

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 631.8+66.011

С. С. Караханиян, Г. О. Григорян и И. М. Махтесян

Комплексная переработка поваренной соли

III. Разложение апатитового концентрата бисульфатом аммония

Ранее нами были сообщены результаты разложения хлористого аммония, полученного при комплексной переработке поваренной соли серной кислотой с получением бисульфата аммония и стопроцентного хлористого водорода [1]. В данной работе приводятся результаты исследования получения азотно-фосфорного удобрения разложением апатитового концентрата бисульфатом аммония.

В работе [2] есть указание о возможности разложения лишь реактивного фосфата бисульфатом аммония. Экспериментальный материал по изучению кинетики разложения апатитового концентрата не приводится. С целью установления оптимальных технологических условий нами изучалось разложение апатитового концентрата с содержанием: P_2O_5 — 39,4%, CaO — 52,2%, R_2O_3 — 1,4%, MgO — 0,3%, F_2 — 3,0%, нерастворимый остаток — 2,0%, ппп — 1,5%, (влага — 0,5%), в зависимости от температуры опыта, концентрации, нормы кислоты, продолжительности варки. Бисульфат аммония для опытов синтезировался из серной кислоты и хлористого аммония [3]; молярное соотношение в нем аммиака и серной кислоты колебалось от 1 до 1,05. При определении количества бисульфата аммония, необходимого для полного разложения 100 весовых частей апатитового концентрата (норма серной кислоты), NH_4HSO_4 рассматривался как эквивалентная смесь сульфата аммония и серной кислоты; при этом сульфат аммония рассматривался как нейтральная соль, не участвующая в реакции.

Опыты проводились на экспериментальной установке (рис. 1). Содержание P_2O_5 определялось весовым методом, азота — методом Кьельдаля [4].

Влияние температуры. Известно, что с увеличением температуры увеличивается скорость разложения фосфоритов серной кислотой [5]. Установлено, что при разложении фосфоритов Кара-Тау серной кислотой (55%-ной) в течение десяти минут степень разложения фосфоритов в зависимости от температуры (50, 60, 70, 80, 90°C) составляет соответственно 38,6, 43,5; 46,6; 60,5; 71,25% [6].

Разложение апатитового концентрата бисульфатом аммония изучалось при температурах от 30 до 100°C, концентрации бисульфата

аммония 50%, продолжительность варки 60 минут, норме кислоты 164 в. ч. (что в пересчете на серную кислоту составляет 70 в. ч.) бисульфата аммония на 100 в. ч. апатита.

Для изучения зависимости степени разложения от времени хранения при постоянной влажности готовая пульпа после опыта хранилась в чашках Петри. Результаты опытов представлены на рисунке 2.

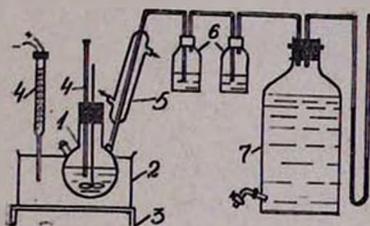


Рис. 1. Схема установки для разложения апатита бисульфатом аммония. 1 — реактор, 2 — термостат, 3 — электроплитка, 4 — термометр, 5 — холодильник, 6 — поглотители, 7 — баллон, 8 — манометр.

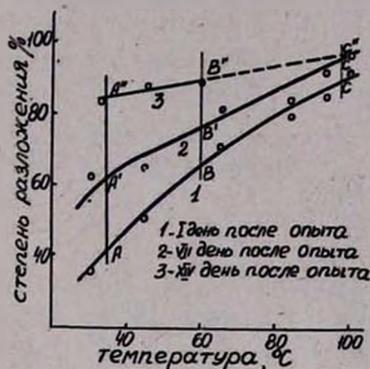


Рис. 2. Влияние температуры на степень разложения апатитового концентрата бисульфатом аммония.

Как следует из рисунка, с увеличением температуры опыта от 30 до 100° степень разложения растет от 35,4 до 93,5%. Если серная кислота разлагает фосфорит при 80° на 96% [6], то бисульфат при 100% (в одинаковых условиях) доводит степень разложения до 93,5%. Как следует из рисунка 2, с увеличением температуры степень разложения апатита увеличивается, что приводит к уменьшению доли разложения апатита при хранении (высота отрезка AA¹A¹ на рисунке уменьшается). Разложение апатита как серной кислотой, так и бисульфатом происходит стадийно, так как в среде серной кислоты и бисульфата монокальций фосфат превращается в сульфат кальция и фосфорную кислоту, которая в дальнейшем взаимодействует с неразложившейся частью фосфата. Из рисунка 2 следует также, что апатит после семи суток хранения имеет степень разложения 96%. В производстве простого суперфосфата аналогичные результаты получаются после трех-четырёхнедельного хранения суперфосфата на складе. Увеличение в данном случае в три-четыре раза скорости разложения апатита при хранении объясняется нами следующим образом: в случае разложения апатита 50%-ным раствором бисульфата аммония в полученной пульпе жидкой фазы больше, чем в случае образования суперфосфатной массы, что способствует образованию крупных кристаллов гипса. Наличие крупных кристаллов и жидкой фазы способствует

Известия XVIII, 5—6

уменьшению диффузионного сопротивления пограничного слоя раздела фаз и создаются благоприятные условия для взаимодействия апатита с фосфорной кислотой, количество которой в пульпе после семидневного хранения составляет 5—6% (см. рис. 3), а в суперфосфатной массе после вызревания 5—7% [7].

Концентрация бисульфата аммония и продолжительность пребывания пульпы в реакторе. Концентрация бисульфата аммония при постоянных параметрах процесса изменяется от 50 до 75%. Результаты опытов представлены на рисунке 4. Как следует из рисунка,

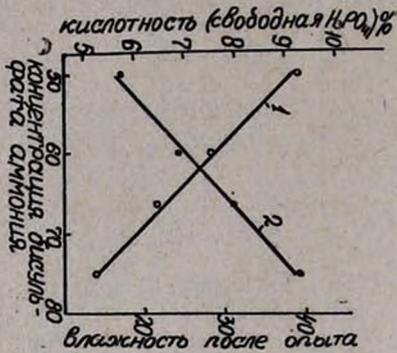


Рис. 3. Зависимость содержания H_3PO_4 (1) и влажности пробы (2) после опыта от исходной концентрации бисульфата аммония.

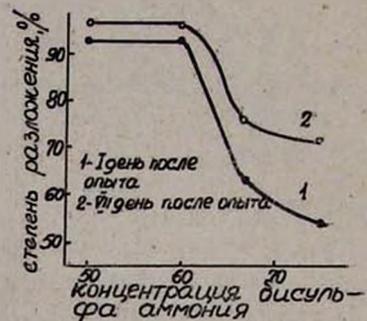


Рис. 4. Зависимость степени разложения апатитового концентрата от концентрации бисульфата аммония.

при снижении концентрации бисульфата снижается и степень разложения апатитового концентрата. Так, при использовании 50%-ного бисульфата аммония степень разложения концентрата равна 92,5%, а при 75% — 53,1%. Конечная влажность при этом снижается от 34% до 14,01%, а кислотность (H_3PO_4 свободная) в продукте растет, достигая 10,6% (рис. 3).

Увеличение концентрации NH_4HSO_4 приводит к образованию малых по размеру кристаллов гипса, обволакивающих апатит и увеличивающих диффузионное сопротивление поверхностного раздела фаз жидкость (кислота) — апатит, чем и объясняется уменьшение степени разложения апатита. Влияние продолжительности пребывания пульпы в реакторе изучалось при 60, 120 и 240 минутах при температуре опыта 95°C и норме кислотности 70 в. ч. Результаты опытов представлены в таблице.

Как следует из полученных результатов, с увеличением продолжительности пребывания пульпы в реакторе степень разложения апатита удается довести до 91%.

Влияние нормы кислоты. Известно [5], что на производство простого суперфосфата расходуется 68—72 в. ч. серной кислоты на 100 в. ч. апатитового концентрата. Попытка получить дикальцийфос-

фат (цитратно-растворимая форма) уменьшением нормы кислоты или другим способом не дала положительных результатов.

Таблица

Влияние продолжительности пребывания пульпы в реакторе на процесс разложения апатитового концентрата

| Продолжительность варки в минутах | Содержание P_2O_5 в готовой пульпе, % | Содержание $P_2O_{5\text{зусв.}}$, % | $\frac{P_2O_{5\text{зусв.}}}{P_2O_{5\text{общ.}}} \cdot 100$ |
|-----------------------------------|---|---------------------------------------|--|
| 60 | 12,65 | 10,90 | 86,3 |
| 120 | 12,55 | 11,40 | 90,4 |
| 240 | 22,55 | 11,42 | 91,0 |

Нами апатитовый концентрат разлагался бисульфатом аммония при норме кислоты 100, 90, 80, 70, 60% от нормы кислоты, принятой в производстве суперфосфата. Результаты экспериментов представлены на рисунке 5. Как следует из рисунка, степень разложения снижается в зависимости от количества введенного бисульфата аммония непропорционально. Так, например, при снижении кислотности на 10% степень разложения понижается на 7%, при 20% — на 9%; при 30% — на 17% и т. д., т. е. реакция протекает при повышении нормы кислоты.



Рис. 5. Зависимость степени разложения апатитового концентрата от нормы кислоты в пересчете на бисульфат аммония.

Следовательно, можно достичь полного разложения апатитового концентрата, вводя количество бисульфата аммония меньше расчетного. Это объясняется наличием в реакционной смеси сульфата аммония. Влияние сульфата аммония на снижение нормы кислотности будет рассмотрено в следующих сообщениях.

Выводы

Изучено разложение апатитового концентрата бисульфатом при разных температурах опыта, концентрации бисульфата аммония, нормах серной кислоты (в пересчете на бисульфат аммония) и продолжительности пребывания пульпы в реакторе. Установлено, что для полного процесса разложения оптимальными условиями являются: температура 95°, концентрация бисульфата 60%, время перемешивания 120 минут, количество бисульфата аммония для разложения 100 в. ч.

апатитового концентрата 164 в. ч. (в пересчете на серную кислоту). Показана возможность получения сложного двухкомпонентного азот-фосфорного удобрения, в котором количество питательных для растений элементов составляет в общем 22,35%, в том числе P_2O_5 — 13,9%, N_2 — 8,45%.

Ереванский научно-исследовательский институт химии (ЕрНИИХИМ)
Госкомитета химии при Госплане СССР

Поступило 16 XII 1964

Ս. Ս. Կարախանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան և Ի. Մ. Մախտեսյան

ԿԵՐԱՎՐԻ ԱՂԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

III. Ապատիտային կոնցենտրատի քայքայումը ամոնիումի բիսուլֆատով

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված է ամոնիումի բիսուլֆատի ապատիտային կոնցենտրատի լրիվ քայքայման հնարավորությունը: Ցույց տրված, որ այդ պրոցեսի համար օպտիմալ պայմաններ են հանդիսանում ջերմաստիճանը $96-98^\circ$, ամոնիումի բիսուլֆատի սկզբնական կոնցենտրացիան $40-50\%$, թթվախուժյան նորման վերահաշվարկած ամոնիումի բիսուլֆատի վրա 164 կգ. մ. 100 կգ. մ. ապատիտային կոնցենտրատի դիմաց և փոխազդման ժամանակամիջոցը՝ 60 րոպե:

Նշված պայմաններում ստացվում է $28-33\%$ խոնավույթյուն պարունակող պուլպա, որում հղած ապատիտային կոնցենտրատի վերջնական քայքայման համար անհրաժեշտ է հասունացման 7 օր ժամանակամիջոց:

Ստացված պարարտանյութում (վերահաշվարկած չորի վրա) ջրալուծելի ֆոսֆորական անհիդրիդը կազմում է $13,9\%$, իսկ ազոտը՝ $8,45\%$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Изв. АН АрмССР, ХН 1 573 (1964).
2. Mohajir Akhter, Dater D. S., J. Indian Chem. Soc. Industr. and New Ed. 18, 1 (1955).
3. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, (1965).
4. А. П. Грошев, Технический анализ, Госхимиздат, Москва, 1953.
5. Е. Б. Бруцкус, М. Л. Чепелевецкий, ИСФАН, АН СССР, 283 (1950).
6. М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Новые методы получения минеральных удобрений, Госхимиздат, Ленинград, 1962.
7. М. Л. Чепелевецкий, Е. Б. Бруцкус, Суперфосфат. Физико-химические основы производства, Госхимиздат, Москва, 1958.
8. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, Госхимиздат, Ленинград, 1961.