### https://doi.org/10.3176/chem.1989.3.01

Изв. АН Эстонии. Хим., 1989, 38, № 3, 145-149

УДК 661.632.12.092(474)

Э. ААСАМЯЭ, Вера СААР

## О ПОТЕРЯХ НОО3 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 [<sup>1</sup>]. Показана возможность ее получения также из кингисеппского фосфоритного концентрата [<sup>2</sup>]. Однако разложение фосфорита азотной кислотой осложняется на первой стадии процесса газовыделением и вспениванием реакционной смеси [<sup>3-5</sup>]. При этом часть введенной азотной кислоты теряется в виде оксидов азота и паров HNO<sub>3</sub> с газами. Количество потерь азотной кислоты (П<sub>ак</sub>)\* зависит как от типа фосфорита [<sup>6</sup>], так и от технологического режима процесса разложения [<sup>4</sup>]. Для Кингисеппского 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<sub>3</sub> с содержащимися в фосфатном сырье восстановителями, например с пиритом [7] и органическим веществом (OB) [8]. Количество выделяющихся паров HNO<sub>3</sub> зависит от температуры и состава жидкой фазы, а также от разрежения в газовой фазе [<sup>8, 9</sup>]. В разных технологических условиях разложения фосфоритов Прибалтики П<sub>ак</sub> составляют 6—132 г, хибинского апатита — 0,4—6,7 г [<sup>4, 9–11</sup>]. Показана возможность существенного снижения П<sub>ак</sub> введением в процесс карбамида [<sup>4, 8, 9, 11–13</sup>].

Целью настоящей работы было, во-первых, определение П<sub>ак</sub> 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 завысимости П<sub>ак</sub> 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 [<sup>14, 15</sup>]. Согласно результатам анализа, фосфоритные концентраты содержали 26,9—30,9% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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-

p. 5.6

<sup>\*</sup> Здесь и в дальнейшем П<sub>як</sub> выражается в граммах HNO<sub>3</sub> на 1000 г фосфатного сырья.

Таблица 1

### Характеристика фосфатного сырья

Показатели	Номер образца							
	1	2	3	4	5	6		
Тип фосфорита*	Ч	П	М	Φ	ФМ	Апатит		
Химический состав, %:								
$P_2O_5$	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 <sub>2</sub>	1,1	3.7	0.3	0.3	0,3	0,1		
CO <sub>2</sub>	4.6	3.4	7.5	5.8	9.7	0,2		
ОВ в пересчете на углерод Солержание фракции	0,2	0,4	0,3	0,2	0,2	0,3		
+180 мкм, %	42,8	41,2	25,6	40,3	53,7	8,0		

\* Сокращения для типов фосфорита: Ч — чистый, П — пиритовый, М — магнезиальный, Ф — ферроидный, ФМ — ферроидно-магнезиальный (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. HNO<sub>3</sub> из абсорбционных растворов определяли титрованием 0,1 н. NaOH. Точность определения П<sub>ак</sub> равна ±1% (отн.).

На первом этапе исследования образцы фосфатного сырья разлагали азотной кислотой при одинаковом (стандартном) техпологическом режиме: количество HNO<sub>3</sub> (N) равнялось стехиометрической норме по содержанию CaO в фосфатном сырье, концентрация кислоты (C) составляла 40%, температура пульпы (T) — 50 °C, продолжительность разложения ( $\tau$ ) — 15 мин. Карбамид не добавляли.

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

## Результаты экспериментов

Из опытов следует (табл. 2), что пульпа нагревалась при дозировании разных типов фосфорита на 12—17 °С, 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 П<sub>ак</sub> возрастали с повышением содержания пирита в сырье и были в пределах 2,0—55,5 г. Низкими потерями отличались ферроидный и магнезиальные типы фосфорита (образцы 3—5). В опыте с хибинским апатитом потери были еще ниже, они совпадали с данными [<sup>11</sup>]. При разложении проб фосфатов 3—6 П<sub>ак</sub> приблизительно соответствовали количеству выделяющихся из пульпы паров HNO<sub>3</sub> [<sup>9</sup>].

Были рассчитаны теоретические П<sub>ак</sub> при полном разложении как пирита с выделением NO [7], так и OB [8]. Свыше 70% расчетных потерь обусловлено разложением пирита.

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

Результаты азотнокислотного разложения различных типов фосфатного сырья

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<sub>3</sub> в жидкой фазе на 0,4%, что вполне отвечает реальности [<sup>16</sup>].

В экспериментах по азотнокислотному разложению кингисеппского фосфорита магнезиального типа с варьированием технологических параметров процесса без добавки карбамида П<sub>ак</sub> изменялись в пределах 1,42—3,35 г, что соответствует выделению только паров HNO<sub>3</sub> [<sup>9</sup>]. С повышением нормы HNO<sub>3</sub> от 60% до стехиометрической П<sub>ак</sub> возрастали по прямолинейной зависимости от 1,09 до 1,99 г (рисунок). При стехиометрической норме П<sub>ак</sub> возрастали с повышением концентрации кислоты от



Зависимость потерь HNO<sub>3</sub> с газами ( $\Pi_{atc}$ ) при азотнокислотном разложении 1000 г кингисеппского фосфорита от концентрации кислоты C (1), от температуры разложения T (2), от времени разложения  $\tau$  (3), от нормы кислоты N (4) и от количества добавки карбамида (5).

Таблица 2

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<sub>3</sub> над азотной кислотой или над ее смесью с фосфорной [16, 17]. Исключение составляет повышение Пак при снижении концентрации кислоты от 30 до 20%, что требует дальнейшего изучения.

Добавление карбамида приводило к резкому снижению Пак. 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 Пак от технологических параметров процесса при разложении кингисеппского фосфорита такой же, как и у тоолсеского фосфорита чистого типа [6], с той разницей, что Пак во втором случае в 10-20 раз выше. Указанная разница объясняется более высоким содержанием пирита в тоолсеском фосфорите.

Таким образом, потери HNO3 самые низкие при разложении магнезиального 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 удобре-
- 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.
- Аасамяэ Э., Саар В. О пенообразовании при азотнокислотном разложении фосфоритов Прибалтики // Изв. АН ЭССР. Хим., 1989, 38, № 1, 1—5.
  Аасамяэ Э., Вейдерма М. Оценка эстонских фосфоритных концентратов как сырья для кислотной переработки // Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 4, 242—245.
- Арумээль Э., Кудрявцева Е. О взаимодействии пирита с азотной кислотой // Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 3, 165—168.
  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-сер-
- нокислотном разложении фосфатного сырья // Изв. АН ЭССР. Хим., 1986, 35, № 1, 1-6.
- 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 азотнокислотно-сульфатную переработку природных фосфатов // Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 1, 1-7.
- 12. Rosenzweig, M. Urea cuts NOx 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 NPK-удобрений азотнокислотным разложением фосфата // Тр. НИУИФ, 1976, вып. 228, 49—51. 14. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормо-
- вых фосфатов. М., 1975.
- Вильбок Х. О. Определение неорганического и органического углерода в фосфоритах // Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1986, № 619, 39—44.
  Набиев М. Н. Азотнокислотная переработка фосфоритов, І. Ташкент, 1976, 305—307.
- 17. Справочник химика, 3. Л.-М., 1952, 248.

Таллинский политехнический инститит

Поступила в редакцию 19/XII 1988

## E. AASAMÄE, Veera SAAR

# HNO3 KAOD GAASIDEGA BALTIKUMI FOSFORIITIDE LÄMMASTIKHAPPELISEL LAGUNDAMISEL

On uuritud HNO<sub>3</sub> kadude olenevust fosforiidi tüübist ning protssesi tehnoloogilistest tingimustest (temperatuur, HNO<sub>3</sub> hulk ja kontsentratsioon, lagundamisaeg) ning selgi-tatud, 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 HNO<sub>3</sub> 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  $HNO_3$ has been studied. It has been established that the losses of HNOa are smallest when using magnesium-containing (the Kingissepp deposit) and ferroidic (nonpyritic) phospho-rites, but the influence of process variables on the losses is similar regardless of the type of phosphorite.