

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 622.364.1+631.85+66.011

С. С. Карахянян, Г. О. Григорян и Р. Л. Мирумян

Комплексная переработка поваренной соли

V. Получение азот-фосфорного сложного удобрения разложением апатитового концентрата бисульфатом аммония

Ранее нами было показано [1], что при 60%-ной концентрации бисульфата аммония и норме кислотности 72 весовые части серной кислоты (в пересчете на бисульфат аммония) оптимальным временем для разложения апатитового концентрата бисульфатом является 40—60 минут. Пульпа, полученная после варки, имеет степень разложения апатита, равную 86% и влажность 28%. После хранения в течение 7 суток апатитовый концентрат разлагается практически полностью.

При производстве простого суперфосфата полное разложение апатитового концентрата достигается на 21—28 день [2]. Однако, в этом случае получается густая пульпа, что облегчает организацию складского хозяйства. В случае же разложения апатита бисульфатом аммония пульпа получается незагустевающей, что затрудняет хранение пульпы в течение семи суток, необходимых для ее дозревания.

В данном исследовании изучалась возможность получения азот-фосфорного удобрения в незагустевающей пульпе: а) по схеме производства простого суперфосфата с окончанием процесса разложения апатита на складе; и б) с исключением процесса разложения апатита на складе.

а) *Получение азот-фосфорного удобрения в незагустевающей пульпе по схеме производства простого суперфосфата.* Проводилось два опыта по взаимодействию бисульфата аммония с апатитом в идентичных условиях: в круглодонный реактор помещено 2560 г NH_4HSO_4 , 1505 г апатитового концентрата и 1700 г воды. Реактор снабжен мешалкой и соединен с обратным холодильником. Температура опыта—95—98°C. Полученную в первом опыте незагустевающую пульпу хранили семь суток до степени разложения апатитового концентрата, равной 98%, после чего удобрение высушивали до влажности 1,6%.

Полученная после второго опыта незагустевающая пульпа смешивалась с первой порцией высушенного продукта (ретура). Смесь имела влажность 17%, степень разложения апатита 91%. После по-

дачи ретур в количестве 60% от общего получалась затвердевшая масса, которую можно хранить на складе навалом и перелопачивать. Анализ показал, что после суточного хранения P_2O_5 уса, составлял 91%, а после семисуточного — 96%.

Исходя из вышесказанного, нами рекомендуется разлагать апатит бисульфатом аммония при 95—98° с продолжительностью варки 60 минут, к полученной пульпе (влажность 26—28%) добавлять ретур в количестве 60% от веса пульпы и хранить на складе семь дней. После семисуточного хранения степень разложения апатитового концентрата достигает 96%, т. е. продолжительность второй стадии реакции (на складе) в четыре раза меньше, чем в случае простого суперфосфата. Это объясняется тем, что скорость разложения фосфоритов лимитируется диффузионными силами, величина которых зависит от количества жидкой фазы. При разложении апатитового концентрата бисульфатом аммония количество жидкой фазы равно 50—53% против 28—35% [3] суперфосфатной массы.

Увеличение времени пребывания пульпы в реакторе приводит к повышению степени разложения апатита, что сокращает время складского хранения, необходимого для дозревания пульпы. Так, при продолжительности варки два часа (влажность пульпы — 33%), имеем степень разложения P_2O_5 — 90,5, после двухсуточного отстаивания — 100%.

Анализ газа на выходе реактора не показал наличия фтора. Весь фтор остается в удобрении, где его содержание составляет примерно 1%. При сушке удобрения ($t^\circ = 100^\circ C$) основная часть фтора улетучивается, что объясняется увеличением парциального давления SiF_4 , HF , H_2SiF_6 в жидкой фазе.

б) *Получение азот-фосфорного удобрения в незагустевающей пульпе с исключением процесса разложения апатита на складе.* Сокращение времени хранения на складе, необходимого для дозревания пульпы, при увеличении времени варки в реакторе подтверждает возможность получения азот-фосфорного удобрения в незагустевающей пульпе бескамерным способом и без складского дозревания. С этой целью изучалась степень разложения апатита в зависимости от времени пребывания пульпы в реакторе (60, 120 и 240 минут).

Условия опыта следующие: Взято апатита — 35 г, бисульфата аммония — 60 г, воды — 60 г. Температура опыта — 97°С. Полученный продукт высушивался до постоянного веса при температурах 50, 70, 80, 90°С. До и после сушки определялось содержание P_2O_5 общ. и P_2O_5 уса. Результаты опытов представлены в таблице 1.

Как следует из полученных результатов, с увеличением продолжительности пребывания пульпы в реакторе до четырех часов степень разложения достигает 91%. При сушке удобрения до постоянного веса (сушка проводилась в сушильном шкафу и длилась 2—2,5 суток) удалось получить продукт с содержанием P_2O_5 уса. = 99,3%.

После двухчасовой экспозиции и сушки (до постоянного веса) при 50 и 70°C, а также после четырехчасовой экспозиции имеем почти стопроцентное разложение апатита (99—99,2%).

При получении суперфосфата в незагустевающей пульпе из фосфоритов Кара-Тау [3] установлено, что при сушке пульпы полностью разложившегося фосфата при температуре 80, 90, 100° и продолжительности более 30 минут имеет место ретроградация усвояемого фосфорного ангидрида.

Таблица 1

Состав азот-фосфорного удобрения (по P_2O_5), полученного в реакторе при продолжительности опыта 1, 2 и 4 часа при сушке до постоянного веса при различных температурах (без ретурга)

Температура сушки в °С	Содержание P_2O_5 общ. в %	Содержание P_2O_5 усв. до сушки в %	Содержание P_2O_5 усв. после сушки в %	$\frac{P_2O_5 \text{ усв.}}{P_2O_5 \text{ общ.}} \cdot 100$ до сушки	$\frac{P_2O_5 \text{ усв.}}{P_2O_5 \text{ общ.}} \cdot 100$ после сушки	Условия опыта
1	2	3	4	5	6	7
Продолжительность варки — 60 минут						
50	12,65	10,9	11,3	86,3	89,5	Апатит — 35 г Бисульфат аммония — 60 г Вода — 60 г Температура — 97°C
70	12,65	10,9	11,15	86,3	88,2	
80	12,65	10,9	11,55	86,3	81,4	
90	12,65	10,9	11,04	86,3	87,4	
Продолжительность варки — 120 минут						
50	12,55	11,4	12,47	90,4	99,2	Условия те же
70	12,55	11,4	12,47	90,4	99,2	
80	12,55	11,4	11,20	90,4	89,4	
90	12,55	11,4	11,90	90,4	94,6	
Продолжительность варки — 240 минут						
50	12,55	11,42	12,40	91,0	99,0	Условия те же
70	12,55	11,42	12,35	91,0	98,5	
80	12,55	11,42	12,35	91,0	98,5	
90	12,55	11,42	12,42	91,0	99,3	

С целью изучения зависимости перехода P_2O_5 в усвояемую форму и явления ретроградации от времени сушки апатит разлагался бисульфатом аммония при продолжительности варки два часа.

Полученную пульпу смешивали с ретуром из соотношения пульпы к ретуру = 1:1 и высушивали при $t = 50, 70, 80, 100^\circ\text{C}$. Продолжительность сушки 30, 60, 120 минут.

Результаты опытов представлены в таблице 2. Как следует из полученных результатов, после варки имеем степень разложения P_2O_5 — 90,5%. После сушки в течение 30 минут при 50° степень раз-

ложения составляет уже 96%, при 60° и при 120 минутах—96—100%. Отдельные отклонения в содержании P_2O_5 при сушке укладываются в пределы воспроизводимости анализов.

Таблица 2

Состав азот-фосфорного удобрения (по P_2O_5) в зависимости от длительности сушки

Продолжи- тельность сушки в минутах	Содер- жание $P_2O_{5\text{общ.}}$ в %	Содер- жание $P_2O_{5\text{зусв.}}$ в %	Степень разложения $\frac{P_2O_{5\text{зусв.}} \cdot 100}{P_2O_{5\text{общ.}}}$	Влажность в %	Примечание
Температура 50°					
0	14,7	13,8	94,0		Весовое соотношение ретура к пульпе—1:1
30	14,7	14,2	96,0	15,0	
60	14,7	14,7	100,0	12,4	
120	14,7	14,5	98,7	11,2	
Температура 70°					
0	14,7	13,8	94,0		Условия опыта Апатит—35 г Бисульфат аммония—60 г Температура—90°С Продолжительность варки— 2 часа. Вода—60 г
30	14,7	13,1	89,0	14,1	
60	14,7	14,2	97,0	11,6	
120	14,7	14,7	100,0	10,5	
Температура 80°					
0	14,7	13,8	94,0		Влажность после опыта— 37,8% Влажность после ретура— 21%
30	14,7	14,7	100	14,0	
60	14,7	13,9	95,0	11,5	
120	14,7	14,7	100,0	10,6	
Температура 100°					
0	14,7	13,8	94,0		
30	14,7	14,2	96,5	12,8	
60	14,7	14,2	96,5	10,9	
120	14,7	14,3	97,5	8,8	

Из таблицы 2 видно также, что при сушке пульпы, полученной при разложении апатитового концентрата бисульфатом аммония с добавкой ретура, ретроградация усвояемого P_2O_5 отсутствует. Это еще раз подтверждает тот факт, что здесь P_2O_5 в отличие от суперфосфатной массы находится в виде фосфатов аммония.

На основе полученных результатов предлагается следующая технологическая схема получения азот-фосфорного удобрения. Разложение апатитового концентрата бисульфатом при норме 100% по стехиометрии (без учета наличия сульфата аммония; при учете последнего кислотность сокращается на 10—15% [1]) производится в последовательно установленных реакторах (6) (см. схему). Температура в реакторах поддерживается равной 95—98°. Бисульфат аммония кон-

центрации 50—60% через расходомер поступает в реактор, куда через дозатор (4) подается апатит из бункера (2). Пульпа перемешивается в реакторе в течение двух часов. Из последнего реактора она поступает в смеситель (7), туда же подается ретур из бункера (2). Содержание влаги в пульпе после реактора 28—33% ($T:Ж = 2-2,6:1$), а после подачи ретура — 19—21%; соотношение $T:Ж = 4:1$.

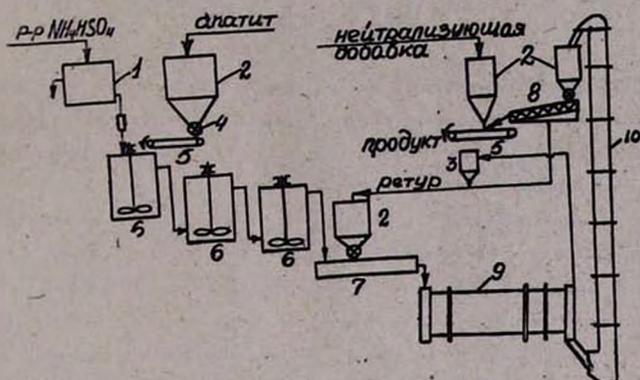


Рис. 1.

Продукт с влажностью 19—21% поступает в сушильный барабан (9), где одновременно происходит грануляция и сушка продукта. После сушки продукт подается элеватором (10) на грохот (8) где рассеивается на фракции. Крупные частицы выводятся как продукт, а мелкие из грохота и циклона (3) возвращаются в бункер для ретура (2).

Продукт после нейтрализации подается на склад. Степень разложения апатита достигает в реакторе 90,5%, в готовом продукте 97—99%.

В ы в о д ы

Исследованы условия получения азотно-фосфорного удобрения в загустевающей пульпе по схеме производства простого суперфосфата и в незагустевающей пульпе с исключением процесса разложения апатита на складе.

На основе полученных данных предлагается новая технологическая схема производства азотно-фосфорного удобрения разложением апатитового концентрата бисульфатом аммония.

Ս. Ս. Կարախյան, Գ. Ն. Գրիգորյան և Ռ. Լ. Միրումյան

ԿԵՐԱԿՐԻ ԱՂԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄՇԱԿՈՒՄ

V. Ամոնիումի բիսուլֆատի և ապատիտային կոնցենտրատի փոխազդմամբ ազոտ-ֆոսֆորական բարդ պարարտանյութի ստացում

Ա մ փ ո փ ու մ

Մեր նախորդ հաղորդումներում ցույց ենք տվել, որ ամոնիումի բիսուլֆատը սուպերֆոսֆատի արտադրության մեջ կարող է լրիվ փոխարինել ծծմբական թթվին և փոխազդելով ապատիտային կոնցենտրատի հետ, առաջացնել ազոտ-ֆոսֆորական պարարտանյութ:

Ներկա աշխատանքում մշակված է այդ պարարտանյութի ստացման տեխնոլոգիան: Ցույց է տրված, որ նշված պարարտանյութը կարելի է ստանալ հասարակ սուպերֆոսֆատի ստացման սխեմայով, եթե ելանյութի փոխազդմամբ ստացվող պուլպային (նախկին հաղորդումներում նշված օպտիմալ պայմաններում) ավելացվի պատրաստի պրոդուկտ (րետուր) 1:1 հարաբերությամբ հասունացման համար տալով 7 օր ժամանակամիջոց:

Ուսումնասիրված է ստացվող պուլպայի չորացման կինետիկան և առաջարկվում է նշված պարարտանյութի ստացման նոր տեխնոլոգիական սխեմա, որի կիրառումը հնարավորություն է տալիս պրոդուկտն ստանալ անընդհատ գործող սխեմայով, հատկավոր վիճակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. С. Карахьян, Г. О. Григорян, И. М. Махтесян, Изв. АН АрмССР, ХН 18, 516 (1965).
2. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, Госхимиздат, Ленинград, 1961; С. Н. Вольфович, А. Н. Егоров, Д. А. Эпштейн, Общая химическая технология, том 1, Госхимиздат, Москва, 1952.
3. М. Е. Позин, Б. А. Копылов, Новые методы получения минеральных удобрений, Госхимиздат, Ленинград, 1962.