

ISSN 0201-8128

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA
TOIMETISED

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

PROCEEDINGS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR

**KEEMIA
ХИМИЯ**
CHEMISTRY

36 | 1

1987



УДК 631.893.1'2'3 : 661.632.12

С. ААСАМЯЭ, М. ВЕЙДЕРМА

ПОЛУЧЕНИЕ РАЗНЫХ МАРКОВ НИТРОФОСКИ ИЗ РАКВЕРЕСКОГО ФОСФОРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МАГНИЯ

Раквереский фосфоритоносный район в Эстонской ССР является перспективным источником фосфатного сырья для производства минеральных удобрений. Судя по опытным образцам, состав раквереских фосфоритов различается содержанием примесей. Например, около 1/3 запасов фосфоритов участка Кабала, намеченного к первоочередному освоению, характеризуется повышенным содержанием магния. Полученный из этой руды фосфоритный концентрат относится в основном к ферроидно-магнезиальному типу [1], мало пригодному для получения аммофоса и двойного суперфосфата. Однако такое сырье возможно использовать в процессах азотнокислотной переработки [2]. В условиях Эстонской ССР особый интерес представляет азотносерноокислотно-сульфатный способ получения нитрофоски, предусмотренный для переработки фосфатного сырья на заводе минеральных удобрений ПО «Сланцехим». С применением апатита этот способ уже проверен на опытно-промышленной установке [3], а с ракверескими фосфоритными концентратами проведены лишь первые лабораторные эксперименты [4, 5]. При переработке ферроидно-магнезиального фосфорита в заданных условиях было достигнуто извлечение P_2O_5 на 90%, а в готовой нитрофоске отношение $P_2O_5 : N$ составило 0,8 [5].

В настоящей работе более подробно изучали переработку ферроидно-магнезиального фосфорита в нитрофоску в целях достижения более высокой степени извлечения P_2O_5 , а также получения продукта разных марок (в частности, с отношением $P_2O_5 : N = 1 : 1$). Фосфоритный концентрат, полученный анионной флотацией из руды участка Кабала, содержал 26,1% P_2O_5 и 3,7% MgO . Модули примесей этого сырья были следующие, %: $\frac{MgO}{P_2O_5} = 14,0$; $\frac{\text{пиритная } Fe_2O_3}{P_2O_5} = 0,4$; $\frac{\text{непиритная } Fe_2O_3}{P_2O_5} = 5,2$, а содержание ситовой фракции $+180$ мкм равнялось 36,7%. Разложение фосфорита проводили смесью чистых реагентов $HNO_3 + H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$ в течение 1 ч при температуре 75°C. Соотношение масс жидкой и твердой фаз в пульпе составляло в среднем 2,8 : 1. Для подавления выделения оксидов азота в реактор добавляли карбамид из расчета 10 г на 1000 г фосфорита [4]. В целях определения потерь HNO_3 выделяющиеся газы абсорбировали раствором перекиси водорода. Реакционную пульпу отфильтровывали, осадок (фосфогипс) промывали водой. Основной фильтрат перерабатывали в нитрофоску путем аммонизации, упаривания, добавления KCl и сушки. Количество хлористого калия соответствовало отношению в продукте $P_2O_5 : K_2O = 1 : 1$.

Фосфатное сырье, промежуточные продукты и готовую нитрофоску анализировали методами, изложенными в [6-9].

Предварительные опыты показали, что при использовании стехиометрической нормы кислоты, несмотря на варьирование отношения $HNO_3 : H_2SO_4$, увеличение продолжительности перемешивания и применение

ретура жидкой фазы, степень извлечения P_2O_5 не превышала 87—90%. Магний извлекался в жидкую фазу на 80—98%, а железо — на 50—55% при одночасовом разложении фосфорита и всего на 5% при продолжительности перемешивания 4 ч. По-видимому, железо, вначале перешедшее в раствор, постепенно выпадает в осадок в виде железо-аммонийфосфатов [10]. Было также установлено, что основной фильтрат можно аммонизировать до pH 6 без существенной ретроградации усвояемой P_2O_5 . При этом обеспечивается осаждение магния в виде магний-аммонийфосфата [11], что способствует снижению гигроскопичности готового удобрения.

В основной серии опытов с целью увеличения степени извлечения P_2O_5 норму H^+ -иона кислот повышали до 110% от стехиометрической, а норму сульфат-иона поддерживали равной 100%. Для получения нитрофоски разных марок норму HNO_3 варьировали в пределах 30—110%, а норму H_2SO_4 и $(NH_4)_2SO_4$ — в пределах 80—0 и 20—100% соответственно. Остальные условия экспериментов не отличались от описанных. Основной фильтрат аммонизировали до pH 6 и перерабатывали в нитрофоску.

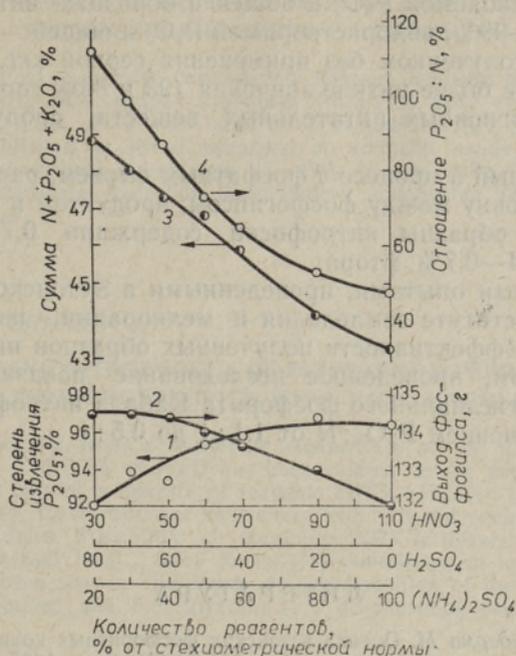
Исследованиями установлено, что практически во всех вышеуказанных диапазонах изменения норм реагентов и на всех технологических стадиях процесс протекал нормально; готовые образцы нитрофоски обладали удовлетворительным качеством (таблица).

Показатели получения нитрофоски

Показатели	Номер опыта						
	1	2	3	4	5	6	7
Количество реагентов в отношении к стехиометрической норме, %:							
HNO_3	30	40	50	60	70	90	110
H_2SO_4	80	70	60	50	40	20	0
$(NH_4)_2SO_4$	20	30	40	50	60	80	100
Потери HNO_3 на 1000 г фосфорита, г	0,44	0,48	0,60	0,47	0,46	0,53	0,61
Степень извлечения P_2O_5 , %	92,0	93,9	93,2	95,1	95,7	96,8	96,3
Скорость фильтрации, $m^3/m^2 \cdot ч$	1,50	1,31	1,34	1,33	1,40	1,37	1,65
Содержание в нитрофоске, %:							
общей P_2O_5	17,0	15,9	15,2	13,8	12,9	11,2	10,6
усвояемой P_2O_5	16,7	15,6	14,9	13,6	12,7	10,9	9,9
водорастворимой P_2O_5	15,4	14,4	14,0	12,3	11,4	10,1	9,1
водорастворимого N	15,2	16,1	17,4	19,0	19,8	21,2	22,6
в том числе:							
аммиачного	10,5	10,4	10,5	11,6	11,7	12,1	12,6
нитратного	4,7	5,7	6,9	7,4	8,1	9,1	10,0
водорастворимой K_2O	16,6	16,0	14,7	14,0	13,2	11,7	10,0
питательных веществ	48,8	48,0	47,3	46,8	45,9	44,1	43,2
Отношение в нитрофоске, %:							
(усв. P_2O_5) : (общ. P_2O_5)	98	98	98	99	98	97	93
(вод. P_2O_5) : (общ. P_2O_5)	90	90	92	90	88	90	86
(общ. P_2O_5) : (N)	112	99	87	73	65	53	47

Степень извлечения P_2O_5 составляла 92—97%, увеличиваясь с повышением нормы HNO_3 (рисунок, кривая 1). В то же время выход фосфогипса снижался (кривая 2) за счет лучшей растворимости гипса в при-

сутствии NH_4NO_3 [12]. Железо извлекалось в жидкую фазу на 52—55%, магний — практически полностью.



Зависимость показателей процесса от состава смеси реагентов.

На стадии разложения фосфорита наблюдалось умеренное нагревание пульпы (на 5—7°C). Вспенивание пульпы было незначительное, добавление пеногасителя не требовалось. Потери оксидов азота в газовую фазу составляли 0,4—0,6 г HNO_3 на 1000 г фосфорита, что сравнимо с потерями в случае применения ковдорского апатита [13]. Пульпа была текучей и удовлетворительно фильтровалась. Скорость фильтрации при промывке фосфогипса составляла 1,3—1,6 $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ — это несколько выше, чем в экспериментах по переработке апатитов в аналогичных условиях [13]. Промытый фосфогипс содержал 41—45% гигроскопичной влаги и, после сушки при 75°C, около 18% кристаллизационной воды, что отвечает наличию двуводного сульфата кальция. Длина кристаллов гипса была в пределах 25—150 мкм.

Продукционный фильтрат содержал 6,2—6,5% P_2O_5 , имел отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{MgO} : \text{P}_2\text{O}_5$, соответственно, 2,5—3 и 13—15%. Аммонизация фильтрата сопровождалась нагреванием его на 30—40°C. При этом потеря аммиака не наблюдалась. Однако на стадии сушки нитрофоски его потери были ощутимые — по балансу азота около 10% от введенного количества.

По результатам химического анализа состав нитрофоски с увеличением нормы HNO_3 от 30 до 110% изменялся следующим образом (см. таблицу):

- содержание общей P_2O_5 снижалось от 17,0 до 10,6% и водорастворимой K_2O — от 16,6 до 10,0%,
- содержание азота увеличивалось от 15,2 до 22,6%,
- содержание суммы питательных веществ снижалось от 48,8 до 43,2% (рисунок, кривая 3),
- отношение $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{N}$ снижалось от 112 до 47% (кривая 4),
- доля аммиачного азота от общего снижалась от 69 до 56%.

Нитрофоску марки 1:1:1 получили при норме HNO_3 , H_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 40, 70 и 30% соответственно.

Отношение усвояемой P_2O_5 к общей в образцах нитрофоски составляло обычно 98—99%, водорастворимой P_2O_5 к общей — 88—92%. Только в продукте, полученном без применения серной кислоты, указанные показатели имели более низкие значения (93 и 86% соответственно).

Кроме трех основных питательных веществ, продукты содержали 1,5—2,5% MgO .

Фтор, введенный в процесс с фосфатным сырьем, распределялся приблизительно поровну между фосфогипсом, продуктом и выделяющимися газами. Готовые образцы нитрофоски содержали 0,7—0,8%, а сухой фосфогипс — 0,4—0,7% фтора.

Вегетационными опытами, проведенными в Эстонском научно-исследовательском институте земледелия и мелиорации, показана высокая агрохимическая эффективность полученных образцов нитрофоски.

Таким образом, проведенное исследование показало возможность получения из магнезиального фосфорита Кабала нитрофоски различных марок — с отношением P_2O_5 :N от 1,1:1 до 0,5:1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аасамяэ Э., Вейдерма М. Оценка эстонских фосфоритных концентратов как сырья для кислотной переработки. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 4, 242—245.
2. Кармышов В. Ф. Химическая переработка фосфоритов. М., 1983.
3. Абашкина Т. Ф., Шмульян Е. К., Одерберг А. С., Отрешко В. М., Товстюк Л. М., Лифшиц М. С. Разработка способа получения высококонцентрированных водорастворимых удобрений способом азотно-сернокислотного разложения апатита. — Тр. НИУИФа, вып. 221. М., 1973, 121—127.
4. Аасамяэ Э., Вейдерма М. Азотнокислотно-сульфатная переработка фосфоритов Раквереского месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 2, 73—78.
5. Аасамяэ Э., Вейдерма М. Получение нитрофоски из раквереских фосфоритов азотнокислотно-сульфатным способом. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 3, 165—169.
6. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., 1975.
7. McBride, C. H. Determination of secondary and minor plant nutrients in fertilizers by atomic absorption. Spectrophotometry: third collaborative study. — J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 1967, 50, N 2, 401—407.
8. Окнина В. А. Методы химического анализа фосфатных руд. М., 1961.
9. Bretner, J. M., Keeney, D. Steam distillation methods for determination of ammonium, nitrate and nitrite. — Anal. Chim. Acta, 1965, 32, N 5, 485—495.
10. Марголис Ф. Г., Кармышов В. Ф., Глазова Т. В., Франчук Н. П., Портнова Н. Л. Изучение части изотермы в системе Fe_2O_3 — P_2O_5 — N_2O_5 — $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ — H_2O при 55 °С. — Тр. НИУИФа, вып. 221. М., 1973, 46—55.
11. Шмульян Е. К., Портнова Н. Л., Дорошина Т. В., Абашкина Т. Ф., Винник М. М., Красильникова И. Г. Соединения, образующиеся при аммонизации нитрофосфатных растворов, полученных переработкой фосфорита Каратау. — Тр. НИУИФа, вып. 231. М., 1977, 167—172.
12. Крученко В. П. Растворимость гипса в системе CaSO_4 — H_3PO_4 — NH_4NO_3 — H_2O при 25, 40 и 60 °С. — В кн.: Физико-химические исследования сложных систем. Алма-Ата, 1981, 8—15.
13. Аасамяэ Э., Вейдерма М. Влияние добавки карбамида на азотнокислотно-сульфатную переработку природных фосфатов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 1, 1—7.

E. AASAMAE, M. VEIDERMA

ERINEVA KOOSTISEGA NITROFOSKA SAAMINE KÕRGE MAGNEESIUMI-SISALDUSEGA RAKVERE FOSFORIIDIST

On uuritud nitrofoska saamist, lagundades Rakvere leiukoha fosforiidikontsentraati HNO_3 , H_2SO_4 ja $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ seguga, kusjuures fosfokipsi sade eraldati filtrimisega ja filtraat ammoniseeriti kuni pH 6. Kasutatav fosforiit sisaldas 26% P_2O_5 ja 3,7% MgO . Katsete tulemused näitavad, et antud toorainest on võimalik saada erineva koostisega nitrofoskat, milles toimeainete sisaldus on 43—49% ja massisuhe $\text{P}_2\text{O}_5:\text{N}$ piirides 0,5:1 kuni 1,1:1. P_2O_5 eraldusaste fosforiidi lagundamisel moodustas 92—97% ja fosfokipsi filtritavus oli rahuldav.

E. AASAMAE, M. VEIDERMA

OBTAINING NITROPHOSKA OF DIFFERENT COMPOSITION FROM THE RAKVERE PHOSPHORITE WITH HIGH MAGNESIUM CONTENT

Obtaining nitrophoska from a phosphate concentrate of the Rakvere deposit, containing 26% of P_2O_5 and 3.7% of MgO has been studied in the paper. Phosphorite was decomposed with the help of a mixture of reagents $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Phosphogypsum was separated, the filtrate was neutralized with NH_3 and evaporated; after adding KCl the slurry was dried. Possibility of obtaining NPK-fertilizers of various grades (weight ratio $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}$ from 1:0.5:1 to 1:1.1:1) containing in summary 43—49% of plant nutrients, has been shown. The degree of decomposition of the phosphorite as high as 92—97% was obtained and the filtration rate of phosphogypsum was found to be satisfactory.