

О ПОТЕРЯХ HNO_3 С ГАЗАМИ ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНОМ РАЗЛОЖЕНИИ ФОСФОРИТОВ ПРИБАЛТИКИ

(Представил М. Вейдерма)

Азотно-сульфатная нитрофоска — комплексное удобрение марки 11-10-11 — производится в СССР на базе апатитовых концентратов [1]. Показана возможность ее получения также из кингисеппского фосфоритного концентрата [2]. Однако разложение фосфорита азотной кислотой осложняется на первой стадии процесса газовой выделением и вспениванием реакционной смеси [3-5]. При этом часть введенной азотной кислоты теряется в виде оксидов азота и паров HNO_3 с газами. Количество потерь азотной кислоты ($P_{\text{ак}}$) * зависит как от типа фосфорита [6], так и от технологического режима процесса разложения [4]. Для Кингисеппского месторождения наиболее характерны фосфоритные концентраты чистого и магнезиального типов, для Маардуского и Тоолсеского месторождений — пиритового типа, для Раквереского месторождения — чистого, ферроидного и ферроидно-магнезиального типов.

Ранее установлено, что оксиды азота образуются при взаимодействии HNO_3 с содержащимися в фосфатном сырье восстановителями, например с пиритом [7] и органическим веществом (ОВ) [8]. Количество выделяющихся паров HNO_3 зависит от температуры и состава жидкой фазы, а также от разрежения в газовой фазе [8, 9]. В разных технологических условиях разложения фосфоритов Прибалтики $P_{\text{ак}}$ составляют 6—132 г, хибинского апатита — 0,4—6,7 г [4, 9-11]. Показана возможность существенного снижения $P_{\text{ак}}$ введением в процесс карбамида [4, 8, 9, 11-13].

Целью настоящей работы было, во-первых, определение $P_{\text{ак}}$ при азотнокислотном разложении фосфоритных концентратов Прибалтики разного типа применительно к процессу получения азотно-сульфатной нитрофоски (при стабильном технологическом режиме, без добавки карбамида) и, во-вторых, определение зависимости $P_{\text{ак}}$ от технологических условий процесса и от добавки карбамида при разложении кингисеппского магнезиального фосфоритного концентрата.

Сырье и методика экспериментов

В качестве фосфатного сырья в опытах использовали пять образцов фосфоритного концентрата и, для сравнения, образец хибинского апатитового концентрата (табл. 1). Пробы анализировали по методам, изложенным в [14, 15]. Согласно результатам анализа, фосфоритные концентраты содержали 26,9—30,9% P_2O_5 и существенно различались по содержанию пирита (0,3—3,7%). ОВ в них приблизительно столько же, сколько и в хибинском апатите.

Разложение образцов фосфатного сырья (20 г) осуществляли чистой азотной кислотой в герметичном стеклянном реакторе (300 мл) с механической мешалкой. Реактор был помещен в водяную баню с регулируе-

* Здесь и в дальнейшем $P_{\text{ак}}$ выражается в граммах HNO_3 на 1000 г фосфатного сырья.

Характеристика фосфатного сырья

Показатели	Номер образца					
	1	2	3	4	5	6
Тип фосфорита*	Ч	П	М	Ф	ФМ	Апатит
Химический состав, %:						
P ₂ O ₅	30,9	28,8	28,5	30,2	26,9	39,2
CaO	46,1	41,2	44,1	46,6	44,1	52,0
FeS ₂	1,1	3,7	0,3	0,3	0,3	0,1
CO ₂	4,6	3,4	7,5	5,8	9,7	0,2
ОВ в пересчете на углерод	0,2	0,4	0,3	0,2	0,2	0,3
Содержание фракции +180 мкм, %	42,8	41,2	25,6	40,3	53,7	8,0

* Сокращения для типов фосфорита: Ч — чистый, П — пиритовый, М — магниезный, Ф — ферроидный, ФМ — ферроидно-магниезный (здесь и в табл. 2).

мым обогревом. Фосфат подавали в реактор в течение 1—3 мин с помощью герметичного дозатора, добавляя по мере надобности через пипетку пеногаситель (5%-ный водный раствор сукцинола). В реакторе создавалось разрежение 10—30 Па и выделяющиеся газы абсорбировались в четырех последовательно соединенных поглотителях, вмещающих 500 мл 3%-ного раствора перекиси водорода. HNO₃ из абсорбционных растворов определяли титрованием 0,1 н. NaOH. Точность определения P_{ак} равна ±1% (отн.).

На первом этапе исследования образцы фосфатного сырья разлагали азотной кислотой при одинаковом (стандартном) технологическом режиме: количество HNO₃ (*N*) равнялось стехиометрической норме по содержанию CaO в фосфатном сырье, концентрация кислоты (*C*) составляла 40%, температура пульпы (*T*) — 50°C, продолжительность разложения (*τ*) — 15 мин. Карбамид не добавляли.

На втором этапе работы использовали только кингисеппский фосфорит магниезного типа (образец 3) и варьировали технологические параметры процесса: *N* = 60—100%, *C* = 20—50%, *T* = 30—65°C, *τ* = 5—30 мин. Добавка карбамида составляла 0—20 г на 1000 г фосфорита. Для изучения влияния каждого параметра процесса на P_{ак} остальные параметры поддерживали соответствующими стандартным.

Результаты экспериментов

Из опытов следует (табл. 2), что пульпа нагревалась при дозировании разных типов фосфорита на 12—17°C, а для подавления пены требовалось добавлять 1,2—2,7 г сукцинола (в пересчете на 100%-ное вещество) на 1000 г фосфатного сырья. При разложении фосфоритов P_{ак} возрастали с повышением содержания пирита в сырье и были в пределах 2,0—55,5 г. Низкими потерями отличались ферроидный и магниезные типы фосфорита (образцы 3—5). В опыте с хибинским апатитом потери были еще ниже, они совпадали с данными [11]. При разложении проб фосфатов 3—6 P_{ак} приблизительно соответствовали количеству выделяющихся из пульпы паров HNO₃ [9].

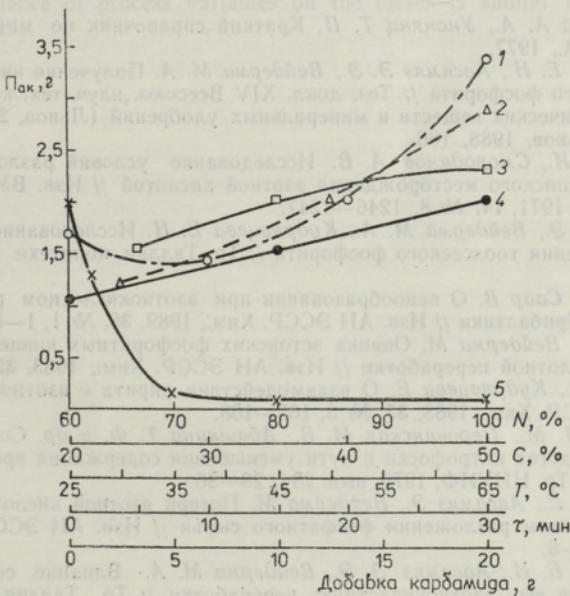
Были рассчитаны теоретические P_{ак} при полном разложении как пирита с выделением NO [7], так и ОВ [8]. Свыше 70% расчетных потерь обусловлено разложением пирита.

Результаты азотнокислотного разложения различных типов фосфатного сырья

Показатели	Номер образца (см. табл. 1)					
	1	2	3	4	5	6
Повышение температуры, °С	14	16	14	15	17	12
Расход пеногасителя на 1000 г фосфата, г	1,5	2,7	1,2	1,8	1,5	0
Потери HNO_3 , г						
экспериментальные	20,0	55,5	2,0	2,2	3,2	0,4
расчетные	29,7	103,0	11,0	10,0	10,0	5,7
в том числе за счет пирита	27,6	98,8	7,9	7,9	7,9	2,6
ОВ	2,1	4,2	3,1	2,1	2,1	3,1

Расчетные потери выше экспериментальных — обычно на 5—10 г, а при разложении маардуского фосфорита разница значительно больше. Вероятная причина указанного расхождения — абсорбция оксидов азота в реакционной пульпе без их выделения в газовую фазу. По данным опытов с образцами фосфатного сырья 1, 3—6, это соответствует повышению концентрации HNO_3 в жидкой фазе на 0,4%, что вполне отвечает реальности [16].

В экспериментах по азотнокислотному разложению кингисеппского фосфорита магниезиального типа с варьированием технологических параметров процесса без добавки карбамида $\text{P}_{\text{ак}}$ изменялись в пределах 1,42—3,35 г, что соответствует выделению только паров HNO_3 [9]. С повышением нормы HNO_3 от 60% до стехиометрической $\text{P}_{\text{ак}}$ возрастали по прямолинейной зависимости от 1,09 до 1,99 г (рисунок). При стехиометрической норме $\text{P}_{\text{ак}}$ возрастали с повышением концентрации кислоты от



Зависимость потерь HNO_3 с газами ($\text{P}_{\text{ак}}$) при азотнокислотном разложении 1000 г кингисеппского фосфорита от концентрации кислоты C (1), от температуры разложения T (2), от времени разложения τ (3), от нормы кислоты N (4) и от количества добавки карбамида (5).

1,71 до 3,35 г, с повышением температуры — от 1,20 до 2,85 г, с увеличением времени — от 1,53 до 2,26 г. Полученные закономерности в общем согласуются с ранее полученными результатами экспериментов по переработке фосфатного сырья [4, 8, 9], а также с данными о давлении паров HNO_3 над азотной кислотой или над ее смесью с фосфорной [16, 17]. Исключение составляет повышение $P_{\text{ак}}$ при снижении концентрации кислоты от 30 до 20%, что требует дальнейшего изучения.

Добавление карбамида приводило к резкому снижению $P_{\text{ак}}$. С введением 3—4 г карбамида на 1000 г фосфорита потери снижались до уровня (рисунок), сравнимого с наблюдавшимся при разложении хибинского апатита (табл. 2).

Характер зависимости $P_{\text{ак}}$ от технологических параметров процесса при разложении кингисеппского фосфорита такой же, как и у тоолсеского фосфорита чистого типа [6], с той разницей, что $P_{\text{ак}}$ во втором случае в 10—20 раз выше. Указанная разница объясняется более высоким содержанием пирита в тоолсеском фосфорите.

Таким образом, потери HNO_3 самые низкие при разложении магnezияльного и ферроидного типов фосфорита, а характер зависимости потерь от технологических факторов процесса одинаков у разных типов фосфорита. Газовыделение не вызывает технических затруднений при азотнокислотном разложении кингисеппского фосфоритного концентрата, выпускаемого ПО «Фосфорит» и частично перерабатываемого на фосфоритную муку, агрохимическая эффективность которой низка. Этот фосфорит можно использовать для получения азотно-сульфатной нитрофоски. Наоборот, пиритсодержащие фосфориты Тоолсеского и Маардуского месторождений наименее пригодны для этой цели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколовский А. А., Унанянц Т. П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. М., 1977.
2. Кудрявцева Е. Н., Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А. Получение нитрофоски из кингисеппского фосфорита // Тез. докл. XIV Всесоюз. науч.-тех. конф. по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений (Львов, 25—27 мая 1988 г.), ч. 1. Львов, 1988, 186.
3. Орехов И. И., Смородинов А. В. Исследование условий разложения фосфорита Кингисеппского месторождения азотной кислотой // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол., 1971, 14, № 8, 1246—1247.
4. Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А., Кудрявцева Е. Н. Исследование азотнокислотного разложения тоолсеского фосфорита // Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1980, № 479, 3—11.
5. Аасамяэ Э., Саар В. О пенообразовании при азотнокислотном разложении фосфоритов Прибалтики // Изв. АН ЭССР. Хим., 1989, 38, № 1, 1—5.
6. Аасамяэ Э., Вейдерма М. Оценка эстонских фосфоритных концентратов как сырья для кислотной переработки // Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 4, 242—245.
7. Арумээль Э., Кудрявцева Е. О взаимодействии пирита с азотной кислотой // Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 3, 165—168.
8. Мальцева И. М., Перочинская М. Б., Абашкина Т. Ф. и др. Состав газовой фазы производства нитрофоски и пути уменьшения содержания вредных компонентов в ней // Тр. НИУИФ, 1979, вып. 234, 29—36.
9. Кудрявцева Е., Аасамяэ Э., Вейдерма М. Потери азотной кислоты при азотно-сернокислотном разложении фосфатного сырья // Изв. АН ЭССР. Хим., 1986, 35, № 1, 1—6.
10. Кудрявцева Е. Н., Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А. Влияние состава фосфатного сырья на его азотнокислотную переработку // Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1983, № 542, 11—23.
11. Аасамяэ Э., Вейдерма М. Влияние добавки карбамида на азотнокисотно-сульфатную переработку природных фосфатов // Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 1, 1—7.
12. Rosenzweig, M. Urea cuts NO_x in Norway // Chem. Eng., 1975, January 20, 44D—44F.

13. Мальцева И. М., Перочинская М. Б., Янкин В. М. и др. Изучение возможности уменьшения выделения окислов азота при получении НРК-удобрений азотно-кислотным разложением фосфата // Тр. НИУИФ, 1976, вып. 228, 49—51.
14. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., 1975.
15. Вильбок Х. О. Определение неорганического и органического углерода в фосфоритах // Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1986, № 619, 39—44.
16. Набиев М. Н. Азотнокислотная переработка фосфоритов, I. Ташкент, 1976, 305—307.
17. Справочник химика, 3. Л.—М., 1952, 248.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
19/XII 1988

E. AASAMÄE, Veera SAAR

HNO₃ KAOD GAASIDEGA BALTIKUMI FOSFORIITIDE LÄMMASTIKHAPPELISEL LAGUNDAMISEL

On uuritud HNO₃ kadude olemevust fosforiidi tüübist ning protsessi tehnoloogilistest tingimustest (temperatuur, HNO₃ hulk ja kontsentratsioon, lagundamisaeg) ning selgitatud, et kaod on kõige väiksemad magnesiaalsete (näit. Kingissepa maardla) ja ferroidsete fosforiitide kasutamisel. Kadude sõltuvus tehnoloogilisest režiimist on eri tüüpi fosforiitide puhul ühesugune.

E. AASAMÄE, Veera SAAR

LOSSES OF HNO₃ WITH GASES IN ACIDULATING BALTIC PHOSPHORITES BY NITRIC ACID

The influence of the type of phosphorite and of process variables (temperature, acid:rock ratio, concentration of the acid, time of decomposition) on the losses of HNO₃ has been studied. It has been established that the losses of HNO₃ are smallest when using magnesium-containing (the Kingissepp deposit) and ferroidic (nonpyritic) phosphorites, but the influence of process variables on the losses is similar regardless of the type of phosphorite.