

Э. ААСАМЯЭ, М. ВЕЙДЕРМА

## ПОЛУЧЕНИЕ НИТРОФОСКИ ИЗ РАКВЕРЕСКИХ ФОСФОРИТОВ АЗОТНОКИСЛОТНО-СУЛЬФАТНЫМ СПОСОБОМ

Ранее нами изучены начальные стадии азотнокисотно-сульфатной переработки раквереских фосфоритов: 1) разложение флотационных концентратов фосфорита азотной кислотой в смеси с серной кислотой и (или) сульфатом аммония, 2) фильтрование реакционной пульпы с получением продукционного раствора и фосфогипса [1, 2]. В настоящей работе исследована переработка продукционного раствора в твердое НРК-удобрение — нитрофоску\*.

Таблица 1

Характеристика исходных проб фосфоритного концентрата

Показатели	Номер образца						
	1 ✓	2 ✓	3 ✓	4 к ✓	5 к ✓	6 А ✓	7
Тип фосфорита	П	ФМ	ФМ	Ч	ФМ	П	П
Содержание, %: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,8	27,3	24,4	28,1	26,1	29,5	28,8
нерастворимого остатка	9,3	5,7	10,5	8,5	10,0	8,6	14,5
Соотношение, %: СаО:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	155	168	172	161	170	153	143
MgO:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7,9	13,9	16,4	7,1	14,9	5,1	3,5
общая Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11,5	6,6	8,2	6,6	5,6	7,0	9,9
пиритная Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6,8	0,4	2,1	3,2	0,4	5,6	8,6
непиритная Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,7	6,2	6,1	3,4	5,2	1,4	1,3
CO <sub>2</sub> :P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	24,1	38,8	42,2	29,2	39,5	22,0	11,8
F:P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	9,7	9,2	10,2	8,2	8,8	8,8	9,5

Сокращения для типов фосфорита: П — пиритовый, ФМ — ферроидно-магнетитовый, Ч — чистый (здесь и в табл. 2, 3).

Исходные фосфоритные концентраты (табл. 1) из Раквереского (образцы 1—6) и Маардуского (образец 7) месторождений относятся

\* В исследованиях принимали участие Э. Арумеэл, Л. Поска, М. Эйнард и В. Саар.

по значению модулей примесей, т. е. по отношению оксидов магния и железа к  $P_2O_5$ , к трем разновидностям фосфоритов ЭССР [3]: к ферроидно-магнезиальной (2, 3 и 5), чистой (4) и пиритовой (1, 6 и 7).

### Методика исследования

Продукционный раствор комнатной температуры в количестве 60—150 г помещали в реактор-аммонизатор, снабженный пропеллерной мешалкой и кольцеобразной дырчатой трубкой, через которую подавали аммиак со скоростью 0,3 г/мин в течение 7—15 мин. Аммонизацию фильтратов, полученных из пиритовой и чистой разновидностей, прекращали по достижении рН пульпы 4,5—5,5, а полученных из магнезиальных образцов — при рН пульпы 6—6,5. К концу аммонизации пульпа нагревалась до 55—63 °С, после чего ее выпаривали на водяной бане до загустения, добавляли тонкоизмельченный хлористый калий в таком количестве, чтобы соотношение  $K_2O:P_2O_5$  составляло 1:1, и смесь высушивали, постоянно перемешивая, при 90—100°.

При анализе продукционного раствора и проб нитрофоски использовали в основном методы, изложенные в [4]. Содержание магния определяли атомно-абсорбционным методом [5].

### Результаты экспериментов

**I вариант опытов** (азотно-сернокислотно-сульфатный). Продукционный раствор, содержащий 6,1—8,2%  $P_2O_5$ , был получен разложением фосфорита смесью  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  и  $(NH_4)_2SO_4$  (по 50% от стехиометрической нормы). Главными компонентами этого раствора были фосфорная кислота и нитрат аммония, основными примесями — соединения магния, железа и фтора. Переработка раствора в твердый продукт протекала без технологических затруднений. Полученные образцы нитрофоски (табл. 2) состояли в основном из частиц размером 0,5—2 мм и содержали 18,1—18,6% водорастворимого азота (62—66% в аммиачной форме и остальную часть в нитратной). Наличие карбамида\*\* в количестве 0,4 и 0,2% установлено лишь в пробах, полученных из фосфоритов 1 и 7 соответственно.

Общей  $P_2O_5$  в пробах нитрофоски содержалось 14,4—15,5%, основная ее часть (88—96%) находилась в водорастворимой форме. Отношение общей  $P_2O_5$  к азоту составляло 77—86%. Содержание  $P_2O_5$  можно повысить, снизив количество азотной кислоты и эквивалентно увеличив долю серной кислоты на разложение фосфорита.

Суммарное содержание питательных веществ в нитрофоске составляло 47,4—50,1%, из примесей установлено 0,35—0,62%  $Fe_2O_3$  и 0,30—2,2%  $MgO$ , что отвечает переходу общего железа и магния из фосфоритов в нитрофоску на 20—44 и 80—90% соответственно.

Лучшие образцы нитрофоски из эстонского фосфорита по содержанию питательных веществ сравнимы с продуктом, полученным указанным способом из ковдорского апатита на опытной установке и лишь немного уступают нитрофоске из хибинского апатита [6, 7].

---

\*\* Карбамид был введен в процесс на стадии перемешивания реагентов в пульпе для снижения выделения оксидов азота.

Получение нитрофоски разложением фосфорита смесью  
 $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Показатели	Образец фосфорита						
	1	2	3	4	5	6	7
Тип фосфорита	П	ФМ	ФМ	Ч	ФМ	П	П
Извлечение $\text{P}_2\text{O}_5$ в продукционный раствор, %	95	90	92	88	90	96	88
Количество карбамида на 1000 г фосфорита, г	20	5	5	10	10	27	20
Содержание $\text{P}_2\text{O}_5$ в продукционном растворе, %	6,8	6,7	6,1	6,2	6,1	8,2	6,9
pH аммонизации	6,5	6,5	6,5	5,5	6	4,5	5,5
Содержание в нитрофоске, %:							
общей $\text{P}_2\text{O}_5$	15,5	14,7	14,4	14,6	14,7	15,5	15,4
усвояемой $\text{P}_2\text{O}_5$	15,2	14,2	14,3	13,4	14,5	14,6	15,3
водорастворимой $\text{P}_2\text{O}_5$	14,1	14,0	13,0	12,9	13,4	14,4	14,8
водорастворимого азота (N)	18,1	18,6	18,6	18,5	18,4	18,2	18,1
в том числе аммиачного	11,3	11,9	11,8	11,9	11,7	11,3	11,9
нитратного	6,8	6,7	6,8	6,6	6,7	6,9	6,2
$\text{K}_2\text{O}$	15,7	15,5	15,2	14,7	14,3	16,4	16,5
питательных веществ ( $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{N} + \text{K}_2\text{O}$ )	49,3	48,8	48,2	47,8	47,4	50,1	50,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,62	0,35	0,36	0,47	0,39	0,48	0,36
$\text{MgO}$	1,35	1,80	2,19	0,96	2,09	0,72	0,30
Отношение в нитрофоске, %:							
(усв. $\text{P}_2\text{O}_5$ ) : (общ. $\text{P}_2\text{O}_5$ )	98	97	99	92	98	94	99
(вод. $\text{P}_2\text{O}_5$ ) : (общ. $\text{P}_2\text{O}_5$ )	91	95	90	88	91	93	96
(общ. $\text{P}_2\text{O}_5$ ) : (N)	86	79	77	79	80	85	85

**II вариант опытов** (азотнокислотно-сульфатный). Продукционный раствор, полученный разложением фосфорита смесью  $\text{HNO}_3$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (по 100% от стехиометрической нормы), содержал 6,0—6,7%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Готовые образцы нитрофоски в сумме содержали 44,2—45,5% питательных веществ, в том числе 22,7—24,0% N, 10,2—11,0%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 10,5—12,0%  $\text{K}_2\text{O}$  (табл. 3). Из водорастворимого азота 55—60% находилось в аммиачной форме, а из общей  $\text{P}_2\text{O}_5$  88—92% в водорастворимой форме. Отношение  $\text{P}_2\text{O}_5$  к азоту равнялось 43—48%. Переход  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  из фосфорита в нитрофоску составлял 30—80 и 80—100% соответственно.

Таким образом, результаты исследования трех разновидностей фосфоритного концентрата из Раквереского и Маардуского месторождений показали, что в полученной из них нитрофоске содержится до 50% питательных веществ. Учитывая показатели всех стадий процесса, а также пригодность пиритовой и чистой разновидностей фосфорита для производства двойного суперфосфата и аммофоса, наиболее перспективным сырьем для получения нитрофоски можно считать ферроидно-магнезиальный фосфорит участка Кабала. При разложении этого типа фосфорита смесью  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в готовый продукт переходит не менее 90%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , отношение водорастворимой  $\text{P}_2\text{O}_5$  к общей составляет 89—98%, суммарное содержание питательных веществ до-

Получение нитрофоски разложением фосфорита  
смесью  $\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 

Показатели	Образец фосфорита				
	2	3	4	5	6
Тип фосфорита	ФМ	ФМ	Ч	ФМ	П
Извлечение $\text{P}_2\text{O}_5$ в продукционный раствор, %	92	89	90	92	93
Количество карбамида на 1000 г фосфорита, г	5	5	10	5	40
Содержание $\text{P}_2\text{O}_5$ в продукционном растворе, %	6,7	6,2	6,0	6,4	6,0
pH аммонизации	6,5	6,5	5,5	6	5,5
Содержание в нитрофоске, %:					
общей $\text{P}_2\text{O}_5$	10,8	10,2	10,5	10,5	11,0
усвояемой $\text{P}_2\text{O}_5$	10,4	9,9	10,2	10,3	10,6
водорастворимой $\text{P}_2\text{O}_5$	9,8	9,0	9,7	9,3	9,8
водорастворимого азота (N)	22,7	24,0	22,9	24,0	22,7
в том числе					
аммиачного	13,1	13,3	13,3	13,3	13,5
нитратного	9,6	10,7	9,6	10,7	9,2
$\text{K}_2\text{O}$	12,0	11,1	11,1	10,7	10,5
питательных веществ ( $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{N} + \text{K}_2\text{O}$ )	45,5	45,3	44,5	45,2	44,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,31	0,36	0,44	0,18	0,65
$\text{MgO}$	1,47	1,85	0,71	1,60	0,58
Отношение в нитрофоске, %:					
(усв. $\text{P}_2\text{O}_5$ ) : (общ. $\text{P}_2\text{O}_5$ )	96	97	97	98	96
(вод. $\text{P}_2\text{O}_5$ ) : (общ. $\text{P}_2\text{O}_5$ )	90	88	92	89	89
(общ. $\text{P}_2\text{O}_5$ ) : (N)	48	43	46	44	48

стигает 47% и соотношение  $\text{P}_2\text{O}_5$  и азота равняется приблизительно 0,8:1. Сложное удобрение такого состава входит в ассортимент рекомендуемых туков [8]. Разложение фосфорита смесью  $\text{HNO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в пропорции, диктуемой условиями данного процесса (полная конверсия фосфогипса с рециркуляцией всего раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в стадию разложения), позволит получить продукт с отношением  $\text{P}_2\text{O}_5$  к N не более 50%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аасамяэ Э., Вейдерма М. Влияние добавки карбамида на азотнокислотно-сульфатную переработку природных фосфатов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 1, 1—7.
2. Аасамяэ Э., Вейдерма М. Азотнокислотно-сульфатная переработка фосфоритов Раквереского месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 2, 73—78.
3. Аасамяэ Э., Вейдерма М. Оценка эстонских фосфоритных концентратов как сырья для кислотной переработки. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 4, 242—245.
4. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., 1975.
5. 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.

6. 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.
7. Абашкина Т. Ф., Шмульян Е. К., Дорошина Т. В., Жолудев А. А., Ковтун А. А., Ламза Е. Н., Лифшиц М. С. Исследование процесса получения нитроаммофоски из ковдорского апатитового концентрата. — Тр. НИУИФа, вып. 234. М., 1979, 3—11.
8. Справочная книга по химизации сельского хозяйства. Под ред. В. М. Борисова. М., 1969.

*Таллинский политехнический институт*

Поступила в редакцию  
12/XII 1984

*E. AASAMÄE, M. VEIDERMA*

#### NITROFOSKA SAAMINE RAKVERE FOSFORIIDI LÄMMASTIKHAPPELIS-SULFAATSEL LAGUNDAMISEL

Artiklis on kirjeldatud nitrofoska valmistamist lahustest, mis saadi kuue Rakvere ja ühe Maardu fosforiidi flotatsioonkontsentradi proovi lämmastikhappelis-sulfaatse lagundamisega. Valmistatud kaht sorti väetiseproovides oli lämmastiku ja  $P_2O_5$  massi suhe 1:0,8 ja 1:0,45 ning toimeainete ( $N+P_2O_5+K_2O$ ) üldsisaldus 44—50%. Nitrofoska üldfosforist üle 88% oli vees lahustuv.

*E. AASAMÄE, M. VEIDERMA*

#### OBTAINING NITROPHOSKA FROM RAKVERE PHOSPHORITE BY NITRIC ACID-SULPHATE TREATMENT

Obtaining nitrophoska by two various methods, using the Estonian phosphorite concentrates from the Rakvere and Maardu deposits, has been studied. Phosphorite was decomposed with the help of a mixture of reagents: 1)  $HNO_3+H_2SO_4+(NH_4)_2SO_4$  or 2)  $HNO_3+(NH_4)SO_4$ . Phosphogypsum was separated, the filtrate was evaporated and neutralized with  $NH_3$ . After adding KCl, the slurry was dried. The obtained NPK-fertilizer contained 44—50%  $N+P_2O_5+K_2O$  and had a weight ratio  $N:P_2O_5$  1:0.8 or 1:0.45. Over 88% of the phosphorus obtained was in a water-soluble form.