

С. С. Карахяни и Г. О. Григорян

Комплексная переработка поваренной соли

IV. Разложение апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония и химизм процесса

Ранее нами было рассмотрено получение азотно-фосфорного удобрения с соотношением $N:P=0,63:1$ разложением апатитового концентрата бисульфатом аммония [1].

В данной работе изучены кинетика и химизм процесса получения азотно-фосфорного удобрения с соотношением $N:P=1:1$, содержащего $N-10-11\%$, $P_2O_5-10,5-11,5\%$, разложением апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония с молярным соотношением

$M \frac{NH_3}{H_2SO_4} = 1,30-1,35$. Эта смесь является одним из полупродуктов,

получаемых при комплексной переработке поваренной соли [2]. Осуществление предложенной схемы даст возможность регулировать содержание питательных элементов в удобрении, что в свою очередь позволит использовать данные сложные удобрения под различные культуры.

С целью установления оптимальных технологических условий этого процесса нами изучалось разложение апатитового концентрата при различных температурах опыта, концентрациях и нормах кислоты. Условия опыта и аналитический контроль идентичны описанным в предыдущем сообщении [1].

Влияние температуры. Зависимость степени разложения апатитового концентрата от температуры изучалась в температурном интервале от 50 до 100°. Результаты опытов представлены на рисунке 1. Как следует из рисунка, с повышением температуры скорость разложения апатитового концентрата растет, и при температурах 80 и 90° имеем выход соответственно 91,3 и 93,4% против 80 и 83% при разложении бисульфатом аммония. Это объясняется тем, что сульфат аммония — не инертная добавка, и реакция протекает в среде при более повышенной кислотности ($H_3PO_{4\text{своб.}} = 7,4\%$ против 5,75% в случае бисульфата аммония).

Влияние концентрации смеси сульфата-бисульфата аммония. Изучалось влияние концентрации смеси на степень разложения апатитового концентрата в пределах от 40 до 65% (верхний предел об-

условлен растворимостью смеси сульфата-бисульфата аммония). Результаты опытов приведены в таблице 1.

Как следует из экспериментальных данных, оптимальной концентрацией смеси сульфата-бисульфата аммония для полного разложения апатитового концентрата является 50—55%; при этом влажность пробы составляет 30—34%. Здесь также, как и в случае применения бисульфата аммония, процесс разложения протекает в две стадии (образование H_3PO_4 и дальнейшая нейтрализация апатита фосфорной кислотой), чем и объясняется полное разложение апатита после семисуточного хранения.

Роль сульфата аммония при сокращении нормы кислоты в процессе разложения апатитового концентрата.

При соотношении $M \frac{NH_3}{H_2SO_4} = 1,33$ норма кислоты менялась от 100 до 70% от стехиометрической нормы. Результаты опытов представлены в таблице 2.

Таблица 1

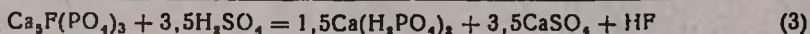
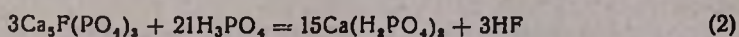
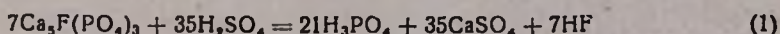
Концентрация исходной смеси, %	I день		VII день		Примечание
	Степень разложения %	Влажность %	Степень разложения %	Влажность %	
40,0	94,0	53,8	100	53,1	1. Температура опыта — 100°
50,0	93,6	40,3	96,0	38,9	2. Время варки — 60 минут
55,5	78,1	34,6	97,5	32,9	3. Норма кислотности — 70 весовых частей
60,0	62,0	31,4	88,0	28,05	(в пересчете на смесь сульфата-бисульфата аммония на 100 весовых частей апатитового концентрата)
65,2	59,0	25,6	85,1	25,5	

Как следует из таблицы 2, при сокращении нормы кислоты на 30% степень разложения снижается в опыте от 93,6% до 75%, а после семи суток хранения — от 96% до 80,5%, т. е. при хранении реакция разложения апатита продолжается и экономия кислоты, в основном, происходит при вылеживании продукта, что подтверждается наличием дополнительных реакций, продукты которых и разлагают апатит.

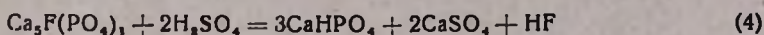
Таблица 2

Соотношение подаваемого количества к норме кислоты на производстве простого суперфосфата	I день		VII день		Примечание
	Степень разложения, %	Влажность пробы, %	Степень разложения, %	Влажность пробы, %	
1,000	93,6	40,2	96,0	38,9	1. Температура опыта — 100°.
0,966	89,0	42,5	95,6	41,0	2. Время варки — 60 минут.
0,900	86,4	42,0	97,0	40,8	3. Концентрация исходной смеси сульфат-бисульфата аммония 50%.
0,850	81,4	41,8	94,2	41,4	В полученном продукте P_2O_5 находится в водно-растворимой форме.
0,780	79,5	41,7	89,1	38,6	
0,700	75,0	40,0	80,5	39,4	

Химизм процесса. Разложение апатитового концентрата бисульфатом аммония. Известно, что разложение апатитового концентрата серной кислотой протекает в две стадии, согласно уравнениям:



Однако теоретически не исключена также реакция образования цитратно-растворимого дикальций-фосфата,



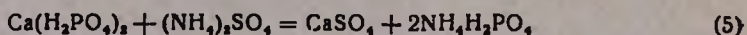
при которой норма кислоты сокращается вдвое.

Несмотря на ожидаемый крупный народнохозяйственный эффект, до сегодняшнего дня не разработаны технические условия, обеспечивающие протекание реакции 4.

По аналогии с химизмом получения суперфосфата (реакция 3) можно предположить, что при полной норме кислоты разложение апатитового концентрата бисульфатом аммония должно сопровождаться образованием монокальцийфосфата, гипса и сульфата аммония. Однако в работе [3] указывается, что разложение фосфатного сырья серной кислотой в присутствии сульфата аммония приводит к сокращению нормы кислоты. В указанной работе не разъясняется механизм процесса.

В данной работе делается попытка на примере разложения апатитового концентрата бисульфатом аммония и смесью сульфата-бисульфата аммония выяснить химизм данного процесса. В наших исследованиях использованы оптические методы анализа, теоретические расчеты, а также отдельные эксперименты с целью подтверждения выдвинутой схемы. Так, оптическими исследованиями полученного азотно-фосфорного удобрения были обнаружены призматически удлиненные кристаллы моноаммонийфосфата с характерной интерференционной

окраской: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ является продуктом обменной реакции между монокальцийфосфатом и сульфатом аммония по уравнению:



С целью доказательства протекания реакции (5) проводились следующие опыты.

Опыт 1. К 50 г полученного удобрения добавлялось 200 г воды. После репульпации (10 минут) осадок фильтровался и промывался при 80° трехкратной репульпацией (количество промывных вод — 480 мл). Анализы на Ca^{++} , NH_3 , P_2O_5 , SO_4^{--} в осадке и в растворе показали наличие ионов кальция в растворе в пределах растворимости $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а соотношение NH_4^+ , SO_4^{--} , PO_4^{---} в растворе соответствует формуле $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, а Ca^{++} и SO_4^{--} в осадке — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Опыт 2. Изучалось взаимодействие синтезированного монокальцийфосфата и сульфата аммония в условиях разложения апатитового концентрата бисульфатом, т. е. при температуре 98° и продолжительности перемешивания 60 минут в присутствии свободной фосфорной кислоты (5,6%-ной) и в отсутствие последней. Полученный осадок отфильтровывался и промывался.

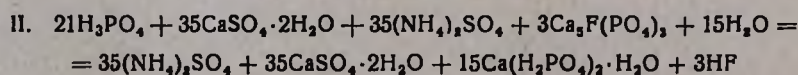
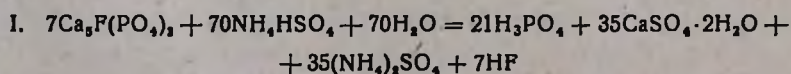
Количества SO_4^{--} , Ca^{++} , NH_3 и P_2O_5 в осадке и фильтрате приведены в таблице 3.

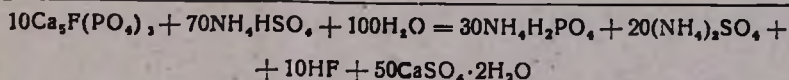
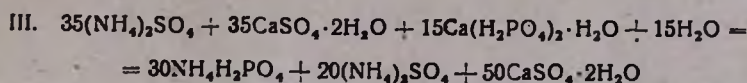
Таблица 3

	SO_4^{--} г	Ca^{++} г	NH_3 г	P_2O_5 г
В осадке	1,718	0,705	0,016	0,026
В фильтрате (500 мл)	3,406	0,089	1,950	3,440

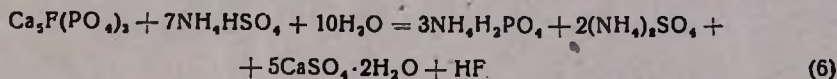
Незначительное содержание NH_3 и P_2O_5 в осадке Ca^{++} в фильтре свидетельствует о протекании реакции (5).

В двух параллельных опытах — с использованием свободной H_3PO_4 и без нее — степень превращения $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ составляла соответственно 90 и 100%, т. е. обменная реакция между монофосфатом кальция и сульфатом аммония практически протекает до конца. Микроскопическими анализами полученного продукта, а также спектральными экспериментами было подтверждено образование моноаммонийфосфата и отсутствие $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в полученном азотно-фосфорном удобрении. Таким образом, при разложении апатитового концентрата бисульфатом аммония имеет место следующая трехстадийная реакция:



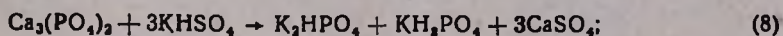
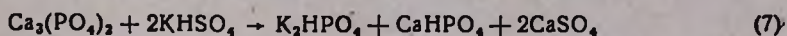


или



Механизм реакции разложения апатитового концентрата при сокращенной норме кислоты. В случае разложения апатитового концентрата сокращенной нормой серной кислоты полностью разложить апатитовый концентрат не удастся; поэтому серная кислота всегда берется с избытком примерно на 10%.

В работе [4], в которой исследовано разложение природного фосфорита бисульфатами калия и натрия, указывается, что в зависимости от нормы кислоты протекают следующие реакции:



т. е. при протекании реакций 7 и 8 возможно сокращение нормы кислоты соответственно на 50 и 25%.

В наших исследованиях при разложении апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония норма кислоты сокращается, однако P_2O_5 находится в воднорастворимой форме. Следовательно, попытка объяснить механизм реакции на основе уравнений (7) и (8) не удается.

Данное исследование отличается от работы [4] тем, что нами изучается разложение не природных фосфоритов и что для разложения применяется бисульфат аммония взамен бисульфатов щелочных металлов. С целью приближения условий наших опытов к опытам, описанным в работе [4], изучалось разложение апатитового концентрата бисульфатом калия. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4

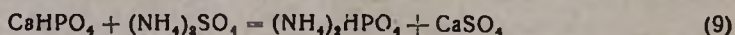
Норма кислотности в пересчете на бисульфат калия, %	Степень разложения		Содержание P_2O_5 в пробе на VII день		Примечание
	I день	VII день	воднорастворимый	цитратно-растворимый	
100,0	77,5	90,0	10,65	—	Температура опыта — 100°
95,5	69,5	70,4	9,80	0,0013	Влажность пульпы после опыта — 38%. Время перемешивания — 60 минут.
86,3	65,0	68,0	9,50	0,070	
79,0	57,2	68,9	9,55	0,022	
73,0	43,5	46,8	6,45	—	
63,5	42,3	44,2	6,35	0,06	

Как следует из таблицы 4, при сокращении нормы кислоты до 36,5% цитратнорастворимая форма P_2O_5 практически отсутствует. Таким образом, при разложении апатитового концентрата бисульфатом аммония протекание реакции 7 исключено.

Нами изучалось разложение реактивного фосфата (ВТУ МКП-21 3—91) фосфорной кислотой, а также эквимолекулярной смесью фосфорной кислоты и моноаммоний фосфата. Результаты опытов убеждают в том, что в этом случае образуется $CaHPO_4$, т. е. $NH_4H_2PO_4$ в указанной среде разлагает фосфорит.

Попытка воспроизвести результаты этих опытов при разложении апатитового концентрата нам не удалась. В этом случае был получен P_2O_5 только в воднорастворимой форме, а степень разложения по P_2O_5 составила 50%. Не удалось также экспериментально подтвердить предположение о механизме реакции при сокращении нормы кислоты при взаимодействии апатита с сульфатом аммония или моноаммоний-фосфоритом.

При сокращении нормы кислоты возможность образования $CaHPO_4$ увеличивается и присутствующий в реакционной зоне $(NH_4)_2SO_4$ взаимодействует с образовавшимся дикальцийфосфатом, переводя HPO_4^{2-} -ион в раствор в виде $(NH_4)_2HPO_4$ по уравнению:



Для экспериментального подтверждения возможности протекания реакции (9) по разложению апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония нами был проведен следующий опыт.

Изучалось взаимодействие синтетического $CaHPO_4$ с 2,33 молекулами сульфата аммония в присутствии фосфорной кислоты, при температуре 98°, продолжительности перемешивания 60 минут, содержании свободной H_3PO_4 — 5,6% и влажности пульпы — 38%. Полученные аналитические данные показывают, что выход $CaSO_4$ составляет 65,1%. Если предположить, что сначала H_3PO_4 взаимодействует с $CaHPO_4$, а затем образующийся продукт реакции $Ca(H_2PO_4)_2$ взаимодействует с сульфатом аммония, то расчетный выход реакции составит 26%. В действительности выход реакции (9) на 39% выше, что подтверждает наличие обменной реакции между $CaHPO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$. Увеличение выхода в присутствии фосфорной кислоты объясняется увеличением растворимости $CaHPO_4$ в этой среде.

Таким образом, при разложении фосфорного сырья бисульфатом аммония в отличие от образования суперфосфатной массы, вследствие протекания обменной реакции (5) при полной и реакции (9) при неполной норме кислоты образуются моно- и диаммонийфосфаты. Этим и объясняется отсутствие цитратнорастворимой формы P_2O_5 и роль сульфата аммония при сернокислотном разложении фосфоритов.

В ы в о д ы

Изучено разложение апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония с молярным соотношением $M \frac{NH_3}{SO_4} = 1,33$ при различных температурах опыта, концентрациях бисульфата аммония, нормах кислоты.

Установлено, что для процесса разложения апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония оптимальными являются температура — 90° , концентрация смеси сульфата-бисульфата — 50—55%, продолжительность варки — 60 минут. Показана возможность получения сложного азотно-фосфорного удобрения с соотношением $N:P = 1:1$. На основе оптических исследований, теоретических расчетов, а также отдельных экспериментов доказано, что при полной норме кислоты весь усвояемый фосфорный ангидрид находится в виде моноаммоний-фосфата. Показано, что сокращение нормы кислоты при разложении апатитового концентрата смесью сульфата-бисульфата аммония объясняется образованием диаммонийфосфата в результате обменной реакции между образовавшимся в процессе разложения дикальций-фосфатом и сульфатом аммония.

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

Поступило 16 XII 1964

Ս. Ս. Կառախանյան և Գ. Հ. Գրիգորյան

ԿԵՐԱԿՐԻ ԱՂԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

IV. Ապատիտային կոնցենտրատի քայքայումը ամոնիումի սուլֆատ-բիսսուլֆատային
լուծույթով և պրոցեսի քիմիզմը

Ա մ փ ն փ ն ի մ

Ամոնիում քլորիդի և ծծմբական թթվի փոխազդման պրոցեսով որպես կիսապրոդուկտ կարելի է դուրս հանել ամոնիումի սուլֆատ-բիսսուլֆատային խառնուրդ, որի մեջ NH_3 -ի և H_2SO_4 -ի մոլային հարաբերությունը կազմում է 1,33:

Ներկա աշխատանքում ուսումնասիրված են այդ խառնուրդով ապատիտային կոնցենտրատի քայքայման հնարավորությունները և ցույց է տրված, որ ստացվող բարդ ազոտ-ֆոսֆորատային պարարտանյութերի մեջ ազոտը կազմում է 11,00%, իսկ ֆոսֆորական անհիդրիդը 11,20%:

Այս աշխատանքի նպատակն է եղել նաև պարզելու ուսումնասիրվող պրոցեսում ամոնիումի սուլֆատի դերը: Ցույց է տրված, որ նրա ներկայությամբ թթվայնության նորմայի որոշ կրճատումով հնարավոր է հասնել ապատիտային կոնցենտրատի լրիվ քայքայման:

Գրոցեսի քիմիզմի ուսումնասիրությունից պարզվել է, որ ստացվող պարարտանյութում ֆոսֆորական անհիդրիդը միայն ջրալուծելի է և գտնվում է թթվայնության ցրիվ նորմայի դեպքում մոնոամոնիում ֆոսֆատի, իսկ պակասության դեպքում՝ մոնո և դիամոնիում-ֆոսֆատների խառնուրդների վիճակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. С. Карахян, Г. О. Григорян, И. М. Махтесян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 516 (1965).
2. М. Г. Манвелян, Г. О. Григорян, С. С. Карахян, Авторское свидетельство № 167839 кл. 12 к 7, 1964.
3. В. Н. Камзолкин, С. И. Вольфович, Авторское свидетельство 22208, кв. 16, 4, 1931.
4. Mohajir Akhtar, D. S. Datar, J. Indian Chem. Soc., Industr. and New. Ed. 18, 13 (1955).