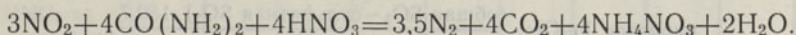
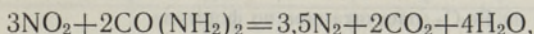
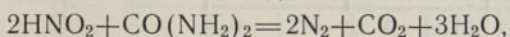
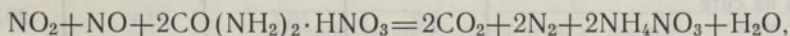


Э. ААСАМЯЭ, М. ВЕЙДЕРМА

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ КАРБАМИДА НА АЗОТНОКИСЛОТНО-СУЛЬФАТНУЮ ПЕРЕРАБОТКУ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ

При исследовании азотнокислотной переработки тоолсеского фосфорита было установлено, что существенный недостаток этого процесса — интенсивное выделение оксидов азота [1]. Показано, что потери HNO_3 в газовой фазе можно уменьшить предварительным обжигом фосфорита или введением в стадию разложения определенных добавок, преимущественно карбамида [1–6].

Взаимодействие карбамида с оксидами азота выражается следующими реакциями [3, 5]:



Целью настоящего исследования было определение количества карбамида, необходимого для ликвидации потерь HNO_3 при переработке природных фосфатов азотнокисотно-сульфатными методами, а также установление влияния карбамида на другие показатели процесса (степень извлечения P_2O_5 и Fe_2O_3 , скорость фильтрации фосфогипса и др.) В качестве фосфатного сырья использовали образцы флотационного концентрата эстонского фосфорита (месторождения Тоолсе и Маарду), а для сравнения — также образцы хибинского и ковдорского апатита. Из характеристики фосфатного сырья (табл. 1) следует, что образцы фосфорита отличаются более высоким содержанием нерастворимого остатка, соединений железа и серы, чем образцы апатита. Образец маардуского фосфорита содержит больше пирита, чем проба тоолсеского фосфорита, а отношение общ. Fe_2O_3 : P_2O_5 в обеих пробах одинаково.

В предварительных опытах определяли потери HNO_3 при азотнокислотном разложении фосфатного сырья без добавления сульфат-иона и карбамида. В основных сериях экспериментов изучали два варианта процесса азотнокислотной переработки фосфатов с введением сульфат-иона и варьированием добавки карбамида: 1) азотно-сернокислотнос-сульфатное и 2) азотнокислотнос-сульфатное разложение. Процесс изучали до стадии получения продукционного фильтрата и сухого промытого осадка (фосфогипса).

Методика

Суммарное количество H^+ -иона, необходимое для разложения фосфатов, и количество сульфат-иона — для осаждения иона кальция, принимались равными стехиометрической норме, рассчитанной по содержанию CaO

Характеристика образцов фосфатного сырья

Показатели, %	Апатит		Фосфорит	
	хибинский	ковдорский	тоолсе-ский	маарду-ский
Содержание P ₂ O ₅	39,2	37,8	27,4	28,8
CaO	52,0	52,7	39,5	41,2
MgO	не опр.	2,85	1,15	1,0
Железо в пересчёте на Fe ₂ O ₃				
общее	0,37	0,22	2,55	2,85
пиритное*	не опр.	не опр.	0,93	2,49
Сера в пересчёте на SO ₃				
общая	0,15	0,20	2,42	5,48
пиритная	не опр.	не опр.	1,86	4,97
CO ₂	0,17	2,60	3,05	3,39
F	3,28	1,06	2,58	2,73
Нерастворимый остаток	1,17	0,74	18,3	14,5
Отношение				
CaO : P ₂ O ₅	133	139	144	143
MgO : P ₂ O ₅	не опр.	7,5	4,2	3,5
общее Fe ₂ O ₃ : P ₂ O ₅	0,9	0,6	9,3	9,9
пиритное Fe ₂ O ₃ : P ₂ O ₅	не опр.	не опр.	3,4	8,6
Остаток на сите +180 мкм	8,0	10,7	22,4	20,8

* Пиритное железо в пересчёте на Fe₂O₃, рассчитанное по формуле:

$$\text{пиритное Fe}_2\text{O}_3 = \frac{(\text{общая SO}_3 - \text{сульфатная SO}_3) \cdot 159,7}{4 \cdot 80}$$

в фосфатном сырье. Количество отдельных реагентов составляло для I варианта по 50% HNO₃, H₂SO₄ и (NH₄)₂SO₄, для II варианта — по 100% HNO₃ и (NH₄)₂SO₄ стехиометрической нормы. Сульфат аммония и карбамид растворяли в смеси серной и азотной кислот, разбавленной водой до достижения в конечной пульпе отношения Ж:Т=3:1 (при переработке хибинского апатита 4:1). Количество карбамида составляло 0—70 г на 1000 г фосфатного сырья.

Для разложения фосфатов применяли стеклянный герметичный реактор с пропеллерной мешалкой. При дозировании фосфоритов пеногасителем использовали 1%-ный раствор сукцинола. Дозировали в течение 1—2 мин, перемешивали пульпу 1 ч, температура пульпы составляла 75°C. Выделяющиеся из реактора газы абсорбировали раствором H₂O₂. По окончании перемешивания пульпу отфильтровывали, осадок промывали тремя порциями подогретой воды и высушивали при 75—80°. Анализ фосфатного сырья и продуктов разложения проводили по методам, изложенным в [7, 8].

Результаты экспериментов

По данным предварительных опытов (табл. 2), потери HNO₃ в опытах без добавки сульфат-иона и карбамида весьма существенно различаются в зависимости от вида фосфатного сырья и от количества использованной HNO₃. При разложении хибинского апатита потери были ничтожными (0,2—0,4 г на 1000 г апатита), при переработке ковдорского апатита — в 2,5—3,5 раза больше. Потери достигали максимального

Потери HNO_3 при разложении фосфатного сырья азотной кислотой

Фосфорит или апатит	Норма HNO_3 50%		Норма HNO_3 100%	
	Потери HNO_3 в газовой фазе, г			
	на 1000 г фосфата	% от введенной HNO_3	на 1000 г фосфата	% от введенной HNO_3
Хибинский	0,23	0,039	0,40	0,034
Ковдорский	0,79	0,133	0,94	0,078
Тоолсеский	15,1	3,40	31,6	3,53
Маардуский	52,2	11,2	74,0	8,0

Таблица 3

Разложение природных фосфатов смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Показатели	Апатит			Фосфорит						
	хибинский	ковдорский		тоолсеский		маардуский				
				0	10	0	10	15	20	
	Добавка карбамида на 1000 г фосфата, г									
0	0	4	0	10	20	0	10	15	20	
Потери HNO_3 на 1000 г фосфата, г	0	0,3	0,1	5,8	2,8	0,2	18,8	17,5	15,8	0,3
Содержание P_2O_5 в жидкой фазе, %	6,4	7,3	7,5	5,9	5,8	6,0	6,8	7,1	7,0	7,5
Отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ в жидкой фазе, %	0,6	0,7	0,7	9,9	8,9	5,8	6,8	8,5	8,4	1,8
Коэффициент извлечения в жидкую фазу (%): P_2O_5	92	86	87	83	81	83	85	90	89	94
Fe_2O_3	60	88	88	81	76	55	70	74	71	16
Расход 1%-ного сукцинола на 1000 г фосфата, г	0	0	0	24	4	0	75	32	10	0
Расход H^+ -иона на 1000 г извлеченной P_2O_5 , г	29,8	38,6	37,6	35,2	38,4	38,6	34,9	35,5	36,8	34,7
Скорость фильтрации при промывке фосфогипса, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$	0,84	0,80	0,61	0,51	0,72	0,60	0,73	0,62	0,78	0,50

значения при разложении маардуского фосфорита (74 г на 1000 г фосфатного сырья или 8% от количества введенной кислоты), а в опытах с тоолсеским фосфоритом они менее значительны (до 3,5%).

Основные серии опытов (табл. 3 и 4) показали, что при использовании сульфат-иона в процессе азотнокислотного разложения эстонского

Разложение природных фосфатов смесью $\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Показатели	Апатит			Фосфорит								
	хин-бинский	ковдорский	4	тоолсеский			маардуский					
				0	10	20	0	10	20	40	70	
Потери HNO_3 на 1000 г фосфата, г	0,3	0,8	0,5	4,3	2,2	0,7	14,4	10,5	7,3	3,6	0,6	
Содержание P_2O_5 в жидкой фазе, %	6,8	8,1	8,2	6,5	6,2	6,2	7,4	7,4	7,0	7,2	7,4	
Отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$ в жидкой фазе, %	0,6	0,6	0,6	9,1	9,0	8,6	9,1	9,1	9,0	8,1	2,8	
Коэффициент извлечения в жидкую фазу, %:	P_2O_5	95	91	93	86	84	83	92	92	91	89	92
	Fe_2O_3	68	92	91	84	82	77	84	84	80	68	24
Расход 1%-ного сукцинола на 1000 г фосфата, г	0	0	0	26	25	23	10	0	0	0	0	
Расход H^+ -иона на 1000 г извлеченной P_2O_5 , г	29,8	37,4	37,5	35,8	36,1	38,7	32,9	34,0	35,5	39,0	35,4	
Скорость фильтрации при промывке фосфогипса, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$	1,31	0,86	0,64	0,69	0,42	0,68	0,56	0,61	0,77	0,67	0,69	

фосфорита потери HNO_3 в газовой фазе снижаются в 4—7 раз, но остаются еще сравнительно высокими (4—6 г для тоолсеского и 14—19 г для маардуского фосфорита*). Добавление карбамида в количестве 20 г на 1000 г тоолсеского фосфорита обеспечивало снижение потерь до 0,2—0,7 г, что сходно с потерями при переработке апатитов. Однако, при разложении маардуского фосфорита смесью HNO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для получения аналогичного результата потребовалось добавить 70 г карбамида. Снижение потерь HNO_3 с увеличением количества карбамида проходило в общем плавно (рис. 1), за исключением опыта азотно-серноокислотно-сульфатного разложения маардуского фосфорита. Во

* Здесь и далее потери HNO_3 выражаются в граммах на 1000 г фосфатного сырья.

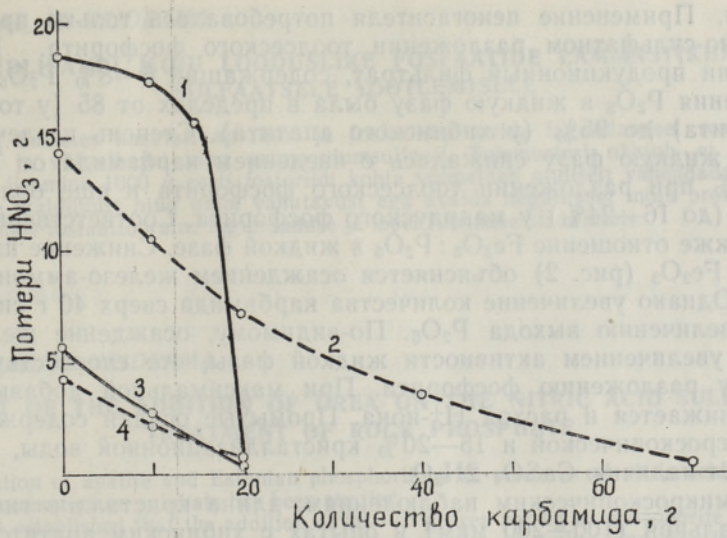


Рис. 1. Зависимость потерь HNO_3 от добавки карбамида (в граммах на 1000 г фосфорита) при переработке эстонского фосфорита смесью $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (сплошные кривые) и смесью $\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (пунктирные кривые). 1, 2 — маардуский фосфорит; 3, 4 — тоолеский фосфорит.

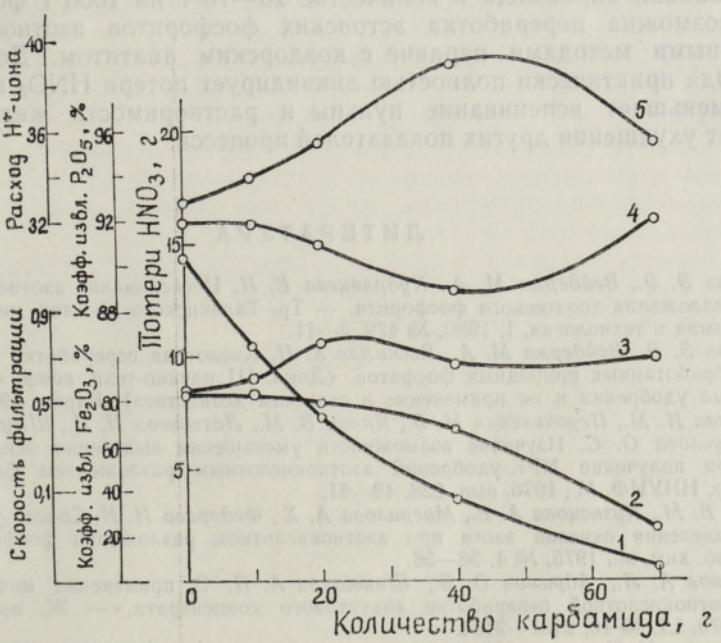


Рис. 2. Зависимость показателей процесса разложения маардуского фосфорита смесью $\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ от добавки карбамида (в граммах на 1000 г фосфорита). 1 — потери HNO_3 на 1000 г фосфорита, г; 2 — коэффициент извлечения Fe_2O_3 , %; 3 — скорость фильтрации, $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$; 4 — коэффициент извлечения P_2O_5 , %; 5 — расход H^+ -иона на 1000 г извлеченной P_2O_5 , г.

всех опытах расход карбамида выше, чем соответствующий вышеприведенным реакциям его взаимодействия с оксидами азота.

Добавление карбамида обычно вызывает уменьшение вспенивания

пульпы. Применение пеногасителя потребовалось только при азотно-кислотно-сульфатном разложении тоолсеского фосфорита. В опытах получали продукционный фильтрат, содержащий 6—8% P_2O_5 . Степень извлечения P_2O_5 в жидкую фазу была в пределах от 85 (у тоолсеского фосфорита) до 95% (у хибинского апатита). Степень извлечения железа в жидкую фазу снижалась с введением карбамида от 70—84 до 55—77% при разложении тоолсеского фосфорита и еще более значительно (до 16—24%) у маардуского фосфорита. Соответственно снижалось также отношение $Fe_2O_3 : P_2O_5$ в жидкой фазе. Снижение извлечения P_2O_5 и Fe_2O_3 (рис. 2) объясняется осаждением железо-аммонийфосфатов [9]. Однако увеличение количества карбамида сверх 40 г способствовало увеличению выхода P_2O_5 . По-видимому, осаждение железа связано с увеличением активности жидкой фазы, что способствует более полному разложению фосфорита. При максимальной добавке карбамида снижается и расход H^+ -иона. Промытые осадки содержали 38—56% гигроскопической и 15—20% кристаллизационной воды, что соответствует наличию $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

По микроскопическим наблюдениям, длина кристаллов гипса была максимальной (100—200 мкм) в опытах с хибинским апатитом, а при использовании других видов сырья составляла в среднем 40—60 мкм. В соответствии с размером кристаллов изменялась также скорость фильтрации, которая в опытах с фосфоритами была в 1,5—2 раза меньше, чем при переработке хибинского апатита.

Таким образом, из проведенного исследования следует, что при использовании карбамида в количестве 20—70 г на 1000 г фосфатного сырья возможна переработка эстонских фосфоритов азотнокислотно-сульфатными методами наравне с ковдорским апатитом. Добавление карбамида практически полностью ликвидирует потери HNO_3 в газовую фазу, уменьшает вспенивание пульпы и растворимость железа и не вызывает ухудшения других показателей процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А., Кудрявцева Е. Н. Исследование азотнокислотного разложения тоолсеского фосфорита. — Тр. Таллинского политех. ин-та. Неорг. химия и технология, I, 1980, № 479, 3—11.
2. Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А., Вескимяэ Х. И. Кислотная переработка термически обработанных природных фосфатов. (Докл. III научно-техн. конф. «Минеральные удобрения и их применение в сельском хозяйстве»). Варна, 1975, 3—7.
3. Мальцева И. М., Перочинская М. Б., Янкин В. М., Латышева Н. П., Шмульян Е. К., Сулова О. С. Изучение возможности уменьшения выделения окислов азота при получении НРК-удобрений азотнокислотным разложением фосфата. — Тр. НИУИФ. М., 1976, вып. 228, 49—51.
4. Беглов В. М., Кузнецова А. Е., Магрилова А. Х., Федорова И. Н. Способ устранения выделения окислов азота при азотнокислотном разложении фосфоритов. — Узб. хим. ж., 1975, № 4, 56—58.
5. Гольдинов А. Л., Абрамов О. Б., Шишканов А. П. О применении мочевины при азотнокислотной переработке апатитового концентрата. — Ж. прикл. хим., 1978, LI, № 10, 2161—2164.
6. Rosenzweig, M. Urea cuts NO_x in Norway. — Chem. Eng., 1975, 44D—44F.
7. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., 1975.
8. Пылдме М. Э., Пылдме Ю. Х., Борисова Г. С. Определение фосфата усовершенствованным методом дифференциальной фотоколориметрии. — Тр. Таллинского политех. ин-та, 1976, № 397, 59—64.
9. Марголис Ф. Г., Кармышов В. Ф., Глазова Т. В., Франчук Н. П., Портнова Н. Л. Изучение части изотермы в системе $Fe_2O_3 - P_2O_5 - N_2O_5 - (NH_4)_2O - H_2O$ при 55 °С. — Тр. НИУИФ. М., 1973, вып. 221, 46—55.

KARBAMIIDLISANDI MÕJU LOODUSLIKE FOSFAATIDE LÄMMASTIKHAPPELIS- SULFAATSELE TÖÖTLEMISELE

Kirjeldatud katsetes kasutati apatiidi- ja fosforiidiproovide lagundamisel reagentidena lämmastik- ja vävelhapet ning ammooniumsulfaati. Tulemustest nähtub, et 20—70 g karbamiidi lisamine 1000 g eesti fosforiidi kohta võimaldab oluliselt vähendada lämmastikoksiidide eraldumist ning pulbi vahutavust ega avalda negatiivset mõju protsessi teiste näitajatele fosfaattooraine lagundamise ja kipsi filtrimise staadiumis.

E. AASAMÄE, M. VEIDERMA

EFFECT OF THE ADDITION OF UREA ON THE NITRIC ACID SULPHATE TREATMENT OF ROCK PHOSPHATE

Decomposition of apatite and Estonian phosphorite with mixtures of nitric acid, sulphuric acid and/or ammonium sulphate has been studied.

It was established that the addition of 20—70 g urea per kg of phosphorite eliminates the emission of nitrogen oxides, significantly decreases foaming and has no negative effect on the other indicators of the process during the decomposition, filtration and washing.