

Э. ААСАМЯЭ, М. ВЕЙДЕРМА, Анне РЕБАНЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И СЛОЖНЫХ УДОБРЕНИЙ ИЗ ФОСФОРИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АЗЕРИ

В настоящей статье представлены результаты исследования процесса сернокислотной экстракции фосфорной кислоты (ЭФК) из фосфоритов Азери и переработки полученной ЭФК в аммофос и нитроаммофоску. Исследованные флотационные концентраты фосфорита Азери (7 обр.) различались по содержанию как P_2O_5 (23,5—30,1%), так и примесей (соединения магния, железа и др.). Подробная характеристика проб фосфорита приведена в [1].

Получение ЭФК. Использовался описанный ранее [2] циклический метод имитации непрерывного процесса с трехкратной промывкой фосфогипса. Экстракция проводилась по дигидратному режиму, обычно при 75 °С; с двумя пробами фосфорита — также при 90 ° (таблица). Количество серной кислоты составляло 100—107% от стехиометрической нормы на осаждение кальция, продолжительность экстракции 5 ч, отношение жидкая фаза : твердая фаза (Ж : Т) = 2,5 : 1.

Показатели процесса экстракции во многом зависят от состава жидкой фазы пульпы. С повышением содержания P_2O_5 до 15—20% наблюдалось улучшение основных показателей процесса: уменьшение пеновыделения при дозировке фосфорита, повышение степени извлечения P_2O_5 , увеличение скорости фильтрации при промывке фосфогипса и уменьшение влажности промытого фосфогипса.

Дальнейшее повышение концентрации ЭФК (>15—20%) приводило к ухудшению извлечения P_2O_5 и уменьшению скорости фильтрации, а также к увеличению расходного коэффициента водородного иона кислоты.

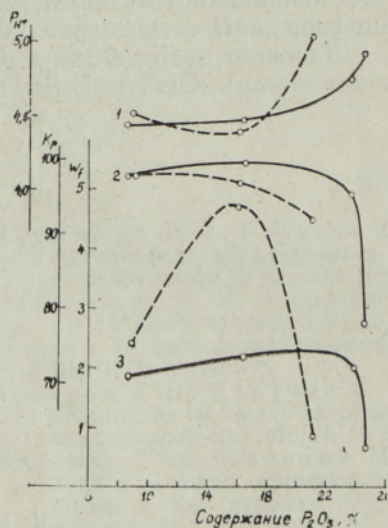


Рис. 1. Изменение показателей процесса экстракции H_3PO_4 из фосконцентрата 7 в зависимости от содержания P_2O_5 в жидкой фазе при 75 °С (сплошная линия) и 90 °С (пунктир). 1 — расход H^+ -иона на 100 г растворенного P_2O_5 (P_{n^+}), г; 2 — коэффициент разложения фосфорита (K_p), %; 3 — скорость фильтрации при промывке фосфогипса (W_f), $m^3/m^2 \cdot ch$.

Результаты экспериментов

Показатели	Температура экстракции 75 °С							90 °С		
	Номер образца фосконцентрата									
	1	2	3	4	5	6	7	6	7	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	

I. Получение ЭФК

а) Средние данные по всем циклам

Норма H_2SO_4 , % от стехиометрии на СаО	107	103	100	102	102	104	103	100	100
Гипсовое число	1,35	1,37	1,39	1,38	1,44	1,46	1,45	1,44	1,44
Расходный коэффициент H_2SO_4 на 1 г растворенного P_2O_5 , г	3,21	3,03	2,82	2,70	2,75	3,04	3,07	2,93	2,92

б) Данные при концентрации ЭФК 20% P_2O_5

Степень извлечения P_2O_5 , %	98,6	98,8	99,3	99,6	98,5	99,0	97,2	94,3	92,6
Скорость фильтрации при промывке фосфогипса, $m^3/m^2 \cdot ч$	1,4	1,4	1,25	1,35	1,85	2,0	2,2	2,2	1,8
Содержание гигроскопичной влаги в фосфогипсе, %	37,9	42,6	49,6	50,8	41,9	42,4	42,2	33,0	30,0
Расходный коэффициент H^+ -иона на 100 г растворенного P_2O_5 , г	4,84	4,60	4,19	3,87	4,19	4,56	4,60	4,96	4,89

в) Состав ЭФК последнего цикла

Содержание, %									
P_2O_5	23,6	24,2	24,9	26,1	26,0	25,6	24,7	21,4	21,0
H^+	0,348	0,371	0,388	0,372	0,381	0,370	0,393	0,262	0,274
Отношение масс									
$MgO : P_2O_5$	0,151	0,120	0,081	0,065	0,078	0,128	0,124	0,097	0,113
$SO_3 : P_2O_5$	0,280	0,230	0,162	0,082	0,107	0,222	0,280	0,126	0,155
$Fe_2O_3 : P_2O_5$	0,047	0,044	0,037	0,038	0,025	0,044	0,045	0,041	0,044
Общая степень нейтрализации, %	38,0	31,9	24,9	23,6	23,8	33,9	31,0	38,1	35,1

II. Получение аммофоса

Содержание в продукте, %									
Усвояемый P_2O_5	42,3	45,0	49,1	51,4	50,7	45,5	45,1	—	—
Водорастворимый P_2O_5	36,0	41,6	44,3	46,8	45,7	41,3	40,4	—	—
Азот	11,0	11,5	12,6	12,0	11,7	11,4	11,2	—	—
Сумма питательных веществ	53,3	56,5	61,7	63,4	62,4	56,9	56,3	—	—
Мольное отношение $NH_3 : H_3PO_4$	1,31	1,32	1,33	1,18	1,17	1,28	1,29	—	—

III. Получение нитроаммофоски

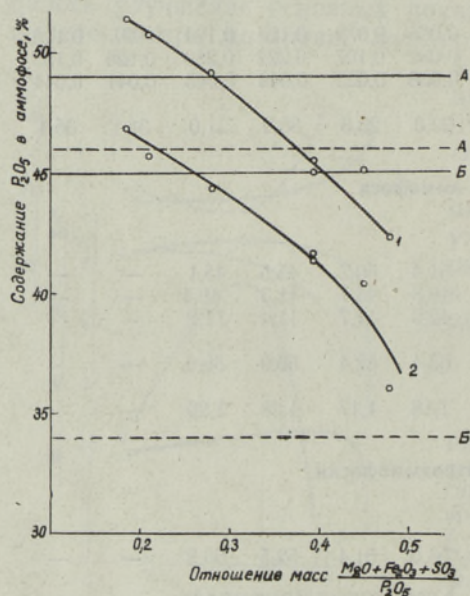
Характеристика образцов упаренной ЭФК									
Содержание P_2O_5 , %	49,5	51,4	50,6	53,0	51,4	52,5	50,2	—	—
Отношение масс $MgO : P_2O_5$	0,081	0,092	0,084	0,062	0,078	0,127	0,120	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\text{SO}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$	0,155	0,192	0,162	0,078	0,111	0,210	0,255	—	—
Содержание в продукте, %									
Усвояемый P_2O_5	18,6	16,2	16,7	17,6	17,0	15,9	16,6	—	—
Водорастворимый P_2O_5	17,3	15,2	15,8	16,5	16,0	15,3	15,9	—	—
Водорастворимый азот	17,0	17,1	16,8	17,5	17,1	15,5	17,0	—	—
Водорастворимый K_2O	20,0	16,9	17,9	18,8	17,3	18,4	16,2	—	—
Сумма питательных веществ	55,6	50,2	51,4	53,9	51,4	49,8	49,8	—	—
Влага	0,2	0,6	0,3	0,2	0,3	1,3	1,1	—	—

Особо значительное ухудшение показателей процесса наблюдалось в опытах с пробами фосфорита 6 и 7 при увеличении концентрации продукционной кислоты от 20 до 23—25% (рис. 1). Микроскопическим изучением кристаллов фосфогипса установлено, что ухудшение показателей процесса экстракции с повышением концентрации H_3PO_4 вызвано образованием скоплений из более мелких кристаллов гипса. Дополнительные опыты с указанными пробами показали возможность улучшения фильтруемости фосфогипса проведением экстракции при повышенном отношении Ж:Т с одновременным снижением нормы H_2SO_4 . Однако извлечение P_2O_5 при этом было более низким.

Экстракция H_3PO_4 при повышенной температуре (90°) способствовала улучшению фильтруемости фосфогипса при концентрации жидкой фазы до 20% P_2O_5 , но по извлечению P_2O_5 и расходу H^+ -иона кислоты наблюдалось ухудшение по сравнению с обычным температурным режимом (рис. 1).

Отмывка фосфогипса была практически полной во всех опытах. Содержание кристаллизационной воды в высушенном при 80° фосфогипсе составляло 17—20%, что приблизительно соответствует составу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Из примесей фторсырья фтор переходил в жидкую фазу обычно на 35—45%, неpiritное железо растворялось практически полностью (pirit не разлагается), а магний — на 80—95%.



В пробах продукционной кислоты, содержащих 21—26% P_2O_5 , отношение масс $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5 = 0,025—0,05$, $\text{MgO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 0,06—0,16$, а общая степень нейтрализации [2] находилась в пределах 22—39%. Наибольшая степень нейтрализации наблюдалась у образцов кислоты, полученных из концентратов с максимальным содержанием MgO . ЭФК аналогичного качества возможно получить

Рис. 2. Зависимость качественных показателей аммофоса от содержания примесей в применяемой фосфорной кислоте. 1 и 2 — содержание, соответственно, усвояемого и водорастворимого P_2O_5 в опытных образцах аммофоса. Горизонтальные линии обозначают минимальное содержание усвояемого (сплошная линия) и водорастворимого (пунктир) P_2O_5 в аммофосе по ГОСТ 18918-73 для марок «А» и «Б».

из фосфоритов месторождений Кингисепп, Чилисай, а также из фосфоритов Каратауского бассейна [3].

Получение аммофоса. Методика исследования описана ранее [2]. В качестве сырья использовались образцы неупаренной ЭФК, полученные в обычном дигидратном режиме. Аммонизация ЭФК проводилась до pH 5. Пробы готового порошковидного аммофоса (таблица) мало различались по содержанию азота, но наблюдались значительные колебания в содержаниях усвояемого и водорастворимого P_2O_5 : соответственно, 42—51 и 36—47%. Указанные колебания обусловлены различным содержанием в образцах как примесей железа и магния, вызывающих ретроградацию усвояемых форм P_2O_5 при аммонизации, так и связанного с магнием балластного сульфат-иона. Мольное соотношение $NH_3 : H_3PO_4$ в пробах аммофоса колебалось в диапазоне 1,17—1,33, повышаясь с увеличением содержания примесей в ЭФК.

На основе проведенных экспериментов могут быть установлены требования к качеству исходной фосфорной кислоты и фосфорита. Для получения стандартного аммофоса марки «А» или «Б» (ГОСТ 18918-73) отношение массы примесей ($MgO + Fe_2O_3 + SO_3$) к массе P_2O_5 в ЭФК не должно превышать, соответственно, 20 и 40% (рис. 2), а для фосконцентратов (при экстракции H_3PO_4 по обычному дигидратному режиму) отношение примесей ($MgO +$ растворимый Fe_2O_3) к P_2O_5 — 12 и 17% (рис. 3).

Получение нитроаммофоски (НАФК). Был испробован вариант получения НАФК уравновешенного состава аммонизацией смеси фосфорной и азотной кислот. Использовались образцы ЭФК, полученные по обычному дигидратному режиму (см. выше) и упаренные до концентрации 49,5—53,0% P_2O_5 . В процессе упарки происходило обесфторивание ЭФК на 50—80%, а пробы упаренной кислоты при остывании загустевали. Аналогичное явление наблюдалось при упаривании ЭФК из каратауских фосфоритов, что было вызвано в основном осаждением фторида магния [4]. В наших экспериментах текучими при комнатной температуре оставались только пробы ЭФК, у которых отношение $MgO : P_2O_5$ перед упаркой не превышало 0,08. Переработка этих проб после смешивания с 50%-ной азотной кислотой протекала без особых затруднений. Использование сильно загустевших проб ЭФК стало возможным только после их ожигения методом механического смешения и подогрева до температуры 50—65°, а также при использовании более разбавленной (41%-ной) азотной кислоты.

Аммонизация смеси кислот производилась газообразным

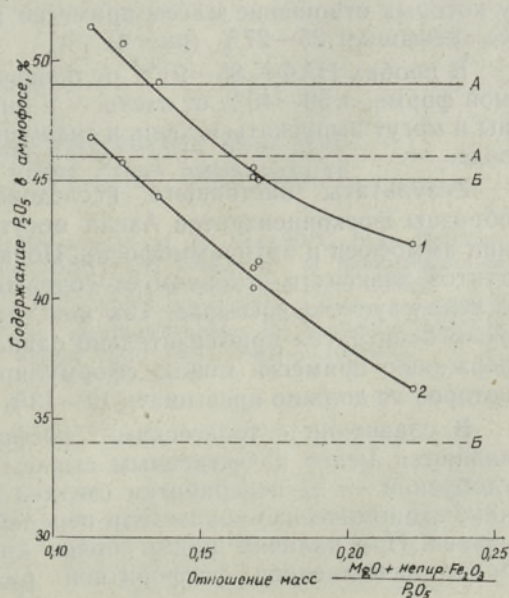


Рис. 3. Зависимость качественных показателей аммофоса от содержания примесей в исходном фосфорите. (Обозначения см. на рис. 2).

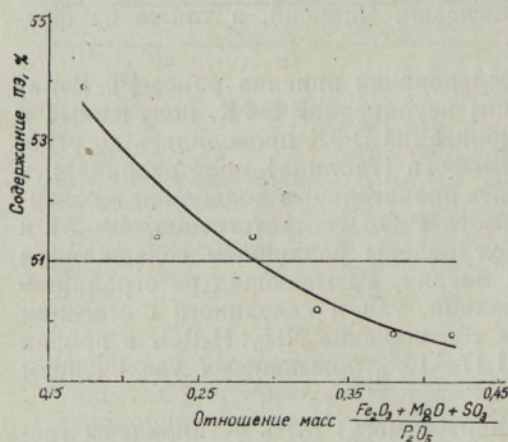


Рис. 4. Зависимость суммарного содержания питательных элементов (ПЭ) в нитроаммофоске от содержания примесей в применяемой фосфорной кислоте. Горизонтальной линией обозначено минимальное содержание ПЭ в нитроаммофоске по ГОСТ 19691-74.

аммиаком в реакторе, снабженном лопастной мешалкой, при поддержании температуры пульпы 90° . Аммонизированная пульпа упаривалась на водяной бане до кашеобразной консистенции, добавлялся измельченный хлористый калий (частицы $—0,5$ мм)

и затем полученная масса высушивалась при температуре не более 90° .

Качество конечного продукта во многом зависит от степени аммонизации смеси кислот. Было установлено, что при аммонизации до pH 5 реакционная масса плохо сушится, сухой продукт трудно измельчается и весьма гигроскопичен. При нейтрализации до pH 6,5—7,0 указанных трудностей не наблюдалось. Поэтому в основной серии опытов проводилась аммонизация до данного pH, с использованием смеси кислот с молярным отношением $N : P_2O_5 = 1 : 3$.

Результаты анализа проб готовой НАФК (таблица) показывают, что из всех проб упаренной ЭФК при соответствующем регулировании количества реагентов можно получать продукты, отвечающие требованиям ГОСТ 19691-74 по отдельным питательным веществам. Однако сумма питательных веществ в трех опытах, где пробы ЭФК в наибольшей степени были загрязнены балластным сульфатом магния, приблизительно на 1% (абс.) ниже требуемой стандартом. Получение стандартного продукта возможно только при использовании таких проб упаренной ЭФК, у которых отношение массы примесей (MgO , Fe_2O_3 и SO_3) к массе P_2O_5 не превышает 25—27% (рис. 4).

В пробах НАФК 85—91% от общего P_2O_5 находится в водорастворимой форме, а 30—40% от азота — в нитратной форме. Они гигроскопичны и могут выпускаться лишь в гранулированном и кондиционированном виде.

Результаты настоящего исследования показывают, что лучшие образцы фосконцентратов Азери могут быть использованы при получении аммофоса и нитроаммофоски. Показатели процессов и качество продуктов зависят в основном от содержания примесей магния и железа в используемом фоссырье. Так как содержание растворимого железа в фосконцентратах приблизительно одинаково, то общее требование к содержанию примесей можно сформулировать по отношению $MgO : P_2O_5$, которое не должно превышать 10—13%.

В сравнении с тоолескими фосфоритами, фосконцентраты Азери являются менее качественным сырьем для производства минеральных удобрений — их переработка связана с большими трудностями, а технико-экономические показатели переработки и качество продуктов более низкие. При наличии рядом более крупного месторождения Тоолсе с более качественной фосфоритной рудой использование фосфоритов

Азери в ближайшее время представляется вряд ли целесообразным. Однако, поскольку у месторождения Азери имеются перспективы, необходимо проводить работы по более эффективному обогащению и обогащению этих фосфоритов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аасамяэ Э., Вейдерма М., Ребане А. Исследование переработки фосфоритов месторождения Азери в двойной суперфосфат. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 3, с. 198—203.
2. Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А., Вескимяэ Х. И. Получение экстракционной H_3PO_4 и аммофоса из термически обработанных фосфоритов бассейна Каратау. — Хим. пром-сть, 1974, № 10, с. 756—759.
3. Соколовский А. А., Унанянц Т. П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. М., 1977.
4. Позин М. Е., Варшавский В. Л., Одинцова Г. С., Вашкевич Н. Г. К вопросу о механизме загустевания магнийсодержащей фосфорной кислоты. — В кн.: Технология минеральных удобрений. Л., 1977, с. 3—10.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
10/XI 1978

E. AASAMÄE, M. VEIDERMA, Anne REBANE

**EKSTRAKTSIOONFOSFORHAPPE JA LIITVÄETISTE SAAMINE
ASERI LEIUKOHA FOSFORIIDIST**

On käsitletud ekstraktsioonfosforhappe saamist dihüdraadimeetodil ning saadud happe töötlemist ammofossiiks ja nitroammofoskaks. Ekstraktsiooniprotsess kulgeb normaalselt, kui P_2O_5 sisaldus produktsioonhappes ei ületa 20—22%. Standardse ammofossi ja nitroammofoska saamiseks peab kasutatavas fosforiidikontsentraadis massisuhe $MgO : P_2O_5$ olema alla 10%.

E. AASAMÄE, M. VEIDERMA, Anne REBANE

**OBTAINING WET-PROCESS PHOSPHORIC ACID AND
COMPLEX FERTILIZERS FROM ASERI PHOSPHORITE**

Receiving phosphoric acid by the dihydrate process at 75 and 90°C from flotation concentrates of Aseri phosphorite (Estonian SSR) and production of monoammonium phosphate and NKP-fertilizer (nitroammophoska) from this acid have been studied.

The concentration of wet-process acid as high as 20—22% P_2O_5 has been established as optimal. For receiving conditional fertilizers mentioned above, the content of MgO in the phosphorite should not exceed the weight ratio $MgO : P_2O_5 = 0.10—0.13$.