

УДК 661.242.2.014+661.561.014

Э. АРУМЭЭЛЬ, Е. КУДРЯВЦЕВА

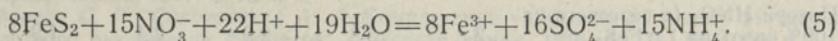
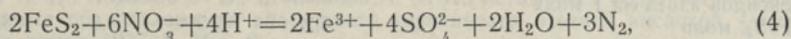
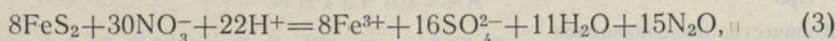
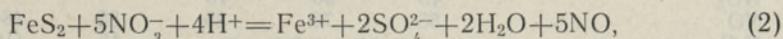
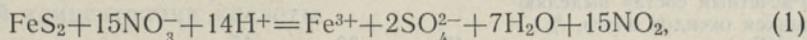
## О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПИРИТА С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

(Представил М. Вейдерма)

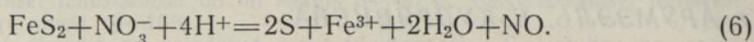
Разложение фосфатного сырья азотной кислотой обычно сопровождается выделением оксидов азота. Источниками последних являются, с одной стороны, сама техническая азотная кислота [1], с другой — взаимодействующие с азотной кислотой закисные формы железа, содержащиеся в минеральной части, а также органическое вещество [2]. Потери азотной кислоты наиболее существенны при переработке пиритсодержащих фосфоритов, например фосфоритов прибрежной зоны Прибалтийского бассейна [3-5], при этом они пропорциональны содержанию сульфидной серы в сырье [6]. Установлено, что величина потерь зависит также от технологических параметров процесса разложения, в особенности от концентрации азотной кислоты [3]. В настоящей работе поставлена цель уточнить химизм взаимодействия пирита с азотной кислотой в зависимости от концентрации последней. Литературных данных по этому вопросу нами не найдено.

Исходный образец природного пирита содержал 98,0% FeS<sub>2</sub>, 0,25% SiO<sub>2</sub>, 0,2% сульфатной серы и 0,85% нерастворимого остатка. Пирит измельчали до размера частиц 0,15 мм. Навеску пирита в количестве 0,37 г (3,0 ммоль) разлагали в стеклянной колбе в атмосфере гелия при 70 °С азотной кислотой в концентрации 60, 45, 35, 25 и 15%. Количество 100%-ной азотной кислоты всегда составляло 4,1 г за исключением одного опыта (№ 1 в табл. 1), когда ее было 8,2 г. При всех концентрациях кислоты пирит полностью разлагался за 30 мин, при 15%-ной же концентрации для этого потребовалось до 60 мин. Окраска выделяющихся газов менялась от темно-бурой (NO<sub>2</sub>) до бесцветной (NO, N<sub>2</sub>O) с переходом от более высоких концентраций кислоты к более низким. Было обнаружено и образование серы, особенно при концентрациях кислоты 25 и 15%. Отходящие из реакционной колбы газы пропускали через три абсорбера с 5%-ным раствором пероксида водорода. По окончании опыта определяли по разности исходной и конечной концентраций H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в абсорберах его расход на окисление оксидов азота, а титрованием раствором NaOH — количество образовавшейся азотной кислоты. Последнее определяли также по разности исходного и конечного количества азотной кислоты в реакционной колбе.

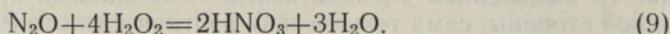
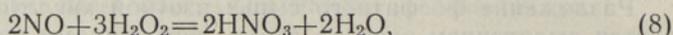
При взаимодействии пирита с азотной кислотой (в случае окисления сульфидной серы до сульфатной) могут протекать следующие реакции:



Реакция (5) не протекала из-за отсутствия аммониевого иона в продуктах реакции. Как видно, расход азотной кислоты на окисление пирита изменяется в большом диапазоне в зависимости от глубины ее восстановления — от 15 молей при образовании  $\text{NO}_2$  до 3 молей при образовании  $\text{N}_2$  на 1 моль  $\text{FeS}_2$ . Аналогично изменяется и количество выделяющихся газов. При окислении сульфидной серы до элементарной расход азотной кислоты еще больше уменьшается: при образовании  $\text{NO}$  он составляет всего 1 моль на 1 моль  $\text{FeS}_2$



При пропускании газовых продуктов реакции через раствор пероксида водорода оксиды азота окисляются по следующим реакциям:



Из сравнения реакций (1)—(3) с реакциями (7)—(9) соответственно следует, что для оксидов азота, выделяющихся при реагировании 1 моля  $\text{FeS}_2$ , расходуется одинаковое количество пероксида водорода — 7,5 моля. Исключение составляет реакция (4), в ходе которой азот, проходя абсорберы, не реагирует с пероксидом водорода.

По расходу пероксида водорода и гидроксида натрия (на нейтрализацию образовавшейся  $\text{HNO}_3$ ) мы рассчитали количественный состав выделяющихся оксидов азота. С другой стороны, состав газа рассчитали по расходу азотной кислоты на окисление пирита. Расчет корректен лишь в случае двухкомпонентного состава оксидов азота.

Таблица 1

Результаты изучения взаимодействия пирита с азотной кислотой в атмосфере гелия  
Условия экспериментов: темп. 70 °С, время опыта 30 мин, количество  $\text{FeS}_2$  3,0 ммоль  
(0,37 г)

	Номер опыта					
	1	2	3	4	5	6
Концентрация $\text{HNO}_3$ , %						
в начале опыта	60	60	45	35	25	15
в конце опыта	49	32	26	23	17	9
Расход $\text{H}_2\text{O}_2$ , ммоль	22,0	22,3	22,2	21,2	17,6	17,0
Количество прореагировавшего пирита, %	97,8	99,0	98,7	94,2	78,2	75,6
Расход $\text{NaOH}$ , ммоль	21,00	18,52	16,42	13,02	10,75	9,15
Расчетный состав выделяющихся оксидов азота, %						
$\text{NO}_2$	45	30	15			
$\text{NO}$	55	70	85	85	(84)	(44)
$\text{N}_2\text{O}$				15	(16)	(56)
Количество выделяющихся оксидов азота на 1 моль $\text{FeS}_2$ , моль	7,2	6,2	5,5	4,6	3,6	3,1
Потери $\text{HNO}_3$ (в пересчете на 100%-ную) на 1 г $\text{FeS}_2$ , г	3,8	3,3	2,9	2,4	1,9	1,6

Как показывают расчетные данные (табл. 1), при 35%-ной концентрации кислоты и выше пирит реагирует практически полностью — в пределах 94—99%. При более низких концентрациях — только на 75—78%. В связи с этим можно предположить, что в последнем случае выделяется молекулярный азот, который не реагирует с пероксидом водорода. Однако определением суммарного количества азота в виде оксидов, выделяющихся и реагирующих с  $H_2O_2$  либо растворяющихся в реакционной массе, получается, что и при низких концентрациях коэффициент разложения пирита составляет около 95%.

Кроме того, при низких концентрациях  $HNO_3$  образовывалась элементарная сера, при этом меньше выделялось оксидов азота (6). Определением количества выделенной серы найдено, что содержание газов уменьшается при этом на 5%. Очевидно, часть газов растворяется в кислоте, к примеру  $N_2O$  хорошо растворяется в воде.

Представленный состав выделяющихся газов, приблизительный и рассчитанный, корректен лишь в случае двухкомпонентного состава оксидов азота. Действительно, в третьем опыте можно предполагать выделение  $N_2O$ , а в четвертом —  $NO_2$ , хотя бы в незначительном количестве. Результаты, полученные в пятом и шестом опытах с применением  $HNO_3$  25%-ной концентрации и ниже, поставлены в скобки, поскольку в расчетах не учтено образование серы, а также возможность растворения выделяющихся оксидов азота в оставшейся реакционной массе (табл. 1).

Как видно из этих данных; расход азотной кислоты значительно зависит от концентрации применяемой  $HNO_3$ . Например, расход 15%-ной азотной кислоты примерно в 2 раза меньше, чем расход 60%-ной.

Для сравнения приведем опытные данные, которые получены при разложении эстонских фосфоритов азотной кислотой 30%-ной концентрации при температуре 75°C (табл. 2) [4].

Таблица 2

Результаты взаимодействия фосфорита с азотной кислотой

Фосфорит	Содержание пиритной серы $SO_3$ , %	Содержание $FeS_2$ в 1 кг фосфорита, г	Потери 100%-ной $HNO_3$ , г	
			на 1 кг фосфорита	на 1 г $FeS_2$
Тоолсеский	1,86	13,9	31,6	2,27
Маардуский	4,97	37,3	74,0	1,98

В случае реагирования чистого пирита с кислотой той же концентрации потери  $HNO_3$  с выделяющимися газами были равными — 2,2 г на 1 г  $FeS_2$ , что близко к значениям потерь  $HNO_3$  в табл. 2.

Проведенное исследование показало, что потери азотной кислоты при разложении эстонских фосфоритов зависят главным образом от содержания в них пирита. Химизм взаимодействия азотной кислоты с пиритом, а также количество и состав выделяющихся газов различны при различной концентрации кислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гольдинов А. Л., Абрамов О. Б., Шишканов А. П. Об источниках образования оксидов азота при разложении апатитового концентрата азотной кислотой. — Ж. прикл. химии, 1977, **Л**, № 6, 6.
2. Вольфкович С. И., Соколовский А. А. Комплексные удобрения на основе азотнокислотного разложения фосфатов. — Успехи химии, 1974, **XLIII**, № 3, 564.

3. Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А., Кудрявцева Е. Н. Исследование азотнокислотного разложения тоолесского фосфорита. — Тр. Таллин. политехн. ин-та. Неорг. химия и технология I, 1980, № 479, 3—11.
4. Аасамяэ Э., Вейдерма М. Влияние добавки карбамида на азотнокислотно-сульфатную переработку природных фосфатов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 1, 1—7.
5. Аасамяэ Э., Вейдерма М. Азотнокислотно-сульфатная переработка фосфоритов Раквереского месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 34, № 2, 73—78.
6. Кудрявцева Е. Н., Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А. Влияние состава фосфатного сырья на его азотнокислотную переработку. — Тр. Таллин. политехн. ин-та. Неорг. химия и технология II, 1983, № 542, 11—23.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию  
25/II 1988

E. ARUMEEL, J. KUDRIJAVTSEVA

### PÜRIIDI REAGEERIMINE LÄMMASTIKHAPPEGA

On uuritud loodusliku püriidi reageerimist erineva kontsentratsiooniga lämmastikhappes 70 °C juures. Reaktsioonil eraldunud lämmastikoksiidid määrati kvalitatiivselt ja kvantitatiivselt. Saadud tulemustest selgus, et happe kontsentratsiooni vähenemisel tekivad madalama oksüdatsiooniastmega lämmastikoksiidid ja väheneb reaktsiooniks vajalik lämmastikhappe hulk.

E. ARUMEEL, Ye. KUDRIJAVTSEVA

### THE REACTION OF PYRITE WITH NITRIC ACID

An analysis of the reactions of natural pyrite with nitric acid of different concentration at 70 °C has been studied. In these processes separated nitric oxides were qualitatively and quantitatively investigated. The results show that a more dilute nitric acid gives nitric oxides with a lower oxidation degree and the necessary quantity of nitric acid for reaction diminishes.