	0,32
Fe ₂ O ₃	1,5	1,5	2,75	2,71
Al ₂ O ₃	0,6	1,6	0,36	0,19
SiO ₂	71,5	64,0	2,0	0,50
CO ₂	1,9	1,3	3,27	4,70
CaO	13,7	17,2	46,34	51,51
F	0,8	0,9	2,56	2,95
SO ₃	0,7			
FeS ₂	1,2	3,45		
Na ₂ O	0,3		0,52	
K ₂ O	0,2		0,03	
H ₂ O	1,8	1,5		

1.4 Fosforiidi happeline lagundamine

Fosforiite lagundatakse happeliselt fosforhappe saamiseks, millest suurem osa kasutatakse väetiste tootmisel. Happelist lagundamist nimetatakse ka märjaks protsessiks [2].

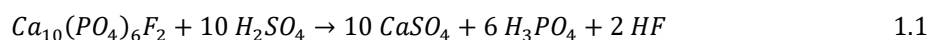
Tööstuslikult lagundatakse fosforiiti väävel-, lämmastik- või soolhappes. Väävelhappe meetod on traditsiooniline ning kõige laiem kasutusega. Lämmastikhappe protsessil tekib lahustuv kaltsiumnitraat koos fosforhappesega, millele lisatakse ammoniaaki ja süsinikdioksiidi saamaks kaltsiumkarbonaati ja ammooniumnitraati. Kogu saadud segu töödeldakse tahkeks väetiseks. [25] Fosforiidi töötlemist erinevatel eesmärkidel on

uuritud ka fosforhappega, fosfor- ja väävelhappe seguga, sidrunhappega, sipelghappega, piimhappega.

Esimesena rakendati tööstuslikult väävelhappeline protsess, tuntud ka kui Dorr'i protsess, 1890. aastal, lagundamine lämmastikhappega ehk Odda protsess 1928. aastal ja soolhappeline protsess, mida teatakse IMI (*Israel Mining Industry*) või Haifa protsessina, 1960-ndatel. [26]

1.4.1 Väävelhappeline lagundamine

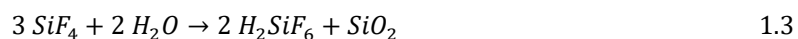
Väävelhappelisel protsessil on kolm põhilist etappi. Esimeses lagundatakse fosforiit väävelhappes. Fluorapatiidi ja väävelhappe vahelist reaktsiooni väljendatakse enamasti võrrandiga [2]:



Vesinikfluoriid reageerib toormes sisalduva ränidioksiidiga (kvarts) moodustades ränitetetrafluoriidi [2]



Ränitetetrafluoriid lendub või hüdrolüüsib heksafluororänihappeks ja ränidioksiidiks [2]



Reaktsiooni tulemusel tekib pulp, milles 30% on tahke materjal, põhiliselt kips (CaSO_4) ja reageerimata komponendid maagist. [2]

Teiseks sammuks on filtreerimine eraldamiseks tahket materjali happest. [2] Kui protsessis sadestatakse kaltsiumsulfaat dihüdraadina on temperatuuriks 70-80°C ja produktiks 26-32% P_2O_5 sisaldusega fosforhape. Kaltsiumsulfaadi sadestamine hemihüdraadina eeldab temperatuuri 90-110°C ja saadud fosforhappe kontsentratsioon on 40-52% P_2O_5 . [15]

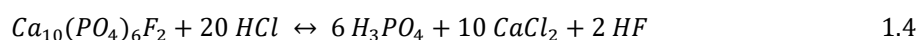
Kolmandas etapis kontsentreeritakse hape aurustamise teel. Tulemuseks 54% P_2O_5 sisaldus (70% fosforhape). [2]

Väävelhappe meetod vajab kõrge P₂O₅ sisaldusega, rohkem kui 30%, maaki. Oluline on lisandite sisaldus ja koostis. MgO sisaldus peab olema alla 1%, suurem sisaldus raskendab filtreerimist, kuna suureneb happe viskoossus. Fe₂O₃ ja Al₂O₃/P₂O₅ mõjutavad reaktoris tekkivate kipsi kristallide kuju, mis omakorda võib muuta filtreerimise efektiivsust (Fe₂O₃ ja Al₂O₃ < 2,5%). [27] Kaadmium ja radionukliidid (U ja Ra) ei avalda mõju tootmisprotsessile, kuid on tervisele ohtlikud sattudes väetiste kaudu toidulauale või jäätmetest keskkonda. [28]

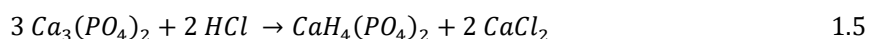
Väävelhappelises protsessis tekib ligi 5 tonni fosfokipsi 1 tonni toodetud P₂O₅ kohta, mis ladestatakse jäätmetena. Kuigi fosfokipsile on leitud võimalikke rakendusi, kasutatakse seda siiski vähe. Materjali omadusi halvendavad lisandid nagu näiteks happe jäägid, fluori ühendid, jälg- ja radioaktiivsed elemendid. [3]

1.4.2 Soolhappeline lagundamine

Soolhappe ja fosforiidi reaktsioonil moodustub fosforhape ja kaltsiumkloriid, mis on lahuses lahustunud kujul. Kaltsiumioonide suur kontsentratsioon soodustab fluori sadenemist kaltsium fluoriidina. Lahustumatu jääk eraldatakse filtreerimisel. [29]



Mõningatel tingimustel osa fosfaati moodustab lahustuva monokaltsiumfosfaadi [29]:



Soolhappelisel lagundamisel saadud lahuse töötlemiseks on kaks varianti, kas fosforhappe eraldamine vedelik-vedelik ekstraktsiooni teel või fosfaatsoolade sadestamine. Sadestamiseks saab kasutada kaltsiumisooli (dikaltsiumfosfaadi saamiseks), naatriumhüdroksiidi või naatriumkarbonaati (naatriumvesinikfosfaadi, naatriumdiveinikfosfaadi saamiseks). Ekstrahendina on võimalik kasutada alifaatseid alkohole (RCH₂OH) või eetreid (R-O-R). Ekstrakt pestakse veega fosforhappe eraldamiseks, mis kontsentreeritakse destilleerimisel. Mõnikord integreeritakse soolhappe ja väävelhappe protsess, soolhappe ja väävelhappe reaktsiooni pulp segatakse ning järgneb ekstraheerimine. [2]

Saadud lahusest on lihtne ekstraheerida H₃PO₄ ja H₃AsO₃, keerulisem H₂SO₄, HF ja H₂SiF₆ ning halvasti eraldatavad Al³⁺, Fe³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, UO₂²⁺. Vältimaks lõpp-produkti

(väetiste) reostumist fluoriga on vajalik see eelnevalt elimineerida, mida tehakse näiteks fluori sadestamisel Na_2SiF_6 -na. [30]

Reaktsioon soolhappes on kiirem kui väävelhappes ning produktis on nii kaltsiumi kui fosfaadi lahustuvad produktid. Seega pole vaja segu temperatuuri tõsta ega kontrollida reaktsiooni kiirendamiseks ning kristalliseerumise kontrollimiseks. Saadud fosforhape on puhtam kui väävelhappes protsessis. Soolhappeline lagundamine võimaldab saada fosforiidist kätte 98-98% P_2O_5 , väävelhappeline aga vaid 94-95%. [29] Protsess on äratanud huvi ka võimaluse tõttu saada fosforiidist haruldasi muldmetalle.

Nii väävel- kui soolhappelise protsessi seadmete valikul on oluline korrosioonikindlus. Mõlemal juhul kasutatakse agressiivseid mineraalhappeid nagu H_3PO_4 , H_2SO_4 , HF ja HCl. Korrosiooni mõjutavad oluliselt fosforiidist pärinevad lahustunud ja suspendeerunud lisandid näiteks fluoriid, kloriid, raudoksiid ja sulfiidid, mis suurendavad fosforhappe korrosioonivõimet. Seevastu ränidioksiid ja alumiiniumoksiid vähendavad. Korrosioonikindlate materjalidena on valikus austenniit roostevaba teras, nikliil põhinevad sulamid, plastikud ja kumm pindade katmiseks. Soolhappelise protsessi jaoks sobivad plastikud ja polümeerkiud komposiitmaterjalid, mis peavad vastu HCl ja alifaatsetele lahustitele. [2]

Erinevate fosforiidide soolhappes lagundamise uuringud

Fosforiidi rikastamine

Uuriti Pakistani põhjaosast pärineva fosforiidi rikastamise võimalust leostamisel lahjas soolhappe lahuses, eeldades karbonaatsete mineraalide lahustumist ja seeläbi apatiidi rikastumist, misjärel on võimalik lahustunud soolade eraldamine ja HCl lahuse regenerimine. [31]

Uuritud fosforiidis varieerub P_2O_5 sisaldus 15-26% vahel, CO_2 sisaldus kuni 25,3% (kuumutuskadu). Proov purustati ja sõeluti, katsetel kasutati fraktsiooni – 0.208 mm + 0.074 mm. [31]

Protsessi mõjutasid enim happe kontsentratsioon ja vedelik/tahke suhe. Optimaalne happe kontsentratsioon sõltub kasutatavast vedelik-tahke suhtest. Kõige sobivam oli 4% soolhappe lahus ja vedelik-tahke suhe 5:1. Leiti, et kõrgem happe kontsentratsiooni soodustab pigem apatiidi kui kaltsiidi lahustumist, madalama kontsentratsiooni korral lahustus rohkem kaltsiit. HCl kontsentratsioonil 4% ületas apatiidi lahustumine kaltsiidi lahustumise vedelik-tahke suhte 10-15 korral. Temperatuur tõusis esimese 8 minuti jooksul (maksimaalne 28,2°C) ning seejärel alanes, umbes 12 minuti möödumisel

saavutati esialgne temperatuur. Protsessis lahustus ka apatiit, mida on võimalik eraldada pH-d reguleerides lubjapiimaga $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$. [31]

Soolhappeline lagundamine fosforhappe saamiseks

Habib Shlewit (2011) uuris Süüria fosforiidi töötlemist soolhappega. Töö eesmärgiks oli uurida väävelhappe asemel soolhappe kasutamist, eraldada saadud lahusest lisandid (fluor, raadium, uraan) ja töötada välja suletud tsükliga tootmisprotsess lantanoidide eraldamisega. [32]

Uuritud fosforiit pärines üheksast proovikohast Süürias, fraktsioon kuni 70 μm , mille P_2O_5 sisaldus 25-33% (keskmiselt 29,6%). Katsed viidi läbi kuiva jahvatatud maagi prooviga erinevate soolhappe kontsentratsioonidega, happe kogus stöhhiomeetrilisest 20% liiaga, mis arvutati vastavalt kivimi analüüsil saadud P_2O_5 sisaldusele. Eksotermilisele reaktsioonile kohaselt täheldati temperatuuri tõusu, vaht tekkis karbonaatide lagunemise tulemusena. [32]

Maksimaalne P_2O_5 kontsentratsioon lahuses ja maagi lahustumine saavutati soolhappe kontsentratsioonil 10%. Kahe tunni jooksul lahustus enam kui 85% uraani, lantanoide, raadiumi ja fluori. Peale raadiumi, uraani, fluori, lantanoidide ja fosforhappe eraldamist lisati rafinaadile stöhhiomeetrilises koguses väävelhapet kipsi ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sadestamiseks ja seeläbi regenereeriti üle 55% kasutatud soolhapest. [32]

Adel Sharif Hamadi jt. (2012) uurisid Iraagis, Süüria kõrbes, Akashatis kaevandatava meresettelise päritoluga fosforiidi lagundamist soolhappes. Vaadeldavateks muutujateks olid temperatuur, happe kontsentratsioon ja reaktsiooni aeg. See maak on madala fosfori sisaldusega (17% P_2O_5) ja suure räni ning Mg sisaldusega (61,8% SiO_2 ja 14,4% MgO). [29]

Katsed viidi läbi tahke/vedelik suhtel 100 kg/m^3 , materjali osakeste suurus 125-140 μm , soolhappe kontsentratsioonid 20, 30 massi% ja kontsentreeritud hape ning lahuse temperatuuri hoiti konstantsena 30, 40, 50, 60 ja 70°C juures. Uurimustöö tulemustest järeldati, et P_2O_5 lahustumine suurenes HCl kontsentratsiooni tõstmisel. Optimaalsed tingimused P_2O_5 saamiseks olid kontsentreeritud hape, reaktsiooni aeg 90 minutit ja temperatuur 30°C. [29]

F. Pereira ja E. Bilal (2013) otsisid alternatiivi väävelhappelisele fosforhappe tootmisele Brasiilias. Uuriti fosforiidi töötlemist soolhappega, fluori sadestamist Na_2SiF_6 -na kasutades naatriumkloriidi ning vedelik-vedelik ekstraktsiooni tributüülfosfaadiga

haruldaste muldmetallide eraldamisega. Kasutatud maak pärineb Angico dos Diase kaevandusest Brasiilias. Leiti, et soolhappelise lagundamise optimaalsed parameetrid on happe kontsentratsioon 20%, tahke/vedel suhe 40%, segamiskiirus 200 p/min ja reaktsiooni aeg 2 tundi. Nendel tingimustel lahustus kuni 95% CaO ja P₂O₅ ning 80% (REE)₂O₃. Katsed viidi läbi toatemperatuuril. Soolhappelisel lagundamise järel oli vedelfaasi koostis: P₂O₅ 116; CaO 151,5; (REE)₂O₃ 2,95; F 8,8 g/l. [30]

H.F. Aly jt uurisid (2013) Abu-Tarturi fosfaatse kivimi soolhappes lahustumise kineetikat. Eesmärgiks erinevate muutujate mõju uurimine Abu-Tarturi fosforiidi soolhappelise lagundamise kineetikale, et määrata lahustumise mehhanism ja leida empiiriline võrrand P lahustumise määra arvutamiseks. Vaadeldi happe kontsentratsiooni, vedelik/tahke suhte, materjali osakese suuruse ja temperatuuri mõju. [33]

Kasutatud lähtematerjal oli 30,1% P₂O₅; 44,4% CaO; 3,8% Fe₂O₃; 2,8% F; 2,3% SiO₂; 1,50% SO₃; 0,90% MgO; 0,46% Al₂O₃; 0,28% Na₂O; 0,04% K₂O ja kuumutuskadu 5,1%. Soolhappe kontsentratsiooni muudeti vahemikus 0,05-0,20M. Leiti, et soolhappe kontsentratsiooni kasvades P₂O₅ konversiooni aste kasvab 0,563-0,788. Seda seletatakse suurema H⁺ ionide sisaldusega lahuses. Segamise kiirust muudeti 200, 400 ja 600 p/min. Katsetest nähtus, et segamise kiirus ei mõjuta protsessi, millest järeldati, et lahustumine ei toimu tõenäoliselt massiläbikande tõttu läbi vedeliku kelme. Osakeste suurust uuriti järgnevates fraktsioonides 750-700 µm, 600-500 µm, 315-250 µm ja 150-63 µm. Katsete tulemusena leiti, et P₂O₅ konversiooni aste on pöördvõrdeline osakese suurusega, mis võib olla tingitud suuremast eripinnast. Katsed viidi läbi vedelik/tahke suhetel 150 ml/0,1 g kuni 150 ml/0,25g. Katsete tulemusena saab öelda, et P₂O₅ konversiooni aste on pöördvõrdeline soolhappe ja fosforiidi massi suhtega. Seda põhjendati lahuse tiheduse kasvuga, mis raskendab erinevate ionide liikumist vedelfaasi. Temperatuuri uuriti vahemikus 20-50°C, mis näitas väikest temperatuuri mõju. [33]

Saadud andmete põhjal väideti, et protsessi on võimalik kirjeldada väheneva või kokkutõmbuva pinna mudeli järgi, lahustumise aktivatsiooni energia 14,46 kJ/mol. Madal aktivatsioonienergia toetab leide, et fosfaatse kivimi leostumis määra kontrollib reagentide ja produktide difusioon läbi poorse maagi. Töö tulemusena esitati pool-empiriiline võrrand. [33]

Abdel-Hakim T. Kandil jt (2017) uurisid protsessi fosforhappe ekstraheerimiseks fosforiidi soolhappelisel lagundamisel saadud lahusest tributüülfosfaadiga. Kasutati El-

Sebaeya madala fosforisisaldusega maaki. Vaadeldi osakeste suurusjaotuse, reaktsiooni kestuse, temperatuuri, soolhappe kontsentratsiooni, vedelik/tahke massi suhte ja segamise kiiruse mõju. Uuritava maagi koostis oli P_2O_5 19,3%; CaO 35,3%; Fe_2O_3 2,5%; F 2,8%; SiO_2 32,8% ja MnO 0,19%. [34]

Materjali suurusjaotus ei omanud märgatavat mõju, seetõttu teostati ülejäänud analüüsid sõelumata proovile (osakese suurus $\leq 1180 \mu m$). Katsetati reaktsiooni pikkustega 0,5-30 minutit. Reaktsioon oli kiire. 1 kuni 5 minutiga suurenes P_2O_5 proovis 57,7 kuni 62,2%-ni. Reaktsiooni pikenedes 10-30 minutit P_2O_5 hulk lahustuvus saagis vähenes 58,6 kuni 43,7%-ni. Raua leostusefektiivsus suurenes ajavahemikus 1-30 minutit 8,36% 35,8%-ni. Happe kontsentratsiooni mõju vaadeldi vahemikus 2,5 kuni 15%. Katsed näitasid, et 2,5-10% happe korral P_2O_5 sisaldus lahuses suurenes 26,4% 68,3%-ni. Happe kontsentratsiooni suurenemine 10% kõrgemaks P_2O_5 lahustuvust ei mõjutanud ja see jäi samale tasemele, mis 10% happes. Seevastu raua lahustumine tõusis kontsentratsiooni suurenemisega. Reaktsiooni temperatuuri uuriti vahemikus 20 ± 1 kuni $70 \pm 1^\circ C$. Temperatuuri tõus 20-lt 70-ni tõstis P_2O_5 lahustumise määra 94,9%-lt 96,7%-ni ja raua lahustumis määra 45,3%-lt 63,7%-ni. Segamiskiirusi vaadeldi 300-600 rpm. Antud vahemikus kasvas P_2O_5 lahustumine 94,6%-lt 95,3%-ni ja raual 50,3%-lt kuni 52,5%-ni. [34]

Seega on El-Sebaeya madala fosfori sisaldusega maagi soolhappelisel lagundamisel optimaalne reaktsiooni aeg 5 minutit, soolhappe kontsentratsiooni 10%, tahke/vedelik suhe 1/5, toatemperatuur ja segamiskiirust 400 p/min. Nendel tingimustel oli saagis 96% maagis olevast P_2O_5 -st. [34]

Haruldaste muldmetallide eraldamine

Dengpan Nie jt (2018) uurisid Hiina fosforiidis leiduvate haruldaste muldmetallide separeerimist soolhappelisel lagundamisel. Maagis leidis 22,02% P_2O_5 ; 43,55% CaO ; 6,65% MgO ; 10,86% SiO_2 ; 2,61% Fe_2O_3 ; 0,022 % Pb ; 2,63% F ja 0,07% haruldasi muldmetalle. Muutujatena vaadeldi reaktsiooni aega (240, 300, 360, 390, 420 minutit), temperatuuri (20-60 °C), soolhappe hulka (150-250 liitrit 100 kg fosforiidi kohta). Järeldati, et mida kauem kestab reaktsioon, seda rohkem P_2O_5 ja HMM lahustub. Peale 6 tunni möödumist lahustuvus oluliselt ei suurenenud. Optimaalne temperatuur oli 30°C, kõrgematel temperatuuridel lahustuvus suurenes, kuid mitte oluliselt. Soolhappe kogus 100 kg fosforiidi kohta 210 liitrit. Nendel tingimustel leostus 96,1% P_2O_5 ja 95,0% haruldasi muldmetalle. [35]

M. Amine jt (2019) uurisid haruldaste muldmetallide soolhappelist leostamist Youssoufia (Maroko) fosfaadist. Töö eesmärk on happe kontsentratsiooni, tahke/vedel suhte, reaktsioonaja, segamise kiiruse ja temperatuuri mõju uurimine fosforiidi lagunemisele, et leida maksimaalseks haruldaste muldmetallide lahustumiseks optimaalsed parameetrid. Youssoufia maak sisaldab 28% P_2O_5 ; 3,25% SiO_2 ; 1,47% Al_2O_3 ; 0,34% Fe_2O_3 ; 45,05% CaO ; 1,20% MgO ; 0,52% KO_2 ; vähem kui 0,01% MnO ; 0,03% TiO_2 ja 61,18% Ca-fosfaati ($CaO/P_2O_5 = 2,185$) ning haruldasi muldmetalle summaarselt 228,408 ppm, millest enamuse moodustas ütrium. Põhilised mineraalid apatiit ja kaltsiit. Haruldaste muldmetallide leostumist mõjutasid enim happe kontsentratsioon, temperatuur ja tahke/vedel suhe. Optimaalsetel tingimustel 23% HCl, 45 min, 44°C, t/v 43% ja segamise kiirus 233 p/min leostati maagist 75% haruldasi muldmetalle. [6]

Erinevate hapete võrdlused

A. M. T. S. Bandara ja G. Senanayake (2015) võrdlesid madala haruldaste muldmetallide sisaldusega fluorapatiidi lahustumist erinevates hapetes. Haruldaste muldmetallide ja mitte-haruldaste muldmetallide ionide leostumisekäitumise võrdlemine. Eesmärgiks prootoni aktiivsuse ja aniooni osaluse mõju uurimine. Proov pärines Harts Range-st Austraalias. Selle koostiseks oli 33,8% Ca; 12,6% P; 0,32% Sr; 0,22% Fe; 0,19% Na; 0,09% Si ja haruldasi muldmetalle summaarselt 0.01–0.24% (0.24% Ce, 0.11% La, 0.10% Nd, 0.03% Pr, 0.02% Sm, 0.02% Gd, 0.02% Y, 0.01% Dy). Proovi mineraloogiline koostis: fluorapatiit, karbonaat-fluorapatiit, kaltsiit ja jälgedena haruldaste muldmetallide mineraale. Võrreldi lahustuvust 1,30 ja 3,25 mol/l HCl, HNO_3 , $HClO_4$. Reaktsiooni kestus 1,30 mol/l 10, 20 ja 30 min. H_3PO_4 mõju vaadeldi kontsentratsioonidel 2,28 ja 3,25 mol/l, 10-240 minutine jooksul. Katsed viidi läbi materjalile osakeste suurusega 150-180 μm , 5massi% tahket materjali suspensioonis, temperatuuril 95°C ja segamiskiirusel 1100 p/min. Kaltsiumi, fosfaadi, fluoriidi, naatriumi ja strontsiumi leostumine jõudis 80-100%-ni peale 5-10 minutilist sool-, perkloor- või lämmastikhappes lagundamist. Fosforhappes oli sama ajaga efektiivsus väiksem, ulatudes kuni 40%. Lantaani, tseeriumi and neodüümi leostumis efektiivsus oli madal kõikides hapetes, $HClO_4$ -s (54–63%), HCl-s (21–13%), HNO_3 -s (5–7%). [36]

K. Stone jt (2016) võrdlesid fosfori ja haruldaste muldmetallide lahustumise erinevust erinevates hapetes. Kasutati perkloor-, sool-, lämmastik- ja fosforhapet. Uuriti happe kontsentratsiooni, protsessi temperatuuri ja tahke/vedelik suhte mõju. Enamike elementide (peale magneesiumi) leostumis efektiivsus oli suurem HCl ja HNO_3 -es lagundades kui H_3PO_4 -es. Lühikese aja jooksul lahustati 100% Ca HCl ja HNO_3 -ga. Rauda ja alumiiniumi leostumine oli aeglasem. Uraan lahustus alguses kõigis hapetes küllaltki

kiirelt, kuid reaktsioonil HCl ja HNO₃ hakkas peale 10. minutit kontsentratsioon lahuses vähenema. [5]

Rina Kim jt (2016) uurisid haruldaste muldmetallide happelise leostamist Mongoolia apatiitsest maagist. Vaadeldi erinevaid happeid, nende kontsentratsioone, temperatuuri, eesmärgiga leida haruldaste muldmetallide leostamiseks optimaalsed parameetrid ja nende leostumise kineetika uurimiseks. Soolhape oli vaadelduteist tõhusaim, ühe tunniga leostus 90% haruldastest muldmetallidest. Rakendati kaheastmelist leostamist kaltsium ionide vähendamiseks. Proovis enne töötlust 32,75% CaO; 22,91% P₂O₅; 9,65% SiO₂; 1,80% SO₃; 0,53% MgO ja 0,29% MnO. Leostustestile eelnes magnetsepareerimine rauaühendite eraldamiseks. [37]

Happe kontsentratsiooni mõju hindamine viidi läbi 20°C juures, 2 tunnisel leostamisel, tahke/vedelik suhtega 1:9. Soolhappes madalamal kontsentratsioonil kui 1 M ei lahustunud pea üldse haruldasi muldmetalle, fosforit seevastu 40%. Kontsentratsiooni tõstmisel HMM leostumine tõusis järsult, 2,0 M happega leostus pea 100% haruldastest muldmetallidest, rauast ja fosforist. [37]

2,0 M hapet kasutades leostus pea 100% haruldastest muldmetallidest esimese tunniga, reaktsioon saavutas tasakaalu kahe tunniga. Fosfor leostus 100% enne 10 minutit ja seejärel hakkas kontsentratsioon lahuses vähenema, kahe tunni möödudes langes ligikaudu 80%-ni. Ka radioaktiivsed elemendid, U ja Th, leostusid koos haruldaste muldmetallidega. [37]

Temperatuuri mõju katsetati 1,0 M happega, 3 tunni jooksul, tahke/vedelik suhtel 1:9, temperatuuridel 20-80°C. Haruldaste muldmetallide leostumisele temperatuur olulist mõju ei avaldanud, kuid Ca (~10%), P ja Fe (~5%) leostumine suurenes temperatuuri tõstmisel mõnevõrra. [37]

A.M.T.S. Bandara ja G. Senanayake (2019) uurisid kaltsiumi, fosfor, fluori ja haruldaste muldmetallide lahustumist fluorapatiidi pöörleva ketta ja ka perioodiliste katsetega perkloor-, sool-, lämmastik-, väävel- ja fosforhappe lahuses. Uuriti happe kontsentratsiooni ja temperatuuri mõju. Tulemusi võrreldi Bandara ja Senanayake (2015) ning Stone jt (2016) töödega, mis on antud peatükis eespool välja toodud. [38]

HMM lahustumise määr on mineraali kettas madalam kui põhielementidel: Ca, P, F. Kaltsiumi lahustumise määr oli kõrgem HCl, HNO₃ ja H₂SO₄ võrreldes HClO₄-ga kõrgetel kontsentratsioonidel on tingitud Cl⁻, NO₃⁻ ja SO₄²⁻ ionide sidumisest Ca²⁺ ionidega.

Kaltsiumi lahustumise määr erinevates hapetes vähenes järgnevalt: $\text{HCl} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$. Madal H^+ ionide kontsentratsioon ja aktiivsus H_3PO_4 korral põhjustab madalat kaltsiumi lahustumise määra. Pinna blokeerimine lahustumatu tahke faasi poolt pidurdab H^+ difusiooni H_3PO_4 korral, kontrollib reaktsiooni järku ning lahustumist. [38]

Tingimustel 95°C , 1100 p/min ja 5% tahket materjali lahustus fosfor täielikult vähem kui 5 minutiga 1,30 mol/l HCl , HNO_3 ja HClO_4 ent vaid ~40% 1,62 mol/l H_2SO_4 30 minutiga. Kaltsium lahustus täielikult vähem kui 5 minutiga 1,30 mol/l HCl , HNO_3 ja HClO_4 ; 15 minutiga 3,25 mol/l H_3PO_4 ning väävelhappega vaid ligikaudu 20% 30 minuti jooksul. Haruldasi muldmetalle (La, Ce, Nd) lahustus enim HClO_4 -s (~60%) ning vähim HNO_3 -s (~5%). Kümnenda minuti järel HCl , H_3PO_4 ja HClO_4 HMM kontsentratsiooni langus lahuses, kuid HClO_4 -s peale 20. minutit jälle kasvab. [38]

Pöörleva ketta ja perioodilise leostamise tulemused olid kooskõlas. Katsetest ilmnes, et happe kontsentratsiooni ja temperatuuri tõstmine kõikide uuritud hapetega suurendab kaltsiumi, fosfori ja fluori lahustumist. Järeldati, et leostuskäitumine sõltub happe tugevusest, mis väljendub H^+ ionide kontsentratsiooni/aktiivsusega ja anioonide seostuvusest kationidega, mis aitab kaasa selektiivsele leostamisele. Kolm hapet, HClO_4 , HNO_3 ja HCl , lagundavad fluorapatiiti kiirelt leostades osa HMM, võrreldes H_3PO_4 -ga mis hõlbustab selektiivselt fluorapatiidi lahustamist HMM, thoriumi ja uraani sadestamise läbi (fosfaatidena). Teiste elementide nagu Mg, Al, Fe leostumiskäitumine sõltub happe anioonidega komplekside tekkest. [38]

Leiti, et kaltsiumi ja fosfori lahustumine on hapetes põhiliselt kontrollitud keemilise reaktsiooniga temperatuuri vahemikus $25\text{-}50^\circ\text{C}$, kuid kaltsiumi lahustumise mehhanism H_3PO_4 -s ($50\text{-}90^\circ\text{C}$) on kontrollitud difusiooniga. Elementide leotuskäitumine sõltub oluliselt fluorapatiidi ja kontsentraadi mineraloogiast, element koostisest ja kasutatud hapest. [38]

1.5 Kokkuvõte

Soolhappelist lagundamist on uuritud erinevatel eesmärkidel: maagi rikastamiseks, maagi lagundamiseks fosforhappe tootmiseks, sarnaselt väävelhappelise protsessiga, ja HMM lahustamiseks ning kontsentreerimiseks.

Põhilisteks fosforiidi lagunemise mõjutajateks on happe kontsentratsioon, reaktsiooni aeg, tahke/vedel vahekord, osakeste suurus ja vähemal määral temperatuur. Fosfori lagundamiseks 10 minuti jooksul, toatemperatuuril piisab HCl kontsentratsioonist 10% osakeste suuruse $\leq 1180 \mu\text{m}$, tahke/vedela suhte juures 1/5. HCl kontsentratsiooni

tõstmisel suureneb teiste metalliliste elementide, kaasa arvatud HMM lahustuvuse suurenemine. Raua ja HMM lahustuvus aga väheneb aja jooksul nende sadenemise tõttu fosfaatidena, mille tulemusena väheneb fosfori lahustuvus. Konkreetsed näitajad sõltuvad fosfaatse tooraine mineraloogilisest ja keemilisest koostisest.

2. EKSPERIMENTAALNE OSA

Katsetes lagundati soolhappes Rägaverest pärinevat fosfaatset kivimit. Töö eesmärgiks oli hinnata happe kontsentratsiooni, reaktsiooni aja ja tahke/vedelik suhte mõju maagi lagundamisele.

2.1 Lähtematerjali kirjeldus

Algproov pärineb Rakvere fosforiidimaardla Rägavere piirkonnast. Mineraloogiline koostis määrati röntgendifraktsioon analüüsiga Rigaku Smartlab SE abil (TalTech, Mehaanika ja tootmistehnika instituudis). Maagis on 72% kvartsi (SiO_2), 17,6% apatiiti, 2,9% butleriiti [$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], 2,6% ankeriite [$\text{Ca}(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$], 1% dolomiiti [$(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$], 0,5% alumiiniumfosforsulfiidi ning 3,4% muid lisandeid (alumosilikaadid, püriit).

Algproovi keemiline koostis ja suurusjaotus määrati Tallinna Tehnikaülikooli Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratooriumis. Keemiline koostis määrati (suhtelise veaga $\pm 5\%$) kuningvees lagundamisel. Saadud lahuseid analüüsiti järgnevate meetoditega.

Fosfori sisalduse mõõtmised teostati kahe kiirelise Biochrom Libra S70PC spektromeetriga lainepikkusel $\lambda = 430$. Meetod põhineb kollase ortofosfaadi-molübdeenvanaadium kompleksi tekkel. [39] [40]

Kaltsiumi, magneesiumi, naatriumi, raua ja kaaliumi kontsentratsioonid määrati aatomabsorptsioon spektromeetriga SpectraAA 55 B õhk/atsetüleenleegis, vastavalt lainepikkustel 422,7; 285,2; 372; 589,0 ja 766,5 nm.

Fluor määrati ioonselektiivse elektroodiga MettlerToledo F ISE, milleks lahustati proov 1 M soolhappes.

Kaalumiseks kasutati kaalu Precisa 125 ASCS.

Lahuste pH määrati kasutades Mettler Toledo kombineeritud pH elektroodi DG-112 Pro, kalibreeritud Mettler Toledo puhverlahustega (4,01; 7,00; 9,21).

Lisaks määrati soolhappe täpne kontsentratsioon potentsiomeetrisel tiitrimisel 0,1120 M NaOH lahusega kasutades Mettler Toledo kombineeritud pH elektroodi DG-112 Pro.

Materjali keemiliseks koostiseks määrati 10,75% P₂O₅, 16,61% CaO, 0,77% MgO, 1,22% Üld.Fe₂O₃, 0,22% Na₂O, 0,94% F ja 0,10% K₂O.

Sõelanalüüsil kasutati sõelu avadega 1 mm, 630 µm, 400 µm ja 100 µm ja vibratsiooniseadet W.S. Tyler RO-TAP® WX-29. Tulemused on toodud Tabel 2.1. Proovis on kõige rohkem fraktsiooni -0,4+0,1mm (44,98%), vähem on jämedat ja peent fraktsiooni. Fosfori sisaldus on aga kõige suurem jämedas ja peenes fraktsioonis. Lahustumatu jääk on väikseim -0,1 mm fraktsioonis, kus on ka suurim P, Ca, Mg, Fe, K ja Na sisaldus. Samade näitajate poolest on järgmine fraktsioon -1+0,63 mm.

Tabel 2.1 Sõelanalüüsi fraktsioonid ja nende keemiline koostis

Fraktsioon	-0.1 mm	-0.4+0.1 mm	-0.63+0.4 mm	-1+0.63 mm
Fraktsiooni osatähtsus, %	9,36	44,98	28,62	17,04
P ₂ O ₅	17,60	8,11	9,18	14,75
CaO	27,18	13,24	15,21	23,05
MgO	1,04	0,46	0,72	0,86
Fe ₂ O ₃ , sulfaatne, üld	2,32	1,04	1,03	1,29
K ₂ O	0,24	0,07	0,06	0,07
Na ₂ O	0,36	0,20	0,20	0,31
Lahustumatu jääk	41,35	73,41	68,77	52,50

2.2 Katse metoodika ja analüüsid

Soolhappelise lagundamise katsed teostati Tallinna Tehnikaülikooli Anorgaaniliste materjalide teaduslaboratooriumis. Varasemates uuringutes oli selgunud, et oluliselt mõjutavad apatiidi lagunemist happe kontsentratsioon, aeg ja tahke/vedela faasi suhe, vähem oluline on temperatuur. Koostati katseplaani kolmele muutujale 2³, kus muutujateks olid happe kontsentratsioon, aeg ja proovi kaalutis (konstantse happe mahu juures) (Tabel 2.2,

Tabel 2.3). Katsed viidi läbi vastavalt katseplaanile toatemperatuuril ja atmosfäärirõhul sõelumata prooviga (tükide suurus < 1 mm). Katseplaani on esitatud Tabel 2.4. Katseplaani

Jahvatatud, kuid sõelumata maagi ja soolhappe reaktsioon toimus 50 milliliitrites tsentrifuugituubides. Kindlale fosforiidi kaalutisele (5,6; 7,5 või 10 g) lisati 25 ml soolhappe lahust (kontsentratsiooniga 2,5; 5 või 7,5%). Tuubid suleti õhukindlalt ja asetati pöörlema loksutusseadmesse GFL 3025 etteantud ajaks. Seejärel filtriti suspensioon nutšfiltriga läbi filterpaberi. Saadud vedelfaasis määrati pH, P₂O₅, CaO, MgO, Fe₂O₃, F, Na₂O ja K₂O.

Tabel 2.2. Katseplaan kolmele muutujale

>> dFF2 = ff2n(3)			x1	x2	x3
dFF2 =			Kontaktaeg (min)	HCl (%)	T/V
		Nr.			
0	0	0	1 -	-	-
0	0	1	2 -	-	+
0	1	0	3 -	+	-
0	1	1	4 -	+	+
1	0	0	5 +	-	-
1	0	1	6 +	-	+
1	1	0	7 +	+	-
1	1	1	8 +	+	+

Tabel 2.3 Muutujate minimaalsed ja maksimaalsed väärtused

	Tahke ja vedela faasi kontakti aeg (min)	HCl (%)	T/V
Maksimaalne	30	10	0.4
Keskmine	15	7.5	0.3
Minimaalne	5	5	0.22

Tabel 2.4. Katseplaan

Katse nr	HCl konts %	Proovi mass, g	Aeg, min
1	7,5	10	5
2	2,5	5,6	5
3	2,5	10	5
4	7,5	10	30
5	2,5	10	30
6	2,5	7,5	15
7	2,5	3	15
8	5	10	15
9	5	10	30
10	7,5	5,6	30
11	7,5	5,6	5
12	5	7,5	15
13	5	5,6	5
14	5	5,6	15
15	2,5	5,6	30

2.3 Eksperimentaalse osa tulemused ja analüüs

Vastavalt katseplaanile läbiviidud katsete parameetrid on toodud Tabel 2.5 ja tulemused Tabel 2.6. Fosforiidi soolhappelise lagundamise reaktsiooni enim mõjutavate tegurite leidmiseks analüüsiti tulemusi Excelis funktsiooniga LINEST. Lineaarne regressioon on meetod muutujate vaheliste seoste lähendamiseks. Leitakse lineaarfunktsioon vähimruutude meetodil, mis kirjeldab vaadeldud andmete vahelist seost. LINEST funktsioonis esitatud determinatsioonikordaja alusel, mis näitab kui hästi regressioonsirge lähendab vaatlusandmeid ja väljendab kui suur osa sõltuva muutuja y kogumuudust on selgitatav sõltumatu muutuja x muuduga, hinnati saadud sirgete sobivust sõltuvuse kirjeldamiseks. Funktsiooniga F.INV kontrolliti sisendite ja väljundite vahelise lineaarse sõltuvuse olemasolu. Olulised muutujad leiti funktsiooniga T.INV, mis annab vastuseks vasakpoolse piiranguga Studenti t -jaotuse pöördfunktsiooni väärtuse.

Tabel 2.5. Soolhappelise lagundamise katsete parameetrid

Katse nr.	HCl konts %	Aeg, min	Proovi mass, g	HCl/CaO	T/V suhe	pH
7	2,5	15,10	3,0164	2,31	0,12	1,326
2	2,5	5,17	5,6017	1,24	0,22	1,24
15	2,5	30,17	5,6081	1,24	0,22	1,713
6	2,5	15,26	7,5014	0,93	0,3	1,718
3	2,5	5,24	10,0004	0,70	0,4	1,559
5	2,5	30,22	10,0087	0,69	0,4	1,974
11	7,5	5,13	5,6021	3,63	0,22	0,751
10	7,5	30,12	5,6034	3,63	0,22	0,678
1	7,5	5,52	10,0014	2,03	0,4	0,656
4	7,5	30,44	10,009	2,03	0,4	0,711
13	5	5,21	5,6000	2,48	0,22	0,346
14	5	15,18	5,6031	2,48	0,22	0,444
12	5	15,20	7,5028	1,85	0,3	0,827
12	5	15,22	7,5025	1,85	0,3	0,808
8	5	15,33	10,0063	1,39	0,4	1,164
9	5	30,28	10,0131	1,39	0,4	1,272

Fosfori suhteline lahustuvus arvutati järgnevalt:

$$P2O5 \% \text{ lahuses} = \frac{\text{fosfori sisaldus lahuses} * \text{proovi lahjendus} * \left(\frac{M(P2O5)}{M(P) * 2}\right)}{\frac{\text{maagi kaalutis}}{HCl \text{ hulk}}} * 100\% \quad (2.2)$$

$$P2O5 \text{ suhtelise lahustuvuse}\% = \frac{P2O5\% \text{ lahuses}}{P2O5\% \text{ maagis}} * 100\% \quad (2.3)$$

Ülejäänud ainete suhtelised lahustuvused arvutati analoogselt.

Tabel 2.6. Suhtelised lahustuvused soolhappelisel lagundamisel

Katse nr.	P ₂ O ₅ suh%	CaO suh%	MgO suh%	Na ₂ O suh%	F suh %	Fe ₂ O ₃ suh %	K ₂ O suh%
7	100,28	106,44	55,84	100,00	85,11	26,23	13,00
2	61,67	79,59	25,97	63,64	32,98	9,84	6,00
15	65,95	82,90	37,66	68,18	21,28	13,11	6,00
6	49,86	61,29	28,57	50,00	18,09	10,66	5,00
3	35,53	47,26	15,58	36,36	21,28	8,20	4,00
5	35,91	56,17	40,26	36,36	13,83	6,56	5,00
11	97,86	103,49	61,04	100,00	97,87	28,69	24,00
10	96,74	105,90	75,32	95,45	95,74	30,33	36,00
1	90,42	100,06	57,14	81,82	27,66	20,49	14,00
4	87,16	96,45	71,43	77,27	28,72	21,31	16,00
13	100,47		44,16	104,55	79,79	20,49	18,00
14	95,44		67,53	100,00	78,72	26,23	19,00
12	86,51		50,65	81,82	20,21	14,75	9,00
12	85,40		49,35	72,73	21,28	14,75	9
8	70,79		37,66	63,64	12,77	9,02	6
9	69,21		41,56	63,64	11,70	7,38	6,00

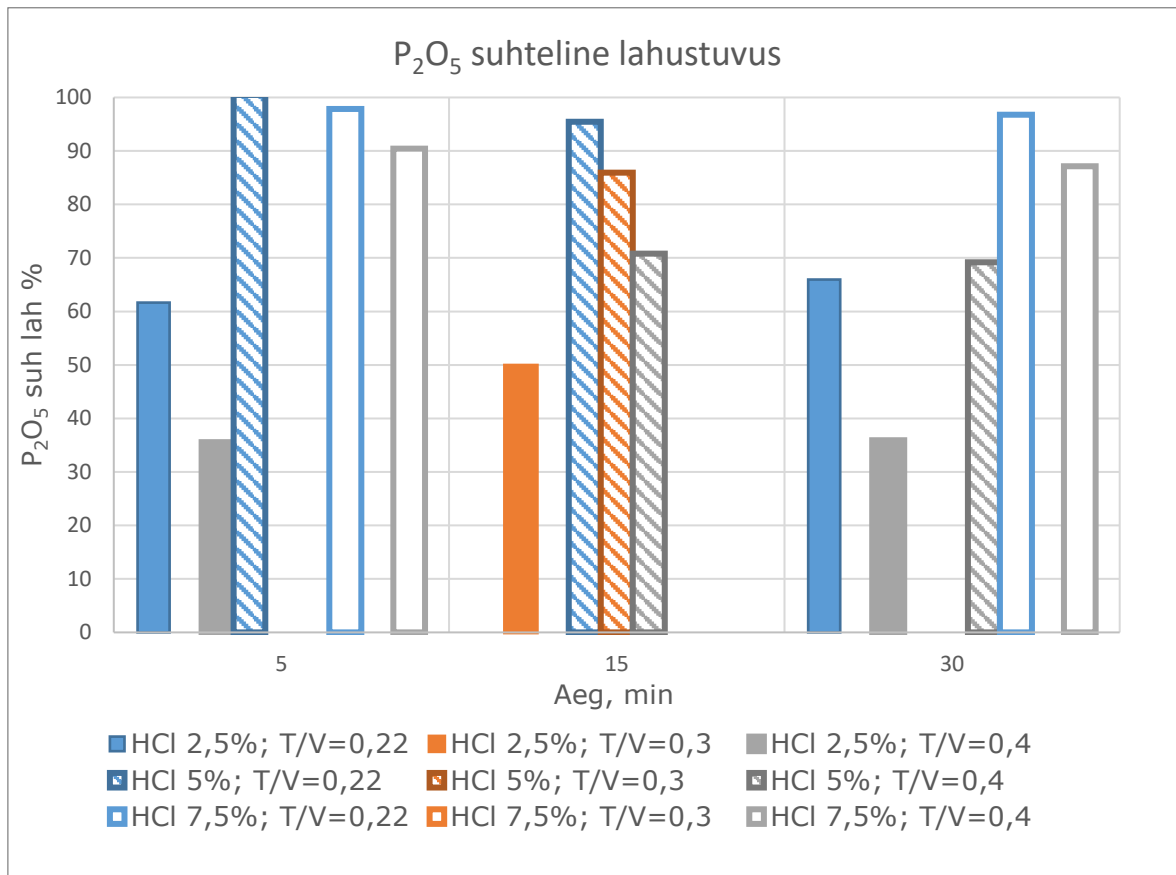
2.3.1 Tulemuste graafiline analüüs

Fosfor

Fosfori ja kaltsiumi allikas on frankoliit, mis lahustub hapetes hästi.

Aeg ei mõjuta fosfori lahustumist. Happe kontsentratsiooni tõstmine suurendab lahustuvust (5 min 5% rohkem kui 7,5%) kuid tahke/vedelik suhte tõstmisel (happe normi vähenemisel) väheneb lahustuvus.

Suurim lahustuvus saavutati proovis, kus lahustamiseks kasutati 5% HCl , 5 minutit ja tahke/vedelik suhe oli 0,22. Lahustuvus üle 90% kui T/V=0,22, 5% HCl (5 min, 15 min) või 7,5% HCl (5 min, 30 min). Vähim lahustus fosforit tahke/vedelik suhtel 0,4 kasutades 2,5% HCl. (Joonis 2.1)

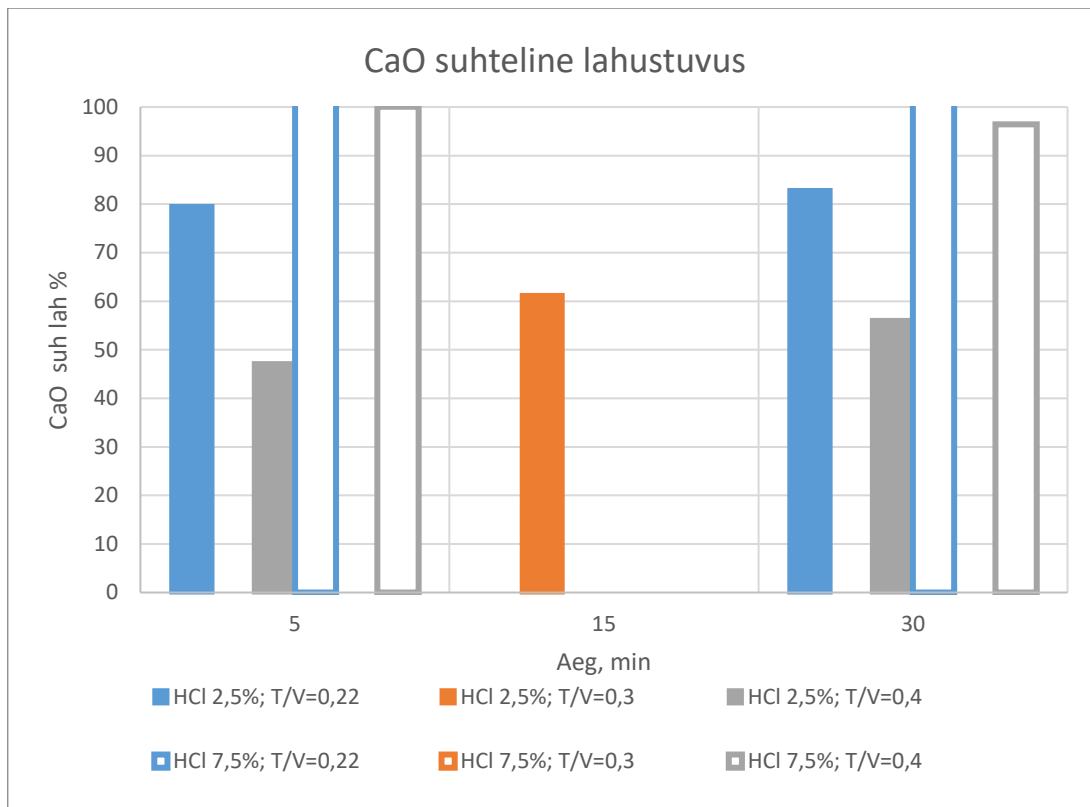


Joonis 2.1. P_2O_5 suhteline lahustuvus

Kaltsium

Kaltsiumi sisaldavad peale frankoliidi ka kaltsiit, dolomiit ja ankeriit, millede lahustumise iseloom mõjutab Ca sisalduse muutumist võrreldes P sisalduse muutumisega. Samuti võib mõju avaldada võimaliku uue tahke faasi kaltsiumfluoridi (CaF_2) teke.

Aeg oluliselt ei mõjuta kaltsiumi lahustumist. Happe kontsentratsiooni suurenemisel lahustuvus suureneb ning tahke/vedelik suhte tõusul väheneb. Ligikaudu 100% lahustuvus saavutati 7,5% happes tahke/vedelik suhetega 0,22 ja 0,4. (0,22-ga suurem). Madalaim lahustuvus aga 2,5% happes tahke/vedelik suhtel 0,4. (Joonis 2.2)

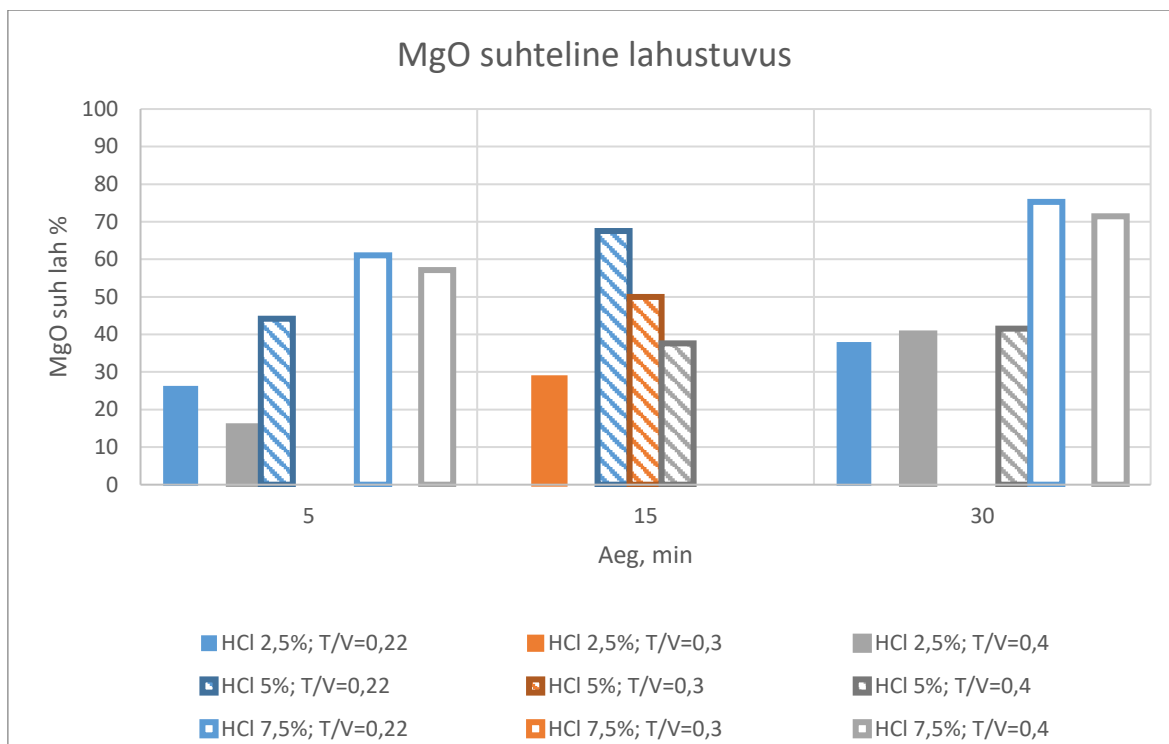


Joonis 2.2. CaO suhteline lahustuvus

Magneesium

Magneesiumi allikaks on karbonaatsed lisandid, dolomiit ja ankeriit, mis on võrreldes apatiidiga raskemini lahustuvad.

Magneesiumi lahustuvus suureneb aja pikenedes ja ka happe kontsentratsiooni tõusuga. Tahke/vedelik suhte suurenemisel lahustuvus väheneb. Suurim lahustuvus 7,5% happes tahke/vedelik suhtega 0,22, 30 minuti möödudes, ligikaudu 75%. Vähim lahustus 7,5% happes tahke vedelik suhtel 0,4. 30 minutilisel reaktsiooni tahke/vedelik suhtel 0,4 hapetes kontsentratsiooniga 2,5% ja 5% on lahustuvus praktiliselt ühesugune, kuid 7,5% happes on märgatavalt kõrgem. (Joonis 2.3)

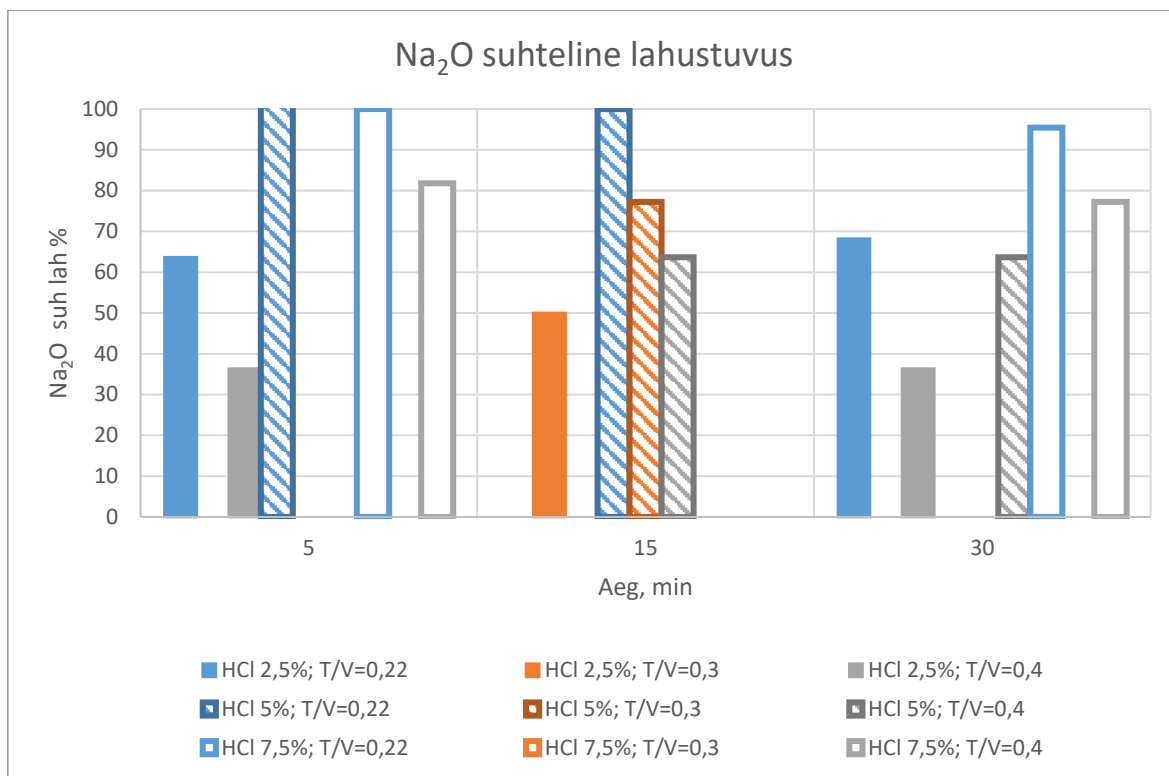


Joonis 2.3. MgO suhteline lahustuvus

Naatrium

Naatriumi ja kaaliumi allikaks on alumosilikaatsed lisandid, mis on suhteliselt hästi lahustuvad.

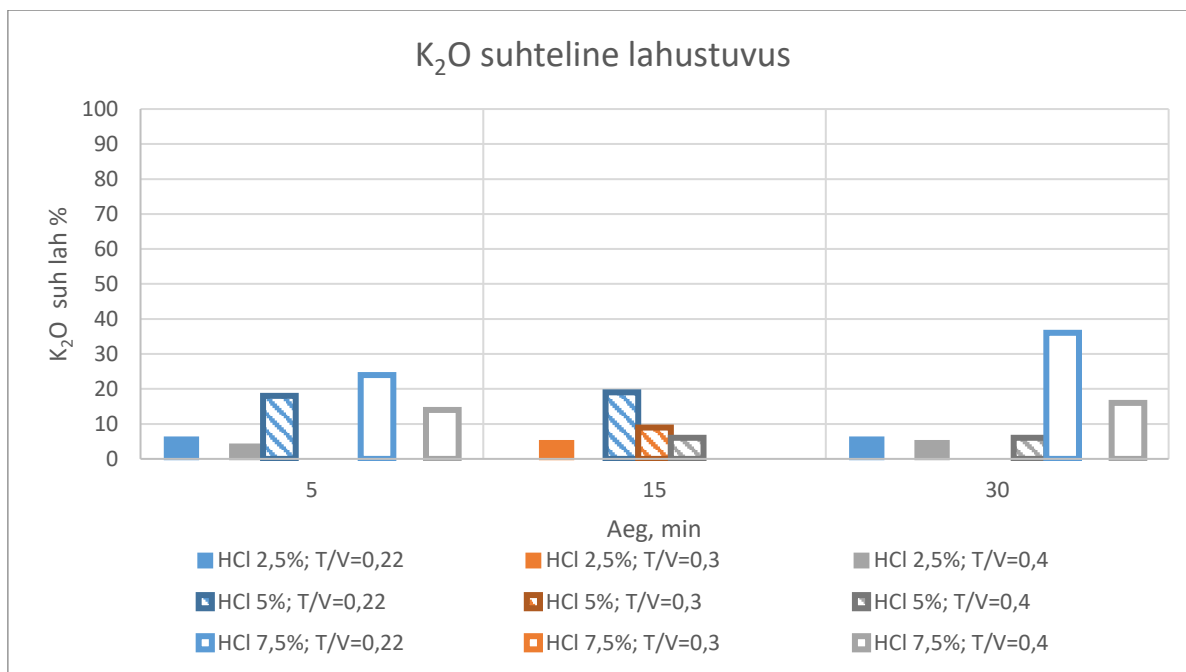
Aeg oluliselt ei mõjuta - muutub paar protsenti, kuid aja pikenedes naatriumi sisaldus lahuses väheneb. Happe kontsentratsiooni tõstmine suurendab lahustuvust. Tahke/vedelik suhte suurenemisel lahustuvus väheneb. Lahustuvus ligikaudu 100% saavutati lahustes, kus tahke/vedelik suhe oli 0,22 kasutatud soolhappe kontsentratsioonid 5% ja 7,5% ning reaktsioon kestis 5 minutit ja 15 min (7,5% ja 0,22). Üle 90% suhteline lahustuvus saavutati kasutades 7,5% HCl ja tahke/vedelik suhet 0,22. (Joonis 2.4)



Joonis 2.4. Na₂O suhteline lahustuvus

Kaalium

Aeg pigem mõjutab. Happe kontsentratsiooni tõstmisel lahustuvus suureneb ning tahke/vedelik suhte suurenemisel lahustuvus väheneb. Enim, ligikaudu 35%, lahustus 30 minuti möödudes kasutades 7,5% HCl ning tahke/vedelik suhet 0,22. 30 minutilisel reaktsioonil, tahke/vedelik suhtel 0,4 kasutades happeid kontsentratsiooniga 2,5% ja 5% on lahustuvus praktiliselt sama, kui 7,5% HCl-iga oluliselt tõusnud. (Joonis 2.5)



Joonis 2.5. K₂O suhteline lahustuvus

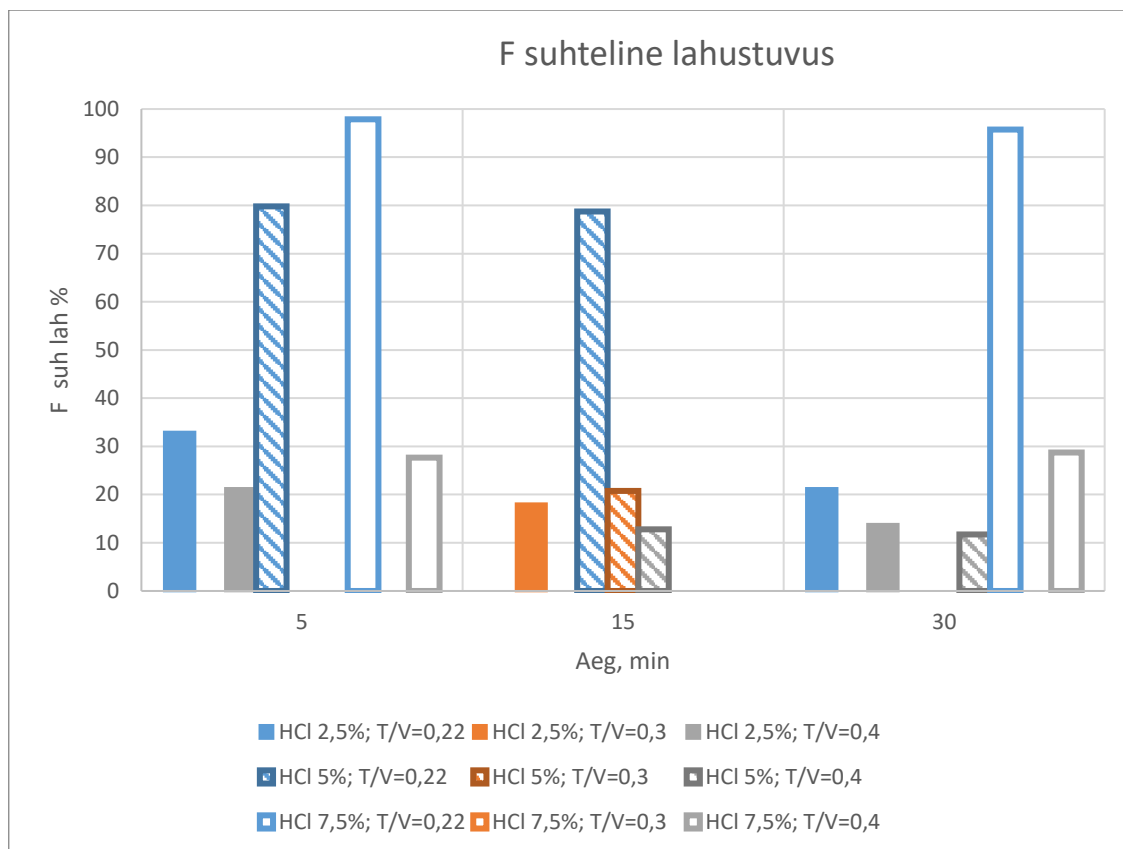
Fluor

Fluori lahustuvust ei mõjuta ainult frankoliidi lahustumine vaid ka uute mittelahustuvate fluor ühendite teke nagu CaF₂.

Aeg oluliselt ei mõjuta, aga pigem väheneb? (väga väike muutus - 2,5% ja 0,22 muutus rohkem pea 10%) Happe kontsentratsiooni tõstmisel lahustuvus suureneb ja tahke/vedelik suhte suurenemisel lahustuvus väheneb. Tahke/vedelik suhte suurenemisel 5% ja 7,5% soolhappes väheneb oluliselt, pea 100%-st ligikaudu 30%-ni.

Enim, üle 90%, lahustus 7,5% happes tahke/vedelik suhtel 0,22. Ligikaudu 80% lahustus tahke/vedelik suhtega 0,22 kasutades 5% soolhappe lahust. Ülejäänud proovides on lahustuvus alla 33%.

30 minutilisel reaktsioonil, tahke/vedelik suhtel 0,4 kasutades happeid kontsentratsiooniga 2,5% ja 5% on lahustuvus praktiliselt sama, kui 7,5% HCl-iga oluliselt tõusnud. (Joonis 2.6)

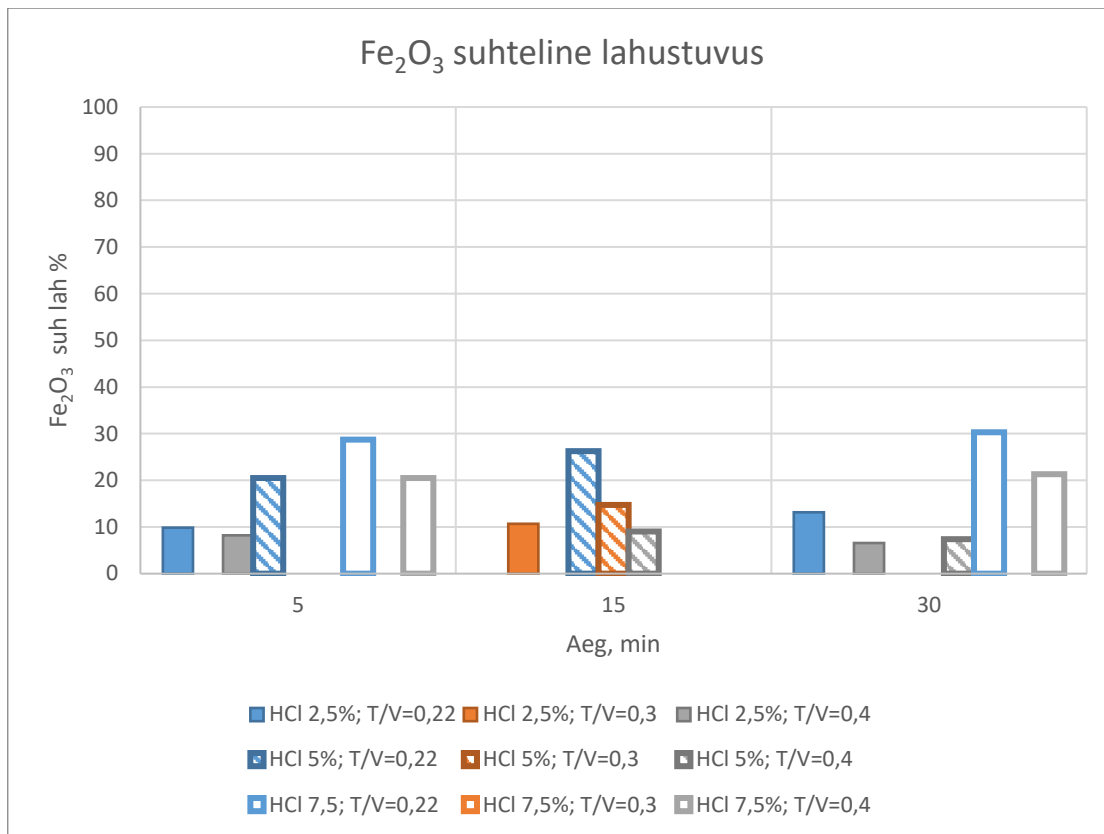


Joonis 2.6. Fluori suhteline lahustuvus

Raud

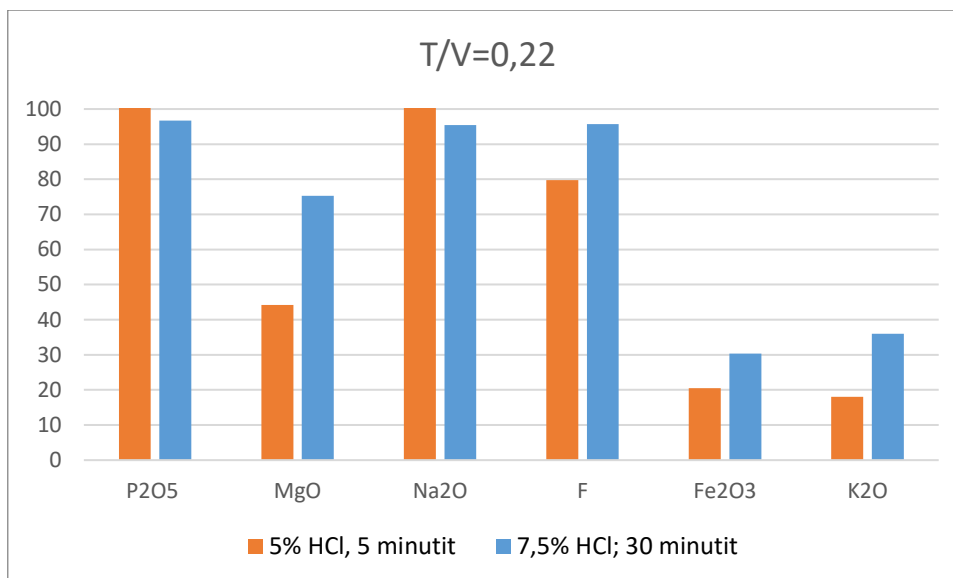
Raud sisaldub fosfaatses maagis nii soolhappes lahustuvates (butleriit, ankleriit, ..) kui ka lahustumatutes (püriit) mineraalides ja reaktsioonis vabanenud fosfaatiooniga võib tekkida happes lahustumatu raudfosfaat (FePO_4), mis kõik mõjutab lahustumise iseloomu.

Aeg ei mõjuta oluliselt, pigem natuke suureneb (va $T/V=0,4$ ja HCl 2,5%). Happe kontsentratsiooni tõstmisel lahustuvus suureneb ning tahke/vedelik suhte suurenemisel lahustuvus väheneb. Enim lahustus 7,5% happes, tahke/vedelik suhtel 0,22 – ligikaudu 30%. 30 minutilisel reaktsioonil tahke/vedelik suhtega 0,4 ning happe kontsentratsioonidel 2,5% ja 5% lahustuvus praktiliselt sama, kuid 7,5% soolhappes on lahustuvus oluliselt suurem. (Joonis 2.7)



Joonis 2.7. Fe_2O_3 suhteline lahustuvus

Enim P_2O_5 (ja ka Na_2O) lahustus katsel kus $T/V=0,22$, kasutati 5% HCl ja reaktsiooni pikkuseks 5 minutit. Seega fosfori saamiseks fosforiidist on need tingimused sobivaimad. Võrreldes sama tahke/vedelik suhtega 30 minutilist reaktsiooni, kus kasutati 7,5% hapet on näha, et fosfori suhteline lahustuvus on mõnevõrra väiksem, kuid siiski üle 95% ent proovis sisaldub rohkem teisi aineid (va Na_2O). Fosforhappe tootmisel tähendaks see, et saadud produkt sisaldab rohkem lisandeid. (Joonis 2.8)



Joonis 2.8. T/V=0,22; 5% HCl ja 5 min ning 7,5% HCl, 30 min võrdlus

2.3.2 Soolhappelise lagundamise tulemuste matemaatiline analüüs

2³ katseplaani (Tabel 2.4) alusel saadud andmeid (Tabel 2.6) analüüsiti kasutades lineaarregressiooni. Lineaarregressiooni analüüsist jäeti välja proovid, kus HCl oli stöhhiomeetrilises liias (reaktsioon nr 1.4, HCl/CaO moolsuhe > 2), kuna muidu ei olnud tulemused rahuldavad – ei olnud lineaarset seost. Seega jäid valimisse proovid, milles kasutati 2,5% hapet ja 7,5% hapet ning kaalutist 10 g ja 5% HCl proovid, mille kaalutised olid 7,5 ja 10g.

Vaadeldi kolme muutujaga süsteemi. Muutujatena prooviti LINEST funktsiooniga HCl kontsentratsiooni, reaktsiooni aega (happe ja maagi kokkupuutest kuni filtreerimise lõpuni), proovi massi, HCl/CaO suhet, tahke/vedelik suhet ja pH-d. Väärtused on toodud Tabel 2.5. Lineaarne seosed P₂O₅, CaO, MgO, Na₂O ja K₂O jaoks saadi kui muutujateks olid HCl kontsentratsioon, happe norm (HCl/CaO) ja pH. Nende kolme muutujaga avaldub lineaarregressiooni võrrand järgnevalt:

$$y = m_1x_1 + m_2x_2 + m_3x_3 + b \quad (2.1)$$

Kus

y – suhteline lahustuvus, %

m_1 – suhtelisele lahustuvusele vastav kordaja

x_1 – HCl kontsentratsioon, %

m_2 – HCl kontsentratsioonile vastav kordaja

x_2 – HCl/CaO,

m_3 – HCl/CaO-le vastav kordaja

x_3 – pH

b - konstant

Raua ja fluori korral paranesid tulemused kasutades kõikide katsete andmeid ning sobivaimateks muutujateks kujunesid HCl kontsentratsioon, HCl/CaO suhe ja reaktsiooni aeg. Siis on m_3 reaktsiooni ajale vastav kordaja ning x_3 reaktsiooni aeg (min).

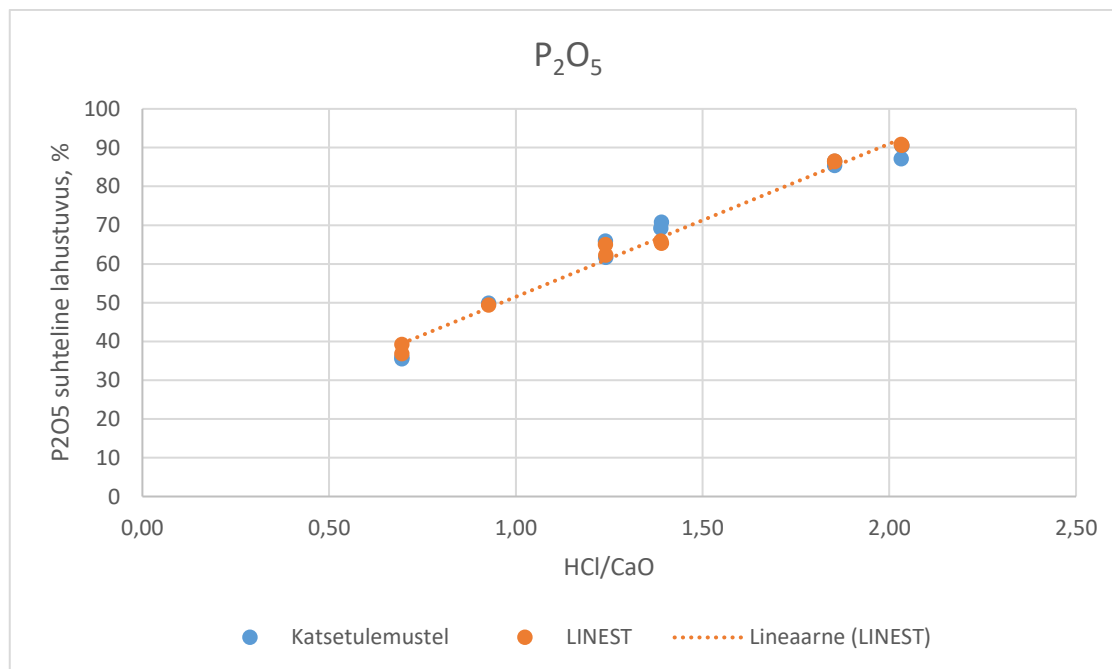
Koondtabel olulistest muutujatest on esitatud Tabel 2.7.

Fosfor

P_2O_5 suhtelise lahustuvuse muutust kirjeldab võrrand:

$$y_{P_2O_5} = -0,1698 * x_1 + 5,37661 * x_2 + 0,6306 * x_3 + (-0,33528) \quad (2.4)$$

Determinatsioonikordaja 0,98 ning oluline muutuja HCl/CaO. Joonis 2.9 **Tõrge! Ei leia viiteallikat.** on esitatud katsetulemuste P_2O_5 suhtelise lahustuvuse ja LINEST võrrandi punktide kokkulangevus graafiliselt.



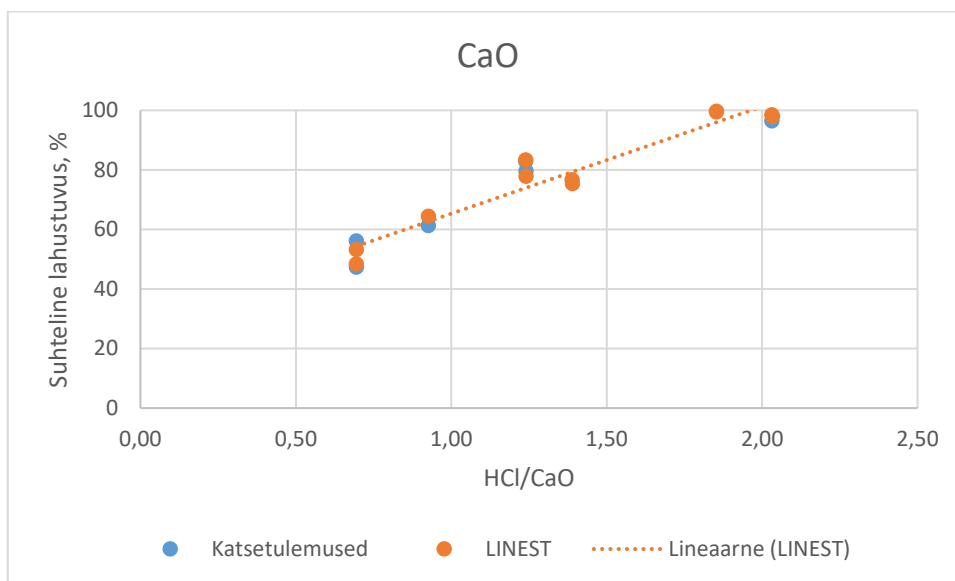
Joonis 2.9. Katsetulemuste ja LINEST võrrandi võrdlus (P_2O_5)

Kaltsium

CaO suhtelist lahustuvust kirjeldab võrrand:

$$y_{CaO} = -4,2415 * x_1 + 60,7812 * x_2 + 11,7055 * x_3 + (-1,49) \quad (2.5)$$

Determinatsioonikordaja 0,99 ja leitud oluline muutuja HCl/CaO. Joonis 2.10 on esitatud katsetulemuste CaO suhtelise lahustuvuse ja LINEST võrrandi punktide kokkulangevus graafiliselt.



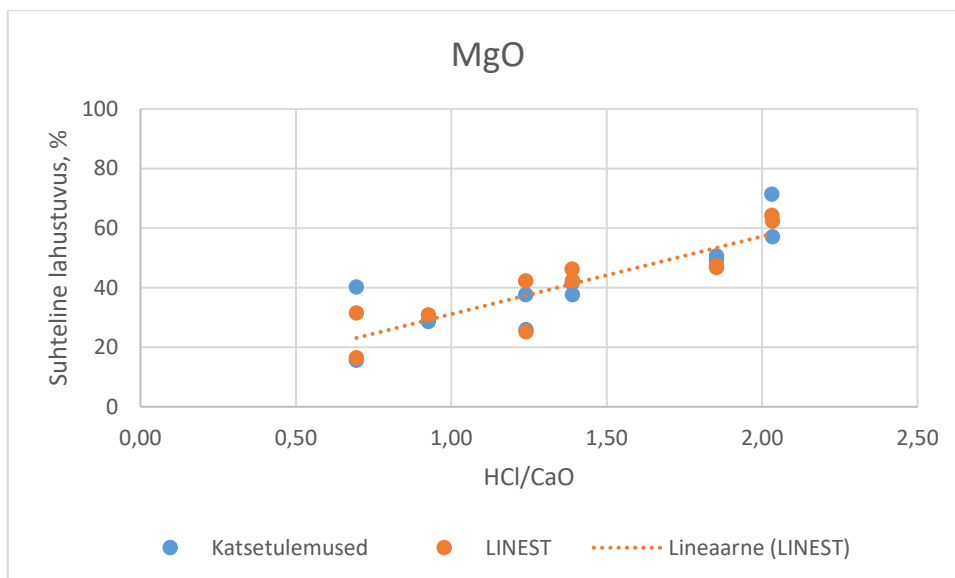
Joonis 2.10. Katsetulemuste ja LINEST võrrandi võrdlus (CaO)

Magneesium

MgO suhtelist lahustuvust kirjeldab võrrand:

$$y_{MgO} = 5,78902 * x_1 + 37,079 * x_2 + 36,1568 * x_3 + (-80,141) \quad (2.6)$$

Determinatsioonikordaja 0,90 ja leitud olulised muutujad on pH ja HCl kontsentratsioon. Joonis 2.11 on esitatud katsetulemuste MgO suhtelise lahustuvuse ja LINEST võrrandi punktide kokkulangevus graafiliselt.



Joonis 2.11. Katsetulemuste ja LINEST võrrandi võrdlus (MgO)

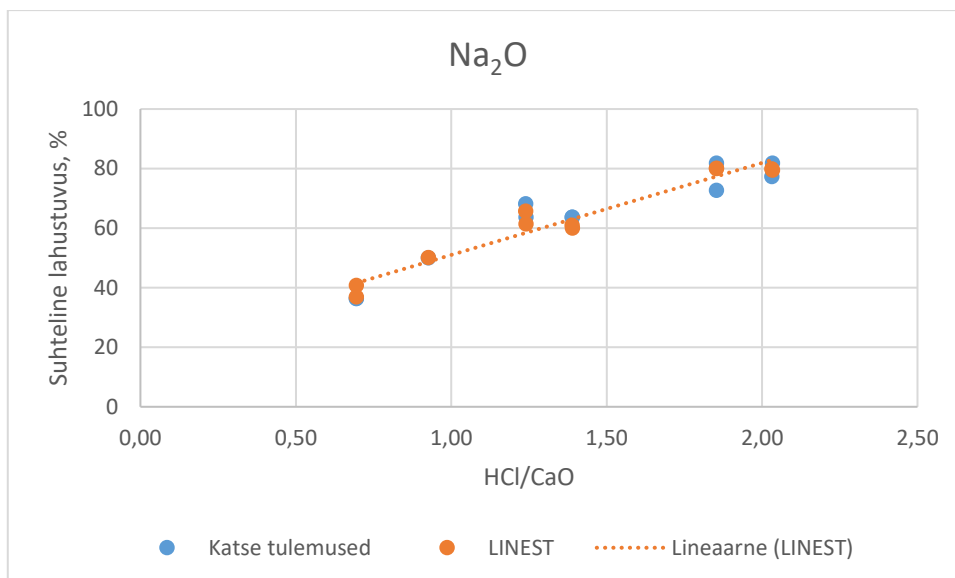
Kuna MgO lahustumine sõltub ajast on joonisel sama tahke/vedelik suhtega proovidel erinevad suhtelised lahustuvused. Näidatud LINEST võrrandis ega joonisel 15 ei kasutatud muutujana aega ning seetõttu on punktid graafikul hajusamalt ja trendijoonest eemal, kuid katseliste tulemuste ja LINEST-iga arvatud punktid paiknevad lähestikku.

Naatrium

Na₂O suhtelist lahustuvust kirjeldab võrrand:

$$y_{Na_2O} = -3,2334 * x_1 + 50,1992 * x_2 + 9,36208 * x_3 + (-4,4744) \quad (2.7)$$

Determinatsioonikordaja 0,95 ja leitud oluline muutuja HCl/CaO. Joonis 2.12 on esitatud katsetulemuste Na₂O suhtelise lahustuvuse ja LINEST võrrandi punktide kokkulangevus graafiliselt.



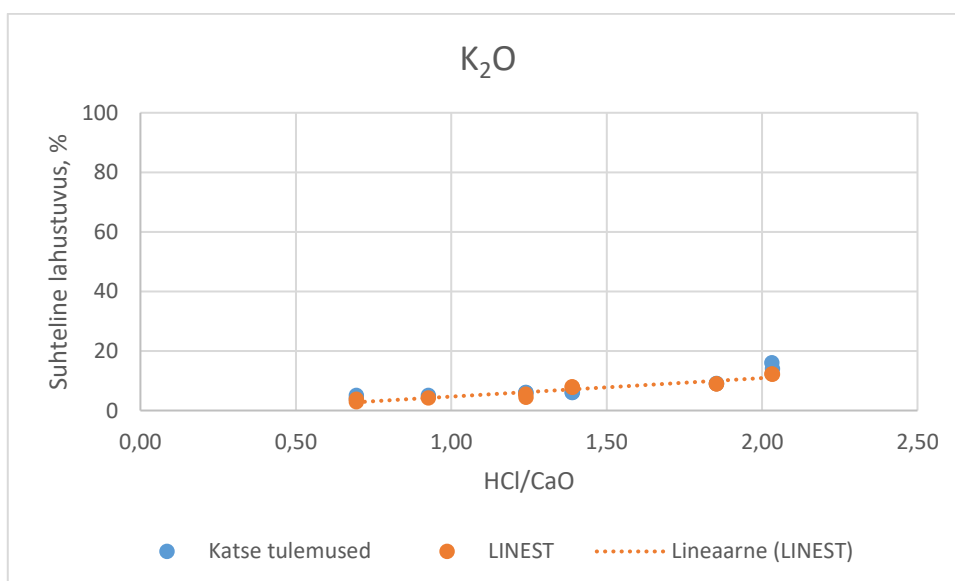
Joonis 2.12. Katsetulemuste ja LINEST võrrandi võrdlus (Na₂O)

Kaalium

K₂O suhtelist lahustuvust kirjeldab võrrand:

$$y_{K_2O} = 1,128619 * x_1 + 4,222297 * x_2 + 2,24846 * x_3 + (-6,4173) \quad (2.8)$$

Determinatsioonikordaja 0,83, leitud oluline muutuja HCl kontsentratsioon. Joonis 2.13 on esitatud katsetulemuste K₂O suhtelise lahustuvuse ja LINEST võrrandi punktide kokkulangevus graafiliselt.



Joonis 2.13. Katsetulemuste ja LINEST võrrandi võrdlus (K₂O)

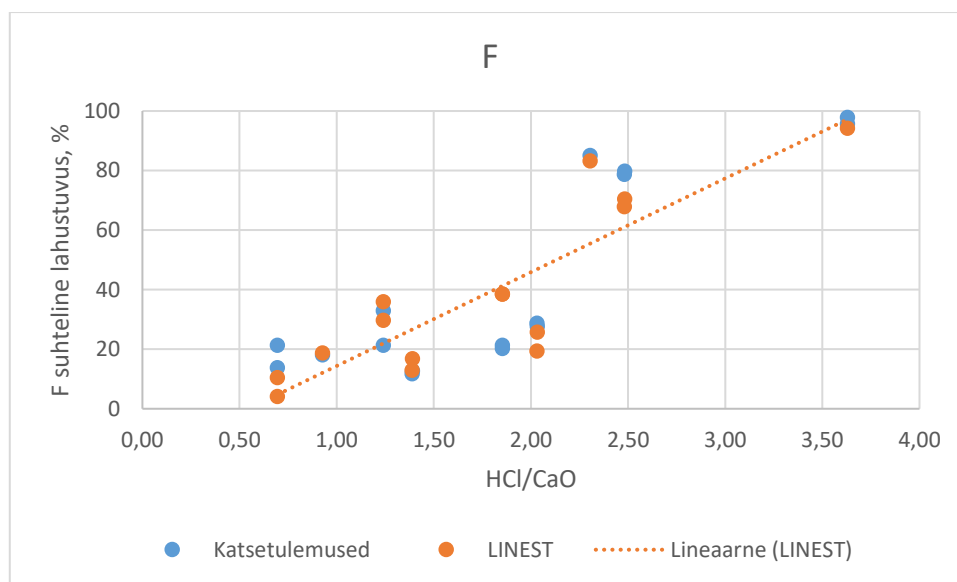
Fluor

Kasutades katseid, mille stöhhiomeetriline suhe $\leq 2,1$, saadi determinatsioonikordajaks 0,32 ja olulisi muutujaid ei tuvastatud.

Vaadeldes kõiki 16 katset on determinatsioonikordaja 0,92 ja oluline muutuja HCl/CaO. Sellisel juhul kirjeldab fluori suhtelist lahustuvust võrrand:

$$y_F = -9,453782 * x_1 + 46,77172 * x_2 + (-0,24978) * x_3 + 2,850812 \quad (2.9)$$

Joonis 2.14 on esitatud katsetulemuste fluori suhtelise lahustuvuse ja LINEST võrrandi punktide kokkulangevus graafiliselt.



Joonis 2.14. Katsetulemuste ja LINEST võrrandi võrdlus (F)

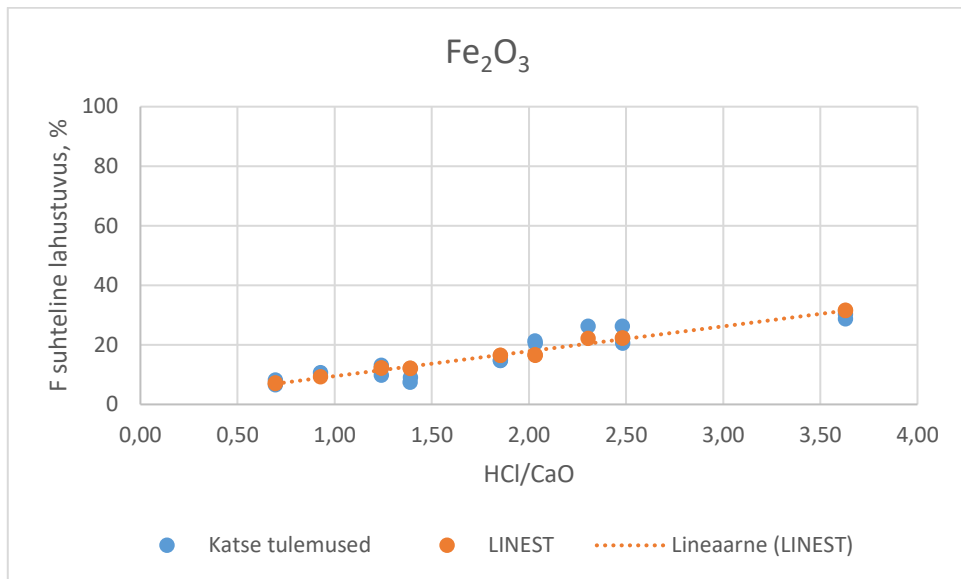
Raud

Kasutades katseid, mille stöhhiomeetriline suhe $\leq 2,1$, saadi determinatsioonikordajaks 0,73 ja olulisi muutujaid ei tuvastatud.

Vaadeldes kõiki 16 katset on determinatsioonikordaja 0,86 ja oluline muutuja HCl/CaO. Sellisel juhul kirjeldab Fe_2O_3 suhtelist lahustuvust:

$$y_{Fe_2O_3} = (-0,612944) * x_1 + 9,381425 * x_2 + 0,006624 * x_3 + 1,993424 \quad (2.10)$$

Joonis 2.15 on esitatud katsetulemuste Fe_2O_3 suhtelise lahustuvuse ja LINEST võrrandi punktide kokkulangevus graafiliselt.



Joonis 2.15. Katsetulemuste ja LINEST võrrandi võrdlus (Fe_2O_3)

Matemaatilise analüüsi kokkuvõte

Tabel 2.7 on toodud matemaatilisel analüüsil leitud soolhappelise lagundamise protsessi oluliselt mõjutavad tegurid. Fluori ja Fe_2O_3 puhul väljendus lineaarne sõltuvus paremini kasutades kõiki katseandmeid, ülejäänud ainetel kasutades vaid katseid, mille HCl/CaO suhe oli $< 2,1$.

Enim mõjutab fosforiidi soolhappelist lagundamist HCl/CaO suhe. MgO lahustuvust HCl/CaO $< 2,1$ korral mõjutasid oluliselt kõik muutujad (HCl konts%, HCl/CaO, pH) ning K_2O lahustuvust happe kontsentratsioon.

Tabel 2.7. Oluliste muutujate koondtabel

	Stöh. suhe 2,1-ni Muutujad: HCl konts%, HCl/CaO, pH		Kõik katseandmed Muutujad: HCl konts %, aeg, HCl/CaO	
	Determinatsiooni- kordaja	Olulised muutujad	Determinatsiooni- kordaja	Olulised muutujad
P_2O_5	0,98	HCl/CaO	0,75	HCl/CaO
CaO	0,99	HCl/CaO	0,75	HCl/CaO
MgO	0,90	pH, HCl konts %, HCl/CaO	0,83	HCl/CaO, aeg
Na_2O	0,95	HCl/CaO	0,80	HCl/CaO

	Stöh. suhe 2,1-ni Muutujad: HCl konts%, HCl/CaO, pH		Kõik katseandmed Muutujad: HCl konts %, aeg, HCl/CaO	
	Determinatsiooni- kordaja	Olulised muutujad	Determinatsiooni- kordaja	Olulised muutujad
F	0,32	-	0,92	HCl/CaO
Fe ₂ O ₃	0,73	-	0,86	HCl/CaO
K ₂ O *	0,98	HCl konts %	0,90	HCl/CaO

*K₂O – väärtused väga madalad

2.3.3 Haruldaste muldmetallide, strontsiumi ja baariumi lahustumine

Haruldaste muldmetallide sisaldus määrati lähtematerjalis ja kolmes soolhappelise lagundamisel saadud lahuses: 5; 7,5 ja 10% HCl, 7,5 g kaalutis ja 30 minutit. Mikroelementide sisaldused määrati ICP-MS TalTech Geoloogia instituudis.

Jahvatatud Rägavere fosforiidi maagis ja soolhappelisel lahustamisel saadud lahustes leidub enim strontsiumi (maagis 1477 ppm) ning haruldastest muldmetallidest tseesiumi (maagis 118,30 ppm). Haruldaste muldmetallide summaarne sisaldus on 401,32 ppm. (**Tõrge! Ei leia viiteallikat.**Tabel 2.8)

Tabel 2.8. Strontsiumi, baariumi ning haruldaste muldmetallide sisaldus maagis ja soolhappelise lagundamise vedelfaasis 7,5 g kaalutisega 30 minutilisel reaktsioonil

	Maak	5,0% HCl	7,5% HCl	10,0% HCl
	ppm	ppb	ppb	ppb
Sr	1477,00	21550	22480	23300
Ba	83,64	8507	11450	5202
Sc	6,90	8,458	23,34	62,23
Y	87,25	112,7	2396	13790
La	59,01	225,7	5403	14920
Ce	118,30	392	10260	7433
Pr	13,36	44,63	1127	3546
Nd	57,21	200,1	4849	15870
Sm	12,48	38,89	830,7	3238
Eu	2,96	10,2	201	794,3
Gd	14,18	46,14	975,9	3605

Tabeli 2.8 järg

	Maak	5,0% HCl	7,5% HCl	10,0% HCl
	ppm	ppb	ppb	ppb
Tb	2,19	5,972	133,8	549,2
Dy	12,70	31,07	725,4	3161
Ho	2,51	5,864	142,9	617,9
Er	6,67	13,74	355	1634
Tm	0,80	1,311	34,39	184,2
Yb	4,21	6,102	156,3	961,6
Lu	0,59	0,804	20,33	122,8
HMM-e kokku	401,32	1143,68	27634,06	70489,23

Baarium ja tseesium käituvad erinevalt teistest elementidest. Lahustuvad enim 5% happes (vastavalt 45 ja 28,5%) kui teiste elementide lahustuvus suureneb happe kontsentratsiooni tõusuga.

Skandiumi ja strontsiumi lahustuvus on väike kõikides hapetes, vastavalt 0,41-3,01% ja 4,86-5,26%. Strontsiumi lahustuvus praktiliselt muutumatu.

2.3.4 Osakeste suuruse mõju lahustumisele soolhappes

Osakeste suuruse mõju hindamiseks erinevate elementide lahustumisele soolhappelise lagundamise käigus viidi läbi lagundamiskatsed nelja fraktsiooniga 30 minuti jooksul, 5 ja 7,5%-liste hapetega. Happe normid (T/V) ja saadud tulemused on toodud Tabel 2.9.

Jahvatatud Rägavere fosforiidi maagi proovidele teostati sõelanalüüs, mille tulemusel saadi neli suurusjaotuse fraktsiooni: 1-0,63 mm (17,04%); -0,63+0,4 mm (28,62%); -0,4+0,1 mm (44,98%) ja -0,1 mm (9,36%). Fraktsioonide keemiline koostis on esitatud Tabel 2.1. Lahustumatu jääk on väikseim -0,1 mm fraktsioonis, kus on ka suurim P, Ca, Mg, Fe, K ja Na sisaldus. Samade näitajate poolest on järgmine fraktsioon -1+0,63 mm.

Tabel 2.9. Rägavere maagi erinevate fraktsioonide lahustumine soolhappes (7,5 g kaalutis, 30 minutit)

	T/V	P ₂ O ₅ suh %	CaO suh %	MgO suh %	Fe ₂ O ₃ suh %	K ₂ O suh %	F suh %
7,5% HCl							
-0.1 mm	0,22	93,29	89,73	93,59	30,17	20,99	70,47
-0.4+0.1 mm	0,43	93,31	80,77	93,74	24,97	30,12	73,85
-0.63+0.4 mm	0,38	84,07	76,47	67,23	24,97	33,23	74,32
-1+0.63 mm	0,26	105,73	95,34	95,29	30,13	19,94	21,37
5% HCl							
-0.1 mm	0,09	96,80	105,91	95,24	32,64	19,49	97,99
-0.4+0.1 mm	0,18	94,73	93,83	90,13	23,58	24,80	101,54
-0.63+0.4 mm	0,16	86,56	88,54	76,20	24,97	27,00	94,59
-1+0.63 mm	0,11	108,06	113,44	97,12	34,60	43,20	117,95

Saadud tulemustest selgus, et analüüsitud elementide lahustuvus oluliselt ei sõltu tükisuurusest uuritud vahemikus. Ligikaudu 10-15 suh% on P, Ca ja Mg (frankoliidi) lahustuvus väiksem fraktsioonile -0,63+0,4 mm. Fe₂O₃ lahustuvus on ligikaudu 17 suh% suurem kõige suurematele ja väiksematele osakestele. Kuna lahustuvused sõltuvad mineraloogilisest koostisest, mida fraktsioonidele ei määratud, on erinevuste seletamine keeruline.

KOKKUVÕTE

Lõputöö põhieesmärkideks oli koostada kirjandusülevaade fosfaatse toorme soolhappelisest lagundamisest, koostada katseplaan Eesti fosfaatmaagi soolhappelise lagundamise uurimiseks ja määrata lagunemise tingimused ning selgitada olulised faktorid, mis mõjutavad soolhappelist lagunemist.

Uuriti Eesti fosforiidi, täpsemalt Rägavere leiukoha maagi, lagunemist soolhappes tulenevalt vajadusest võtta kasutusele jäätmevabad tehnoloogiad fosforvæetiste tootmiseks koos kõigi toormes leiduvate kasulike elementide eraldamisega. Koostati ülevaade fosfaatse tooraine happeliste lagundamiste uuringutest. On kindlaks tehtud, et kaltsiumi ja fosfori lahustumist HCl, HNO₃, HClO₄-s kontrollib keemiline apatiidi lagunemise reaktsioon, kuid H₂SO₄ ja H₃PO₄-s kaltsiumi lahustumise mehhanism on kontrollitud ionide difusiooniga. Elementide leostuskäitumine sõltub oluliselt fluorapatiidi ja kontsentradi mineraloogilisest ja keemilisest koostisest ning kasutatud hapest.

Katsetes uuriti soolhappe kontsentratsiooni, aja ja tahke/vedela faasi suhte mõju fosfori, kaltsiumi, magneesiumi, naatriumi, kaaliumi, fluori ja raua lahustumisele toatemperatuuril. Fosfaatmaagi lagundamiskatsed soolhappes viidi läbi katseplaani 2³ järgi.

Matemaatiline regressioonanalüüs näitas, et kõige olulisem muutuja selles protsessis on HCl/CaO suhe (happe norm). Vähem oluline muutuja on happe kontsentratsioon.

Fosfori ja kaltsiumi lahustumine on kiire protsess. Juba 5 minutiga kasvab P₂O₅ ja CaO suhteline lahustuvus kuni 98suh% HCl/CaO moolsuhte > 2 korral, HCl kontsentratsioonil 5%. Teiste analüüsitud elementide lahustuvus on aeglasem. K, Na, Mg, Fe ja F lahustuvus kasvab ajaga, kuid erineva kiirusega ulatudes Mg 75%, K 36%, Fe 30%.

Tahke/vedelik suhte suurenedes lahustuvus väheneb sõltudes HCl/CaO moolsuhtest. Materjali osakeste suurus vahemikus -0,1 - 1 mm ei mõjuta oluliselt makroelementide (P, Ca, Mg, Fe, K) suhtelist lahustuvus.

Haruldaste muldmetallide lahustuvus kasvab soolhappe kontsentratsiooni suurenemisel 5-lt 10%-ni antud katsetingimustel (segamisaeg 30 minutit, T/V suhe 0,3) 1-2 suh%-lt 15 (Y) kuni 27 (Nd) suh%-ni.

Maagi lahustumine on kompleksne protsess ning sõltub mineraloogilisest koostisest.

Antud katsetulemustest lähtuvalt on optimaalseimad tingimused 5 minutit, 5% HCl ja T/V suhe 0,22 kuna siis lahustub enim fosforit ning vähem lisandeid, mis läbi on saadav produkt puhtam ja teoreetiliselt võimalik eraldada materjalist rohkem haruldasi muldmetalle.

Saadud andmete alusel on võimalik planeerida edasisi uuringuid HMM eraldamiseks ja fosforväärtiste saamiseks.

SUMMARY

The main objectives of the work were to compose a literature review on the hydrochloric acid decomposition of raw phosphate materials, to prepare a test plan for the study of the hydrochloric acid decomposition of Estonian phosphate ore and to determine the decomposition conditions and the important factors influencing hydrochloric acid decomposition.

The decomposition of Estonian phosphorite, in particular the ore of the Rägavere deposit, in hydrochloric acid was studied due to the need to introduce waste-free technologies for the production of phosphorus fertilizers together with the separation of all useful elements in the raw materials. An overview of acid degradation studies of phosphate raw materials was compiled. It has been determined that calcium and phosphorus dissolution in HCl, HNO₃, HClO₄ is controlled by the chemical decomposition reaction of apatite, but the mechanism of calcium dissolution in H₂SO₄ and H₃PO₄ is controlled by ion diffusion. The leaching behavior of the elements depends significantly on the mineralogical and chemical composition of the fluorapatite and concentrate and also from the acid used.

During the experiments the effect of hydrochloric acid concentration, time and solid/liquid phase ratio on the dissolution of phosphorus, calcium, magnesium, sodium, potassium, fluorine and iron at room temperature were studied. Phosphate ore decomposition experiments in hydrochloric acid were performed according to test plan 2³.

Mathematical regression analysis showed that the most important variable in this process is the HCl/CaO ratio (acid norm). A less important variable is the acid concentration.

The dissolution of phosphorus and calcium is a rapid process. In 5 minutes, the relative solubility of P₂O₅ and CaO increases to 98% of HCl/CaO at a molar ratio > 2, HCl concentration of 5%. The solubility of the other elements analyzed is slower. The solubilities of K, Na, Mg, Fe and F increase over time, but at different rates reaching Mg 75%, K 36%, Fe 30%.

Increasing the solid/liquid ratio decreases the solubility depending on the HCl/CaO molar ratio. The particle size of the material in the range of 0,1 - 1 mm does not significantly affect the relative solubility of the macroelements (P, Ca, Mg, Fe, K).

The solubility of rare earth metals increases with increasing hydrochloric acid concentration from 5 to 10% under the given experimental conditions (mixing time 30 minutes, T/V ratio 0,3) from 1-2 wt% 15 (Y) to 27 (Nd) wt%.

Phosphate rock dissolution is complex process and depends on mineral composition.

Based on these test results, the most optimal conditions are 5 minutes, 5% HCl and T/V ratio 0,22, because then the most phosphorus is dissolved with less impurities, which makes the product cleaner and theoretically more rare earth metals can be separated from the material.

Using the obtained data, it is possible to plan further research for the separation of HMM and the production of phosphorus fertilizers.

3. Kasutatud kirjanduse loetelu

- [1] G. Steiner ja B. Geissler, „Sustainable Mineral Resource Management—Insights,” *Sustainability*, kd. 10, nr 2732, 2018.
- [2] M. Schorr, B. Valdez, R. Zlatev ja M. Stoytcheva, „Phosphate ore processing for phosphoric acid production: classical and novel technology,” *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, kd. 119, nr 3, pp. 125-129, 2010.
- [3] L. Hermann, F. Kraus ja R. Hermann, „Phosphorus Processing—Potentials for Higher Efficiency,” *Sustainability*, kd. 10, nr 5, 2018.
- [4] L. Palierne, „Details a number of new and sustainable processes that make use of low grade phosphate rock,” *World Fertilizer Magazine*, pp. 31-36, veebruar 2017.
- [5] K. Stone, A. Bandara, G. Senanayake ja S. Jayasekera, „Processing of rare earth phosphate concentrates: A comparative study of,” *Hydrometallurgy*, kd. 163, pp. 137-147, August 2016.
- [6] M. Amine, F. Asafar, L. Bilali ja M. Nadifiyine, „Hydrochloric Acid Leaching Study of Rare Earth Elements from,” *Journal of Chemistry*, kd. 2019, pp. 1-10, 2019.
- [7] L. Viisimaa, M. Veidma ja H. Hödrejärvi, „Trace elements in phosphate rock and fertilizers,” *Analytical Sciences*, kd. 7, pp. 1161-1163, 1991.
- [8] Euroopa Komisjon, „Report on critical raw materials for the EU. Report of the Ad hoc Working Group on defining critical raw materials,” mai 2014. [Võrgumaterjal]. [Kasutatud 20 03 2020].
- [9] „TOIT JA FOSFOR,” [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.eestifosforiit.ee/toit-ja-fosfor/fosfor-kui-taime-toitaine>. [Kasutatud 12 05 2020].
- [10] T. L. Roberts, „Phosphorus: Past History and Contributions to the Global Food Supply,” *Better Crops with plant food*, kd. 103, nr 1, p. 6, 2019.
- [11] Riigi Teataja, „Üldgeoloogilise uurimistöö ning maavara geoloogilise uuringu kord ja nõuded ning nõuded fosforiidi, metallitoorme, põlevkivi, aluskorra ehituskivi, järvelubja, järvemuda, meremuda, kruusa, liiva, lubjakivi, dolokivi, savi ja turba omaduste kohta maavarana”.
- [12] S. Kawatra ja J. Komar Carlson, „Beneficiation of Phosphate Ore - 2.1.1 Apatite. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME) (lk 9-16),” Englewood, 2014.
- [13] M. Garside, „Phosphate rock reserves worldwide in 2019, by country,” 2020. [Võrgumaterjal]. Available: <https://www.statista.com/statistics/681747/phosphate-rock-reserves-by-country/>. [Kasutatud 11 05 2020].
- [14] British Geological Survey, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Deloitte Sustainability, Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs (European Commission), TNO, „Study on the review of the list of Critical Raw Materials - Critical Raw Materials Factsheets,” Euroopa Komisjon, 2017.
- [15] Guichon Valves, „Phosphoric acid – Manufacturing process for Phosphoric acid,” Guichon Valves, [Võrgumaterjal]. Available: <https://guichon-valves.com/faqs/phosphoric-acid-manufacturing-process-for-phosphoric-acid/>. [Kasutatud 01 04 2020].
- [16] S. Decrée, P. M. Ihlen, H. Schiellerup, A. Hallberg, A. Demetriades, M. Raha ja A. Soesoo, „Potential of phosphate deposits in Europe,” *SGA News*, nr 41, pp. 1; 14-20, August 2017.

- [17] O. F. Schoumans, F. Bouraoui, C. Kabbe, O. Oenema ja K. C. v. Dijk, „Phosphorus management in Europe in a changing world,” *AMIBO*, kd. 44, pp. 180-192, 2015.
- [18] European Sustainable Phosphorus Platform, „ESPP – DPP – NNP phosphorus recovery technology catalogue,” 2020. [Võrgumaterjal]. Available: https://phosphorusplatform.eu/images/download/ESPP-NNP-DPP_P-recovery_tech_catalogue_v_25_2_2020.pdf. [Kasutatud 05 04 2020].
- [19] E. Reinsalu, Enno Reinsalu - Maapõueinseneri õpik, Tallinna Tehnikaülikool, 2011.
- [20] A. T. A. (. Raukas, „Geology and Mineral Resource of Estonia,” Estonian Academy Publishers, Tallinn, 1997.
- [21] K. Mikkelsaar, „Eesti fosforiidide jälgelementide geokeemilistest iseärasustest - lühikokkuvõte,” Tallinna Tehnikaülikooli Geoloogia Instituut, Tallinn, 2015.
- [22] Maa-Amet, „Maardlate rakendus,” [Võrgumaterjal]. Available: https://xgis.maaamet.ee/maps/XGis?app_id=UU213H&user_id=at&LANG=1&WDTH=1300&HEIGHT=722&zlevel=0,552500,6505000. [Kasutatud 01 05 2020].
- [23] A. J. G. Notholt, R. P. Sheldon ja D. F. Davidson, Toim-d, Phosphate deposits of the world: Volume 2, Phosphate Rock Resources, Cambridge University Press, 2005.
- [24] G. N. Baturin ja A. V. Ilyin, „Comparative Geochemistry of Shell Phosphorites and Dictyonema Shales of the Baltic,” *Geochemistry International*, kd. 51, nr 1, pp. 23-32, 2013.
- [25] N. Manivasakam, Industrial Effluents - Origin, Characteristics, Effects, Analysis & Treatment - 13.3.4.1 Phosphoric Acid Production, Chemical Publishing Company Inc., 2016, p. 154.
- [26] S. Wu, L. Wang, L. Zhao ja P. Zhang, „Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes – A critical review,” *Chemical Engineering Journal*, kd. 335, pp. 774-800, 2018.
- [27] P. Zhang, J. Miller, G. Akdogan, E. Wingate ja N. Snyders, Beneficiation of Phosphates - Sustainability, Critical Materials, Smart Processes - 11.3 Impacts of Impurities on Granular Fertilizers. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), Society for Mining, Metallurgy & Exploration (SME), 2019, pp. 91-92.
- [28] S. Kawatra ja J. Komar Carlson, Beneficiation of Phosphate Ore - 1.2 Phosphate Rock Production Statistics and Reserves, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), 2014.
- [29] A. S. Hamadi, S. T. Remedhan ja H. A. Al, „Phosphate Rock Treatment with Hydrochloric Acid for Increasing P₂O₅ Content,” *Engineering and Technology Journal*, kd. 30, nr 1, pp. 67-76, 2012.
- [30] F. Pereira ja E. Bilal, „Phosphoric acid extraction and rare earth recovery from apatites of the Brazilian phosphatic ores,” *Romanian Journal of Mineral Deposits*, kd. 85, nr 2, pp. 49-52, 2012.
- [31] I. Z. Zafar, T. M. Ansari, M. Ashraf ja M. A. Abid, „Effect of Hydrochloric Acid on Leaching Behavior of Calcareous Phosphorites,” *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, kd. 25, nr 2, pp. 47-57, 2006.
- [32] H. Shlewit, „Treatment of phosphate rocks with hydrochloric acid,” *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, kd. 287, p. 49-54, 2011.
- [33] H. Aly, M. Ali ja M. Taha, „Dissolution Kinetics of Western Deseret Phosphate Rocks, Abu Tartur with Hydrochloric Acid,” *Arab Journal of Nuclear Science and Applications*, kd. 46, nr 5, pp. 1-16, 2013.
- [34] H. I. M. Abdel-Hakim T. Kandila, M. H. Taha ja M. F. Kamel, „Production of pure phosphoric acid from El-Sebaeya low-grade phosphate ore,” *Separation Science and Technology*, kd. 52, nr 4, pp. 679-690, 2017.

- [35] D. Nie, A. Xue, M. Zhu, Y. Zhang ja J. Cao, „Separation and recovery of associated rare earths from the Zhijin,” *Journal of Rare Earths*, kd. 37, nr 4, pp. 443-450, Aprill 2019.
- [36] A. Bandara ja G. Senanayake, „Leachability of rare-earth, calcium and minor metal ions from natural Fluorapatite in perchloric, hydrochloric, nitric and phosphoric acid solutions: Effect of proton activity and anion participation,” *Hydrometallurgy*, kd. 153, pp. 179-189, 2015.
- [37] R. Kim, H. Cho, K. Han, K. Kim ja M. Mun, „Optimization of Acid Leaching of Rare-Earth Elements from Mongolian Apatite-Based Ore,” *Minerals*, kd. 6, nr 3, p. Artikel nr 63, 2016.
- [38] A. Bandara ja G. Senanayake, „Dissolution of calcium, phosphate, fluoride and rare earth elements (REEs) from a disc of natural fluorapatite mineral (FAP) in perchloric, hydrochloric, nitric, sulphuric and phosphoric acid solutions: A kinetic model and comparative batch leaching of...,” *Hydrometallurgy*, kd. 184, pp. 218-236, Märts 2019.
- [39] Southern Cooperative Series Bulletin, „Methods of Phosphorus Analysis for Soils, Sediments, Residuals, and Waters,” kd. 408, nr 0172-8083, 3 2000.
- [40] W. Horwitz, Official methods of analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 10 toim., 1965.

LISAD

Lisa 1.
Kirjandusülevaates kasutatud allikate lähtematerjalide keemilised koostised

Maak	Pakistani põhjaosa, Abottabadi ringkond	Süüria, 9 erinevat kohta*	Akashat, Iraak	Angico dos Dias, Brasiilia	Abu-Tartur, Egiptus	El-Sebaeya, Egiptus	Zhijin Xinhua, Hiina	Yousoufia (Maroko)	Harts Range, Austraalia, FAP	Kontsentrat, FAP	Mongoolia	'Cerro de Mercado', Mehhiko, FAP
P2O5	22,7	29,6	17	16,3 (või 15,4)	30,1	19,3	22,02	28	P 12,6	P 7,95	18,3	P 13,4
SiO2	2,6	8,9		25,06	2,3	32,8	10,86	3,25	Si 0,09	Si 9,05	9,65	Si 0,22
Fe2O3	1,5	0,2	0,1		3,8	2,5	2,61	0,34	Fe 0,22	Fe 2,64	22,91	Fe 0,21
Al2O3	2,7	0,3		9,06	0,46		2,96	1,47	Al < 0,01	Al 2,23	0,87	-
MgO		0,34	1,4		0,9		6,65	1,2	Mg 0,01	Mg 0,49	0,53	Mg 0,01
CaO		46,3	18,8		44,4	35,3	43,55	45,05	Ca 33,8	Ca 24,8	32,75	Ca 34,9
F		2,6			2,8	2,8	2,63		F 2,10	F 1,70		F 2,0
Na2O			0,8		0,28				Na 0,19	Na 0,13	0,45	Na 0,25
K2O			0,084		0,04				K 0,09	K 0,58	0,25	K 0,13
SO3					1,5				S < 0,01	S 0,10	1,8	S 0,09
KO2								0,52				
MnO						0,19		< 0,01	Mn -		0,29	
TiO2								0,03			0,62	
BPL								61,18				
Happes lahustumatu osa (AIR)	2,5											
Kuumutuskadu (CO2)	25,3				5,1							
Sr		1458,02 (1 proovis)							Sr 0,32		Sr 0,53	Sr 0,05
Th				< 15 ppm					0,01%	0,48%		Th -
U		101,65		< 15 ppm					< 0,01%	0,03%		U -
TREEs				0,44%			0,07%	228,408 ppm	0,55%	4,91%		1,24%
Ba		268,56 ppm (1 proovis)										
V		114,67 ppm										
Cr		114,34 ppm (1 proovis)										
Cu		8,54 ppm (1 proovis)									Cu 0,04%	
Zn		244,31 ppm					149 mg/kg				Zn 0,05%	
Cd		8,86 ppm (5 proovi keskm)					2,4 mg/kg					
La		51,53 ppm							0,11%		La2O3 3,01%	
Ce		53,81 ppm					13 ppm		0,24%		CeO2 5,80%	
Nb2O5				0,03%								
Pb						12,2 mg/k	0,02%					
As						4,0 mg/kg			< 0,01%			
Sr		1458,02 ppm							0,32%	Sr 0,28%		
Nd		36,48 ppm						17,52 ppm	0,10%		Nd2O3 1,48%	
Pr								3,626 ppm	0,03%		Pr6O11 0,42%	
Y								143 ppm	0,02%		Y2O3 0,28%	
Th									0,01%		ThO2 0,06%	
La		51,53 ppm						24,06 ppm				
Sm		17,53 ppm						3,681 ppm	0,02%			
Gd		3,19 ppm (2 proovis)						5,143 ppm	0,02%			
Dy								+ veel	0,01%			
Se									< 0,01%			