

<https://doi.org/10.3176/chem.1984.2.01>

УДК 661.632.12

Э. ААСАМЯЭ, М. ВЕЙДЕРМА

**АЗОТНОКИСЛОТНО-СУЛЬФАТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА
 ФОСФОРИТОВ РАКВЕРЕСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

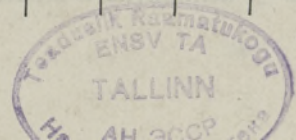
Ранее нами изучена серно- и фосфорнокислотная переработка фосфоритных концентратов нового крупного Раквереского месторождения [1], в настоящей работе исследована их азотнокисотно-сульфатная переработка в стадиях разложения фосфорита и разделения фаз. Были испытаны следующие реагенты: HNO₃, H₂SO₄ и (NH₄)₂SO₄ (I вариант опытов) и HNO₃ и (NH₄)₂SO₄ (II вариант опытов). Количество каждого реагента в I варианте составляло 50%, во II — 100% от стехиометрической нормы, рассчитанной по содержанию CaO в фосфорите. В опытах применяли добавку карбамида, который в процессах азотнокислотного разложения природных фосфатов снижает потери HNO₃ в газовую фазу [2, 3] и оказывает положительное влияние на другие показатели процесса [3].

В качестве фосфатного сырья использовали семь образцов фосфоритного концентрата, полученных Государственным научно-исследовательским институтом горно-химического сырья и Управлением геологии ЭССР. Образцы содержали 24—31% P₂O₅ и имели следующие модули примесей: 5,5—16,4% MgO:P₂O₅, 0,4—6,8% пиритная Fe₂O₃:P₂O₅ и

Таблица 1

Характеристика образцов фосфоритного концентрата

Показатели	Номер пробы						
	1	2	3	4	5	6	7
Содержание, %:							
P ₂ O ₅	27,8	27,3	24,4	28,1	26,1	29,5	30,9
CaO	43,0	46,0	42,0	46,8	44,4	49,0	47,5
MgO	2,8	3,8	4,0	2,0	3,9	1,8	1,7
CO ₂	6,7	10,6	10,3	8,2	10,3	6,5	5,6
R ₂ O ₃	3,9	2,3	2,4	2,0	1,8	2,5	2,3
железа в пересчете на Fe ₂ O ₃							
общего	3,2	1,8	2,0	1,9	1,5	2,1	2,2
пиритного	1,9	0,1	0,5	0,9	0,1	1,7	0,9
непиритного	1,3	1,7	1,5	1,0	1,4	0,4	1,3
серы в пересчете на SO ₃							
общей	4,5	0,6	1,4	2,2	0,5	3,8	2,4
сульфатной	0,7	0,4	0,4	0,4	0,3	0,5	0,5
пиритной	3,8	0,2	1,0	1,8	0,2	3,3	1,9
F	2,7	2,5	2,5	2,3	2,3	2,6	2,6
нерастворимого остатка	9,3	5,7	10,5	8,5	10,0	8,6	7,6
Соотношение, %:							
CaO : P ₂ O ₅	155	168	172	166	170	166	154
общей Fe ₂ O ₃ : P ₂ O ₅	11,5	6,6	8,2	6,6	5,6	7,0	7,1
пиритной Fe ₂ O ₃ : P ₂ O ₅	6,8	0,4	2,1	3,2	0,4	5,6	2,9
непиритной Fe ₂ O ₃ : P ₂ O ₅	4,7	6,2	6,1	3,4	5,2	1,4	4,2
MgO : P ₂ O ₅	10,1	13,9	16,4	7,1	14,9	6,1	5,5
Содержание фракции + 180 мкм, %	9,0	10,2	39,6	42,0	36,7	20,2	28,2



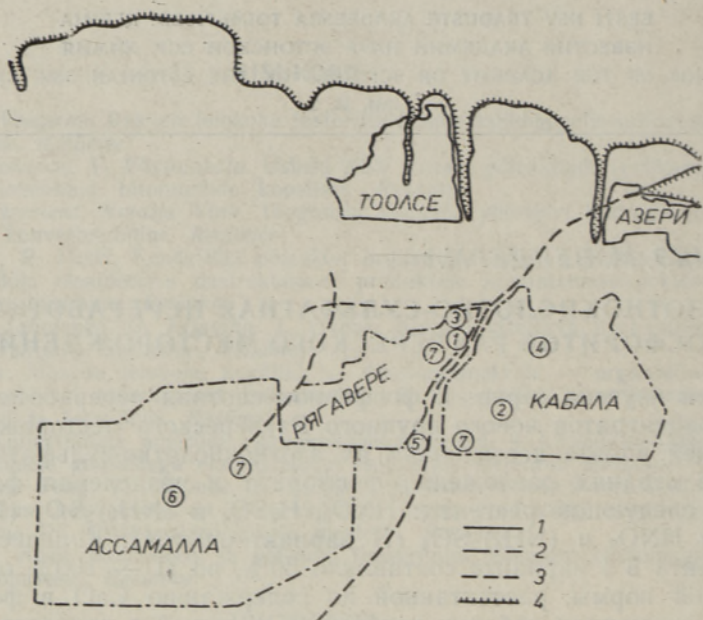


Рис. 1. Схема Раквереского фосфоритового бассейна: детально разведанные месторождения (1), предварительные контуры новых месторождений (2), зоны тектонического нарушения (3), глинт (4). Кружками обведены места отбора исходной руды, цифры соответствуют нумерации образцов в табл. 1—3 (здесь и на рис. 2).

1,4—6,2% непиридная $Fe_2O_3:P_2O_5$ (табл. 1). Точки отбора проб исходной руды показаны на рис. 1. Согласно классификации концентратов [4], образцы 4 и 7 относятся к чистой разновидности оболочкового фосфорита, образец 6 — к пиритовой, 1 — к пирито-магнезиальной, 2, 3 и 5 — к ферроидно-магнезиальной.

Разложение проб фосфорита проводили в течение 1 ч при $75^\circ C$ в лабораторном реакторе периодического действия, поддерживая отношение жидкой и твердой фаз равным в среднем 2,9:1. Затем твердую фазу (фосфогипс) отфильтровывали и промывали. Методика экспериментов и анализов аналогична приведенной в [3]. Вспенивание реакционной смеси было умеренным, и добавление пеногасителя при медленном дозировании фосфорита не требовалось.

Результаты экспериментов

I вариант опытов (азотно-сернокислотно-сульфатный). При разложении фосфорита смесью $HNO_3 + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$ без добавки карбамида потери HNO_3 в газовую фазу были наиболее высокими у образца 1 (до 17,5 г на 1000 г фосфорита или 3,6% от введенной кислоты) и уменьшались со снижением модуля пиритного железа в фосфорите (рис. 2, табл. 2).

Анализы жидкой фазы и фосфогипса показали, что P_2O_5 извлекалась в жидкую фазу на 88—94%, а Fe_2O_3 — на 43—84%. Наиболее высокое извлечение обоих компонентов наблюдалось при разложении пиритовых разновидностей фосфорита (образцы 1 и 6). Извлечение общего железа соответствует переходу в раствор пиритного железа на 100%, непиритного железа менее чем на 50%.

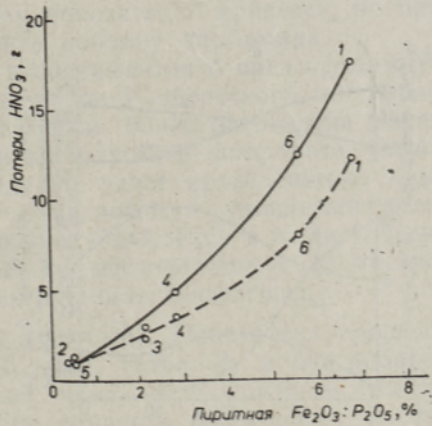


Рис. 2. Зависимость потерь HNO_3 от модуля пиритного железа фосфорита при переработке фосфатного сырья смесями $HNO_3+H_2SO_4+(NH_4)_2SO_4$ (сплошная линия) и $HNO_3+(NH_4)_2SO_4$ (пунктирная линия) без добавки карбамида.

Согласно [5], при разложении пирита азотной кислотой $FeS_2+8HNO_3=Fe(NO_3)_3+2H_2SO_4+2H_2O+5NO$ молярное отношение $NO:FeS_2=5:1$. В наших опытах потери HNO_3 составляли 0,6—1,1 г на 1 г пиритной Fe_2O_3 фосфоритного концентрата, что соответствует молярному отношению $NO:FeS_2=(0,8-1,4):1$. Следовательно, образовавшиеся в реакционной пульпе оксиды азота не переходили в газовую фазу полностью, а частично поглощались жидкой фазой.

Полученная в опытах жидкая фаза содержала 5,8—7,0% P_2O_5 и имела 3—11%-ное отношение $Fe_2O_3:P_2O_5$. Расход H^+ -иона на 1000 г извлеченной P_2O_5 составлял 37—50 г, он был приблизительно пропор-

Таблица 2

Разложение фосфорита смесью $HNO_3+H_2SO_4+(NH_4)_2SO_4$ (норма каждого реагента 50% от стехиометрической)

Номер образца	Добавка карбамида на 1000 г фосфорита, г	Жидкая фаза		Извлечение, %		Скорость фильтрации, $m^3/m^2 \cdot ч$	Потери HNO_3 на 1000 г фосфорита, г	Расход H^+ -иона на 1000 г P_2O_5 , г
		Содержание $P_2O_5, \%$	Отношение $\frac{Fe_2O_3}{P_2O_5}, \%$	P_2O_5	Fe_2O_3			
1	0	6,6	10,7	92	84	0,5	17,5	40,2
	20	6,7	5,4	95	47	1,0	0,3	41,0
2	0	6,1	3,4	90	43	0,5	1,1	48,5
	10	6,2	3,3	90	44	0,5	0,4	48,6
3	0	5,8	4,6	91	54	1,1	2,9	50,4
	10	6,2	4,3	92	50	1,7	0,5	51,4
5	0	5,9	3,4	88	52	0,8	1,1	49,0
	10	6,1	3,4	89	51	1,3	0,5	48,5
6	0	6,7	7,3	94	78	1,5	11,9	38,3
	10	6,8	6,4	95	71	1,6	8,1	39,8
	20	6,9	4,4	96	51	1,9	2,0	40,3
	30	6,8	2,9	96	33	2,0	0,3	39,6
	40	7,0	2,7	97	31	1,6	0,2	39,7
	20*	9,1	4,7	95	70	2,0	3,2	41,7
40**	9,4	4,1	95	56	2,1	0,2	41,8	
	9,0	4,2	94	51	2,1	0,5	40,8	
4	0	6,2	4,3	89	59	0,7	4,9	42,8
	20	6,2	2,8	88	41	1,1	0,4	45,1
7	0	7,0	5,0	90	64	0,7	7,0	37,3
	20	7,0	3,0	92	38	1,1	0,3	38,2

* Кратность ретура жидкой фазы 30%.

** Кратность ретура жидкой фазы 30%, пульпы — 100%.

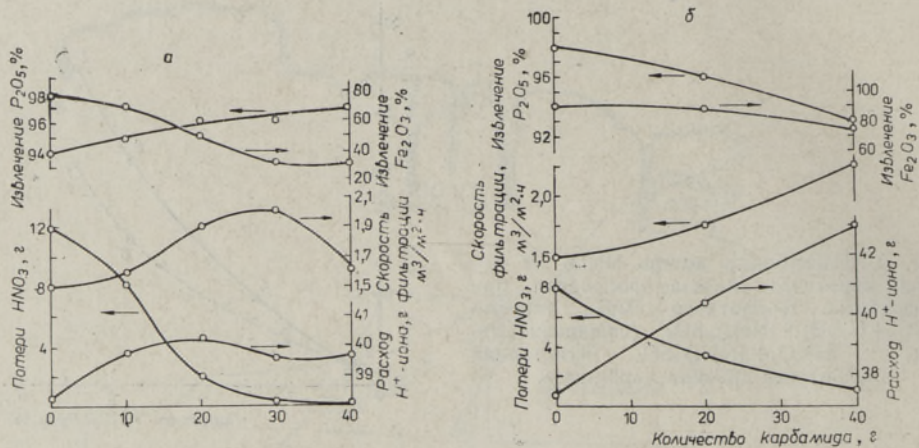


Рис. 3. Зависимость показателей процесса разложения фосфоритного концентрата 6 смесями $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (а) и $\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (б) от количества добавленного карбамида (в граммах на 1000 г фосфорита).

ционален суммарному содержанию CaO и MgO в фосфорите. Скорость фильтрации при промывке фосфогипса составляла $0,5\text{--}1,5 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ и возрастала с увеличением размеров кристаллов как гипса, так и нерастворимого остатка (кварца).

Потери HNO_3 были минимальными (1,1 г на 1000 г фосфорита) при переработке ферроидно-магнезиального фосфорита, но все же они в 4 раза превышали потери при разложении ковдорского апатита в аналогичных условиях [3].

При добавлении в реакционную смесь карбамида было достигнуто снижение потерь HNO_3 до $0,3\text{--}0,5$ г. При переработке ферроидно-магнезиального фосфорита требовалось 10 г карбамида, а при разложении других разновидностей — 20–30 г на 1000 г фосфорита. Количество карбамида для снижения потерь HNO_3 на 1 г обычно колебалось в пределах 3–16 г, что значительно выше теоретического по реакциям взаимодействия карбамида с оксидами азота ($0,5\text{--}1,33$ г карбамида на 1 г HNO_3) [6, 7].

На остальные показатели разложения добавка карбамида тоже оказывала в общем положительное воздействие. Так, при переработке образца 6, т. е. пиритовой разновидности фосфорита (рис. 3, а), повышенная добавка карбамида вызвала 96%-ное извлечение P_2O_5 , снизила на 45% (абс.) извлечение Fe_2O_3 и увеличила скорость фильтрации фосфогипса до $2 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$.

При разложении других образцов пиритсодержащих фосфоритов добавка карбамида также способствовала снижению степени извлечения Fe_2O_3 , но в меньшей мере (на 18–37%). В опытах с ферроидно-магнезиальной разновидностью фосфорита указанного эффекта не наблюдалось.

Скорость фильтрации фосфогипса возрастала при добавлении карбамида в общем в 1,3–2 раза. Только в опытах с пробой 2 фильтруемость фосфогипса осталась низкой из-за относительно тонкого помола этого фосфорита и малого размера кристаллов сульфата кальция (около 30 мкм вместо 60–100 мкм в остальных случаях).

Наряду с положительным влиянием карбамида следует отметить и одно отрицательное, а именно увеличение расхода H^+ -иона (до 5%) в связи с реакциями оксидов азота с карбамидом и образованием элементарного азота и NH_4NO_3 [6, 7].

Использование ретур жидкой фазы и пульпы в опытах с пробой 6 показало возможность увеличения концентрации жидкой фазы до

9,0—9,5% без существенного ухудшения показателей процесса, но при этом потребовалось несколько увеличить добавку карбамида.

Сравнение результатов настоящих экспериментов с предыдущими^[3] показывает, что при переработке фосфоритов Раквереского месторождения расход H^+ -иона выше и жидкая фаза более загрязнена железом, чем при разложении апатитов и маардуского фосфорита (отношение $Fe_2O_3:P_2O_5$ достигает 6%). Однако ранее проведенными опытами доказана возможность получения нитрофоски удовлетворительного качества даже при 8%-ном отношении $Fe_2O_3:P_2O_5$ в жидкой фазе. Преимуществом фосфоритов Раквереского месторождения (в частности, пробы 6) является хорошая фильтруемость фосфогипса.

II вариант опытов (азотнокисотно-сульфатный). Показатели процесса при использовании смеси $HNO_3+(NH_4)_2SO_4$ (табл. 3) и без добавки карбамида оказались несколько лучше, чем в I варианте, — степень извлечения P_2O_5 обычно на 3% выше, скорость фильтрации фосфогипса в 1,1—1,7 раза больше, потери HNO_3 в опытах с пиритсодержащими фосфоритами приблизительно в 1,5 раза ниже, расход H^+ -иона несколько ниже. Однако при переработке проб 4, 6 и 7 наблюдалась более высокая растворимость железа.

Введение карбамида дало меньший эффект, чем в I варианте, — при равной добавке карбамида потери HNO_3 и растворимость железа были выше, а на некоторые показатели оказало даже отрицательное влияние — степень извлечения P_2O_5 снизилась на 2—8% и расход водородного иона возрос на 5—15% (рис. 3, б). Скорость фильтрации при добавлении карбамида обычно возрастала и была удовлетворительной, за исключением образцов фосфорита 1 и 2 более тонкого помола.

Таблица 3

Разложение фосфорита смесью
 $HNO_3+(NH_4)_2SO_4$
(норма обоих реагентов 100% от стехиометрической)

Номер образца	Добавка карбамида на 1000 г фосфорита, г	Жидкая фаза		Извлечение, %		Скорость фильтрации, $m^3/m^2 \cdot ч$	Потери HNO_3 на 1000 г фосфорита, г	Расход H^+ -иона на 1000 г P_2O_5 , г
		Содержание P_2O_5 , %	Отношение $\frac{Fe_2O_3}{P_2O_5}$, %	P_2O_5	Fe_2O_3			
1	0	6,9	10,0	95	83	0,8	12,2	39,5
	20	6,6	9,0	91	75	0,7	2,8	41,9
	40	6,3	8,1	87	64	0,9	1,0	45,7
2	0	6,4	3,2	93	42	0,6	1,3	48,1
	10	6,4	3,6	91	45	0,5	0,5	48,6
3	0	5,8	5,1	91	59	1,7	2,3	50,8
	10	5,6	4,9	88	55	1,4	0,6	53,9
5	0	6,1	2,9	91	46	1,1	1,1	48,6
	10	6,4	3,2	94	50	1,4	0,5	48,2
6	0	7,1	8,1	98	91	1,6	7,9	37,4
	20	7,0	7,9	96	89	1,8	3,3	40,5
	40	6,8	7,0	93	75	2,2	1,0	43,0
4	0	6,4	4,8	90	65	1,3	3,5	42,6
	20	6,4	4,6	90	63	1,4	0,8	44,5
7	0	7,0	5,7	93	71	1,3	4,3	37,4
	20	6,9	5,3	91	66	1,5	1,2	39,8

Выводы

Исследование показало, что все изученные разновидности фосфорита Раквереского месторождения по показателям стадий разложения и разделения фаз являются пригодным сырьем для азотно-сернокислотно-сульфатной переработки. Желательно использование фосфоритного концентрата крупного помола (20—40% фракции + 180 мкм) и обязательно добавление карбамида в количестве 10—30 г на 1000 г фосфорита. При разложении фосфорита смесью $\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ показатели процесса несколько ухудшаются, за исключением ферроидно-магнезиальной разновидности фосфорита, содержащей наименьшее количество пирита. Окончательные выводы о зависимости качества получаемой нитрофоски от состава исходного фосфорита будут сделаны после исследования следующих стадий переработки фильтратов в готовые твердые удобрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аасамяэ Э., Вейдерма М. Состав и кислотная переработка фосфорита участка Рягавере. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1982, 31, № 3, 169—174.
2. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья (под ред. А. Л. Гольдинова и Б. А. Копылева). Л., 1982.
3. Аасамяэ Э., Вейдерма М. Влияние добавки карбамида на азотнокислотно-сульфатную переработку природных фосфатов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 1, 1—7.
4. Аасамяэ Э., Вейдерма М. Оценка эстонских фосфоритных концентратов как сырья для кислотной переработки. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 4, 242—245.
5. Кельман Ф. Н., Бруцкус Е. Б., Ошерович Р. Х. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. М., 1963.
6. Мальцева И. М., Перочинская М. Б., Янкин В. М., Латышева Н. П., Шмульян Е. К., Суслва О. С. Изучение возможности уменьшения выделения окислов азота при получении НРК-удобрений азотнокислотным разложением фосфатов. — Тр. НИИУИФа, вып. 228. М., 1976, 49—51.
7. Гольдинов А. Л., Абрамов О. Б., Шишканов А. П. О применении мочевины при азотнокислотной переработке апатитового концентрата. — Ж. прикл. химии, 1978, 51, № 10, 2161—2164.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
15/VII 1983

E. AASAMÄE, M. VEIDERMA

RAKVERE LEIUKOHA FOSFORIITIDE LÄMMASTIKHAPPELIS-SULFAATNE TÖÖTLEMINE

On uuritud Rakvere fosforiidikontsentraadi nelja erimi töötlemist (happelise lagundamist ja faaside eraldamist) kahe erineva reagentide seguga: 1) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ja 2) $\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Paremad tulemused andis esimese segu kasutamine. Fosforiidi lagundamisel lisatud 10—30 g karbamiidi 1000 g fosforiidi kohta parandas tunduvalt protsessi näitajaid.

E. AASAMÄE, M. VEIDERMA

NITRIC ACID SULPHATE TREATMENT OF RAKVERE PHOSPHORITE

Treatment of four various types of Rakvere phosphorite (acid decomposition of phosphorite, filtration and washing of phosphogypsum) with two mixtures of reagents — 1) $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and 2) $\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — has been studied. Of both processes mentioned above the first one ought to be preferred. The necessity of an addition of 10—30 g urea per kg of phosphorite has been determined.