Ep. 5. 66

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. KEEMIA
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ХИМИЯ
PROCEEDINGS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE ESTONIAN SSR. CHEMISTRY

1986, 35, 1

https://doi.org/10.3176/chem.1986.1.01

УДК 542.928.2+661.632.12.092.82

Е. КУДРЯВЦЕВА, Э. ААСАМЯЭ, М. ВЕЙДЕРМА

ПОТЕРИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ АЗОТНО-СЕРНОКИСЛОТНОМ РАЗЛОЖЕНИИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Азотнокислотная переработка фосфатного сырья на нитрофоску сопровождается выделением в газовую фазу азотсодержащих соединений и потерями в связи с этим азотной кислоты [1, 2]. Например, при промышленной переработке ковдорского апатита из реакторов разложения выделяются пары азотной кислоты и оксиды азота в количестве до 40 кг/ч в пересчете на NO_3^--ион [2]. В общем случае одна часть потерь вызвана испарением азотной кислоты, другая — выделением оксидов азота, находящихся в технической азотной кислоте либо образующихся в результате взаимодействия ее с примесями фосфатного сырья (пиритом, органическим веществом и др.).

Целью данного исследования было определение потерь азотной кислоты при азотно-сернокислотном разложении фосфатного сырья, а также выявление возможностей их сокращения.

В качестве сырья использовали хибинский и ковдорский апатиты, а также чистую разновидность эстонского фосфорита Раквереского месторождения [3] (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика проб фосфатного сырья

Показатели, %	Образцы концентратов фосфатного сырья		
	хибинский апатит	ковдорский апатит	эстонский фосфорит
Содержание:			
P_2O_5	39,2	37,8	31,8
CaO	52,0	52,7	48,3
MgO	—	2,9	1,0
$Fe_2O_{3общ}$	0,4	0,2	1,3
в том числе пиритного	0,1	0,1	0,2
CO_2	0,2	2,6	5,3
F	3,3	1,1	2,9
нерастворимого остатка	1,2	0,7	6,2
Отношение:			
$CaO:P_2O_5$	133	139	152
$MgO:P_2O_5$	—	7,5	3,1
Содержание фракции + 180 мкм	8,0	10,7	42,2

На основании показателей производства нитрофоски [4] были выбраны следующие условия экспериментов: 1) норма HNO_3 и H_2SO_4 70 и 60% соответственно от стехиометрической нормы, рассчитанной

ENSV TA TALLINN

по содержанию CaO в фосфатном сырье; 2) концентрация азотной и серной кислот 55 и 92,4% соответственно; 3) температура в реакторе 50 и 75 °С.

Разложение фосфата осуществляли в две стадии по 1 ч. Использовали стеклянный реактор, снабженный механической лопастной мешалкой. На первой стадии в реактор помещали заданное количество азотной кислоты, затем в течение 1—2 мин добавляли фосконцентрат. На второй стадии проводили доразложение фоссырья серной кислотой, которую дозировали в течение 15—20 мин. В опытах с фосфоритом применяли также пеногаситель — 5%-ный раствор сукцинола в количестве 1—1,2 г (в пересчете на 100%-ное вещество) на 1 кг фосфорита. Улавливание выделяющихся из реактора газов происходило в присоединенной к нему системе абсорбции.

Вначале в качестве фосфатного сырья исследовали хибинский апатит. Сравнивали два метода определения HNO_3 из абсорбционных растворов: титрование раствором NaOH и отгонку с применением сплава Деварда [5, 6]. Есть данные [7], что потери HNO_3 зависят от скорости газа. Мы проверили зависимость потерь HNO_3 от скорости прохождения газа через абсорбционный раствор (6%-ный H_2O_2) в диапазоне 0,3—1,0 л/мин. Перед двумя абсорберами был установлен каплеуловитель, предназначенный для конденсации паров и улавливания фтористых газов. Фтор в абсорбционных растворах определяли с помощью ионселективного электрода [5].

Таблица 2

Определение HNO_3 и фтора в абсорбционных растворах при обработке хибинского апатита при 75 °С

Показатели	Скорость газа, л/мин		
	1,0	0,5	0,3
Количество HNO_3, г на 1 кг апатита			
в каплеуловителе:			
титрованием	11,3	6,7	2,5
отгонкой	2,8	2,6	1,4
в абсорберах на первой стадии разложения:			
титрованием	4,8	3,8	1,3
отгонкой	3,4	2,9	1,3
в абсорберах на второй стадии разложения:			
титрованием	6,3	4,8	1,1
отгонкой	3,1	2,6	0,8
всего:			
титрованием	22,4	15,3	4,9
отгонкой	9,3	8,1	3,5
Количество фтора, г на 1 кг апатита			
в каплеуловителе	1,6	1,9	0,4
в абсорберах на первой стадии разложения	0,2	0,3	0,1
в абсорберах на второй стадии разложения	0,5	0	0,2
всего	2,3	2,2	0,7

Данные экспериментов (табл. 2) показывают, что методом титрования получаются завышенные результаты потерь HNO_3, поскольку одновременно титруются и абсорбированные соединения фтора. Анализом абсорбционных растворов установлено, что выделялось до 8%

фтора, введенного с сырьем. Определенные отгонкой действительные потери HNO_3 составляли 3,5—9,3 г на 1 кг апатита. Они возрастали с увеличением скорости газа до 0,5 л/мин существенно, а с дальнейшим увеличением скорости незначительно. С увеличением продолжительности разложения от 2 до 4 ч потери HNO_3 возрастали мало.

Следующую серию опытов проводили при постоянной скорости газов (0,5 л/мин) с использованием трех различных видов сырья (табл. 1). Условия экспериментов оставались прежними. В некоторых опытах добавляли карбамид, снижающий потери HNO_3 [2, 8, 9]. В качестве абсорбционных растворов использовали последовательно: 1) H_2O — для улавливания паров HNO_3 и NO_2; 2) H_2O_2 — для поглощения NO. Образующуюся в поглотительных сосудах HNO_3 определяли отгонкой, общую кислотность растворов — титрованием.

Таблица 3

Влияние добавок карбамида и снижения температуры разложения на потери HNO_3

Показатели	Фосфатное сырье								
	хибинский апатит			ковдорский апатит			эстонский фосфорит		
Температура, °С	75	75	50	75	75	50	75	75	50
Добавка карбамида, г на 1 кг фоссырья	0	1,5	0	0	1,5	0	0	30	0
Потери HNO_3 в газовую фазу, г на 1 кг фоссырья									
на первой стадии:									
в абсорбере с водой	2,3	1,4	0,6	1,9	0,8	0,6	8,0	0,5	4,7
в абсорбере с раствором H_2O_2	0,1	0	0,1	0,1	0	0,1	1,2	0	1,3
суммарно	2,4	1,4	0,7	2,0	0,8	0,7	9,2	0,5	6,0
на второй стадии:									
в абсорбере с водой	4,8	4,0	0,3	3,8	3,8	0,9	7,2	2,3	6,6
в абсорбере с раствором H_2O_2	0,1	0	0	0,1	0	0,1	0,7	0	1,1
суммарно	4,9	4,0	0,3	3,9	3,8	1,0	7,9	2,3	7,7
всего	7,3	5,4	1,0	5,9	4,6	1,7	17,1	2,8	13,7
Потери HNO_3 от количества введенной кислоты, %	1,0	0,8	0,1	0,7	0,6	0,2	2,2	0,4	1,8

Как показывают результаты опытов, проведенных с апатитами при 75° (табл. 3), на первой стадии процесса около 95% соединений азота улавливалось водой в первом абсорбере. Поскольку присутствия NO_2 в газах визуально не обнаружено, значит, выделялись преимущественно пары HNO_3. На второй стадии разложения терялось HNO_3 приблизительно вдвое больше, чем на первой стадии, что вызвано возрастанием упругости ее паров над жидкой фазой [10]. Суммарные потери по двум стадиям для хибинского апатита немного выше, чем для ковдорского, — 1,0 и 0,7% соответственно от количества введенной HNO_3. В процессе переработки фосфорита потери HNO_3 в газовую фазу были в 2,3—3 раза больше, чем в опытах с апатитами, — 2,2% от введенной HNO_3. Визуально наблюдалось выделение из реактора NO_2. Результаты анализа абсорбционных растворов показали, что основное количество потерь составляли также пары HNO_3, но в сравнении с апатитами возрастало количество выделяющихся оксидов

азота за счет реагирования азотной кислоты с пиритом и органическим веществом, содержащимися в фосфорите. В опытах с фосфоритами потери HNO_3, определенные титрованием или отгонкой, мало различались между собой. Полученные результаты согласуются с данными по переработке ковдорского апатита в производственных условиях, и в этом случае основную часть общих потерь азота составляли пары азотной кислоты [2].

Известны различные методы, позволяющие предотвратить образование оксидов азота, либо уменьшить их выход при азотнокислотном разложении природных фосфатов [2, 9, 10–12].

В настоящей работе проверили возможность сокращения потерь HNO_3 введением карбамида и понижением температуры пульпы. Карбамид добавляли в количестве 0,15% от навески апатита [11] и 3% для фосфорита [13].

Результаты опытов (табл. 3) свидетельствуют о том, что введение карбамида полностью подавляет выделение оксидов азота и уменьшает выделение паров HNO_3. Характер распределения потерь по стадиям в общем не изменяется. Общие потери HNO_3 снижаются в опытах с апатитами в 1,3—1,4 раза, а в опытах с фосфоритом в 6 раз. Понижение температуры реакционной массы на 25° оказалось наиболее эффективным при разложении хибинского апатита — суммарные потери HNO_3 снизились в 7 раз. При переработке ковдорского апатита и эстонского фосфорита происходило снижение потерь в 3,5 и 1,25 раза соответственно. Степень разложения всех концентратов при этом оставалась высокой (98—99%). Понижение температуры пульпы уменьшало выделение фтора в газовую фазу в 5—15 раз.

Таблица 4

Определение отдельных азотсодержащих компонентов в газовой фазе при 75 °С

Показатели	Фосфатное сырье							
	хибинский апатит			ковдорский апатит			эстонский фосфорит	
Добавка карбамида, г на 1 кг фоссырья	0	5	30	0	5	30	0	30
Количество азотсодержащих компонентов в пересчете на HNO_3, г на 1 кг сырья								
на первой стадии разложения:								
пары HNO_3	1,9	1,4	1,2	1,4	0,8	0,7	6,1	0,6
NO	0,5	0	0	0,5	0	0	2,9	0
NO_2	0,2	0	0	0,1	0	0	0,8	0
суммарно	2,6	1,4	1,2	2,0	0,8	0,7	9,8	0,6
на второй стадии разложения:								
пары HNO_3	4,3	4,2	4,3	3,5	3,0	1,1	9,3	2,4
NO	0,4	0	0	0,3	0	0	1,6	0
NO_2	0,1	0	0	0,1	0	0	0,5	0
суммарно	4,8	4,2	4,3	3,9	3,0	1,1	11,4	2,4
всего	7,4	5,6	5,5	5,9	3,8	1,8	21,2	3,0
Доля отдельных азотсодержащих компонентов в общих потерях HNO_3, %:								
пары HNO_3	84	100	100	83	100	100	73	100
NO	12	0	0	14	0	0	21	0
NO_2	4	0	0	3	0	0	6	0

Наконец, провели эксперименты с целью раздельного определения компонентов потерь HNO_3 с введением и без введения карбамида. Условия разложения те же, что и при первых экспериментах, скорость газа составляла 0,5 л/мин. Несколько изменили систему абсорбции выделяющихся газов, используя последовательно: 1) 0,1 н. раствор NaOH для улавливания паров HNO_3 и смеси $NO+NO_2$; 2) 6%-ный раствор H_2O_2 для поглощения избытка NO. Общий азот из абсорбционных растворов определяли отгонкой, нитритную форму азота — титрованием 0,1 н. раствором $KMnO_4$. Это позволило раздельно определить пары HNO_3, NO и NO_2 в газах [14].

Опыты показали (табл. 4), что при разложении апатитов при 75° пары HNO_3 составили 83—84%, а NO 12—14% и NO_2 3—4% от общей массы потерь, при разложении фосфорита, соответственно, 73, 21 и 6% (при суммарных потерях в 3—3,5 раза больше, чем у апатитов). С введением карбамида в реакционную смесь выделение оксидов азота, как и в предыдущей серии опытов, было полностью устранено, а выделение паров HNO_3 сокращено при переработке апатитов в меньшей, при переработке фосфоритов в большей степени. В результате потери HNO_3 при разложении фосфоритов стали даже меньше, чем при обработке хибинского апатита.

Устранение выделения оксидов азота действием добавки карбамида объясняется их химическим взаимодействием [11], а снижение выделения паров HNO_3 — уменьшением упругости их паров над реакционной смесью.

Выводы

1. При азотно-сернокислотной переработке природных фосфатов для определения образующейся в абсорбционных растворах HNO_3 следует применять метод отгонки, в случае переработки эстонских фосфоритов допускается применение экспрессного метода — титрования.

2. Основное количество потерь HNO_3 (70—85%) связано с выделением из реакторов паров азотной кислоты. Потери в виде паров HNO_3 в стадии сернокислотной обработки выше, а в виде оксидов азота меньше, чем в начальной стадии азотнокислотного разложения.

3. При разложении эстонского фосфорита потери азотной кислоты в 3—3,5 раз выше (в зависимости от температуры), чем при использовании апатитов, в частности из-за большего выделения оксидов азота.

4. Добавки карбамида практически полностью подавляют выделение оксидов азота в газовую фазу, а также уменьшают выделение паров HNO_3. Этот прием особенно эффективен при переработке фосфорита. Увеличение добавки карбамида при переработке апатитов оказывается целесообразным лишь для ковдорского концентрата.

5. Снижение температуры пульпы с 75 до 50 °C позволяет значительно сократить выделение паров HNO_3 и рекомендуется к применению в частности при переработке апатитовых концентратов.

6. Снижение выделения паров HNO_3 возможно также путем уменьшения количества вытяжных газов из реакторов разложения фосфатного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гольдинов А. Л., Абрамов О. Б., Шишканов А. П.* Об источниках образования окислов азота при разложении апатитового концентрата азотной кислотой. — Ж. прикл. хим., 1977, № 6, 1196—1198.

2. *Мальцева И. М., Перочинская М. Б., Абашкина Т. Ф., Казак В. Г., Юдина Н. В., Караханова М. И.* Состав газовой фазы производства нитрофоски и пути уменьшения содержания вредных компонентов в ней. — Тр. НИУИФа, вып. 234. М., 1979, 29—36.
3. *Аасамяэ Э., Вейдерма М.* Оценка эстонских фосфоритных концентратов как сырья для кислотной переработки. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1983, 32, № 4, 242—245.
4. *Соколовский А. А., Унанянц Т. П.* Краткий справочник по минеральным удобрениям. М., 1977.
5. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. М., 1975.
6. *Bremner, J. B., Kerney, D.* Steam distillation methods for determination of ammonium nitrate and nitrite. — Analyt. Chim. Acta, 1965, 32, N 5, 485—495.
7. *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.
8. *Мальцева И. М., Перочинская М. Б., Янкин В. М., Латышева Н. П., Шмульян Е. К., Суслова О. С.* Изучение возможности уменьшения выделения окислов азота при получении NPK-удобрений азотнокислотным разложением фосфатов. — Тр. НИУИФа, вып. 228. М., 1976, 49—51.
9. *Беглов В. М., Кузнецов А. Е., Магрилова А. Х., Федорова И. Н.* Способ устранения выделения окислов азота при азотнокислотном разложении фосфоритов. — Узб. хим. ж., 1975, № 4, 56—58.
10. *Атрощенко В. И., Каргин С. И.* Технология азотной кислоты. М., 1970.
11. *Гольдинов А. Л., Абрамов О. Б., Шишканов А. П.* О применении мочевины при азотнокислотной переработке апатитового концентрата. — Тр. НИУИФа, вып. 234. М., 1979, 29—36; Ж. прикл. хим., 1978, 51, № 10, 2161—2164.
12. *Аасамяэ Э. Э., Вейдерма М. А., Кудрявцева Е. Н.* Исследование азотнокислотного разложения тоолсеского фосфорита. — Тр. Таллин. политехн. ин-та, 1980, № 479, 3—11.
13. *Аасамяэ Э., Вейдерма М.* Азотнокислотно-сульфатная переработка фосфоритов Раквереского месторождения. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1984, 33, № 2, 73—78.
14. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений, 2. М., 1969.

Таллинский политехнический институт

Поступила в редакцию
7/VI 1985

J. KUDRJAVTSEVA, E. AASAMÄE, M. VEIDERMA

LÄMMASTIKHAPPE KAOD FOSFAATTOORAINE LAGUNDAMISEL LÄMMASTIK- JA VÄÄVELHAPPE SEGUGA

On uuritud lämmastikuühendite eraldumist gaasifaasi Hibiini ja Kovdori apatiidi ning Eesti fosforiidi happelisel lagundamisel nitrofoska saamise protsessis kaltsiumsulfaadi filtrimiseta. Täpsustati HNO_3 kadude määramise metoodikat ja määrati nende sõltuvus reaktorist väljuvate gaaside hulgast. Näidati, et HNO_3 kadusid on võimalik oluliselt vähendada, lisades reaktorisse karbamiidi või alandades reaktsioonisegu temperatuuri.

J. KUDRYAVTSEVA, E. AASAMÄE, M. VEIDERMA

HNO_3 LOSSES IN THE PROCESS OF DECOMPOSITION OF PHOSPHATE ROCK WITH A MIXTURE OF NITRIC AND SULPHURIC ACIDS

Emission of gaseous nitrogen compounds during the acidulation of Kola and Kovdor apatite or Estonian phosphorite in the process of producing nitrophoska without the filtering of calcium sulphate has been studied. Methods of determining HNO_3 losses have been controlled. The possibility of a considerable reduction of HNO_3 losses by adding urea or decreasing the temperature has been established.