ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XX, № 2, 1967

УДК 66.011+631.8

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

VI. РАЗЛОЖЕНИЕ АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА БИСУЛЬФАТОМ АММОНИЯ С ПОВЫШЕННОЙ НОРМОЙ КИСЛОТЫ И УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ И ПРОМЫВКИ ПОЛУЧЕННОГО ШЛАМА

Г. О. ГРИГОРЯН, С. С. КАРАХАНЯН, Р. Л. МИРУМЯН и И. М. МАХТЕСЯН

Сделана попытка разработать способ получения концентрированного азотно-фосфорного удобрения путем разложения апатитового концентрата повышенным против нормы количеством бисульфата аммония с дальнейшим отделением осадка и экстракцией растворимых веществ. Показано, что для этого процесса оптимальной нормой являются 140—144 в. ч. серной кислоты (в пересчете на бисульфат аммония). При этом степень разложения апатита в течение 60 минут при температуре 96—98° и 50%-ной концентрации бисульфата аммония достигает 96—98%. Трехкратная противоточная промывка при Ж : Т = 3,55 : 1 обеспечивает полное извлечение растворимого P_2O_5, а аммиак, даже после шестикратной промывки, уходит с осадком в количестве ~6% от общего вводимого количества. Применение для промывки осадка 2%-ного раствора серной кислоты приводит к улучшению технологического процесса, а потери аммиака снижаются до ~3%.

При взаимодействии фильтрата и промывных вод с апатитовым концентратом степень разложения последнего составляет 83%; продукт, полученный сушкой пульпы, содержит: N — 12,5% и P_2O_5 — 18,5%.

В работе [1] было показано, что при взаимодействии апатитового концентрата и бисульфата аммония реакция разложения может протекать, в зависимости от нормы последнего, либо по уравнению (1), либо по уравнению (2):

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7NH_4HSO_4 + 10H_2O = 3NH_4H_2PO_4 + 2(NH_4)_2SO_4 + 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + HF, \quad (1)$$

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 10NH_4HSO_4 + 10H_2O = 3H_3PO_4 + 5(NH_4)_2SO_4 + 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + HF. \quad (2)$$

Целью настоящей работы являлось получение концентрированного азотно-фосфорного удобрения разложением апатитового концентрата бисульфатом аммония путем отделения от фосфогипса растворимых веществ и нейтрализации фильтровой жидкости новой порцией апатита.

На основе найденных ранее закономерностей разложения апатитового концентрата бисульфатом аммония [2] проведено исследование

по установлению оптимальной нормы бисульфата аммония, от которой зависит степень разложения апатита, извлечение растворимых веществ, время фильтрации, кратность промывок и т. д., а также по разработке циклического способа производства удобрения.

Зависимость степени разложения апатита и времени фильтрации пульпы от нормы бисульфата аммония. Изучение влияния нормы бусульфата аммония на степень разложения апатита и время фильтрации полученной пульпы проводилось в пределах от 72 до 142 в. ч. серной кислоты (в пересчете на бисульфат аммония) на 100 в. ч. апатитового концентрата. Методика проведенных анализов, а также описание экспериментальной установки приведены в работе [2].

В опытах количество апатитового концентрата поддерживалось постоянным (60 *г*), менялось только количество бисульфата аммония (от 104 до 208 *г*). Опыты проводились при температуре 98°, концентрации бисульфата аммония 50%, продолжительности варки 60 минут. Анализ пульпы проводился непосредственно после варки.

Результаты опытов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Норма кислоты (в. ч.) в пересчете на бисульфат аммония на 100 в. ч. апатитового концентрата	Теоретическое кол-во P_2O_5 в исходной пульпе, в *г*	Количество P_2O_5 усв. в пульпе после реакции, в *г*	Степень разложения, $\frac{\%\ P_2O_5\ \text{усв.}}{P_2O_5\ \text{общ.}} \cdot 100$
72,0	23,60	21,20	90,00
93,5	18,15	17,30	95,60
115,0	14,75	13,25	90,25
130,0	13,10	12,63	96,68
144,0	11,80	11,60	98,48

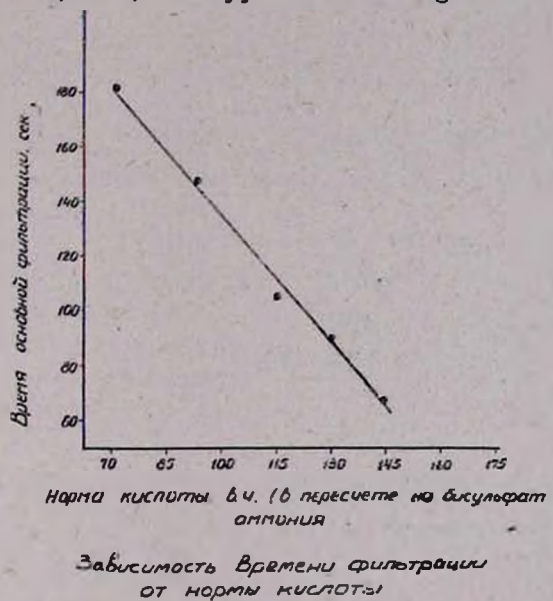
Степень разложения определена химическим анализом P_2O_5 усв. в пульпе после реакции; данные подтверждались балансовым опытом анализа содержания P_2O_5 в осадке, фильтрате и промывных водах.

Как следует из таблицы 1, при норме серной кислоты 93,5 в. ч. (в пересчете на бисульфат аммония) степень разложения апатитового концентрата достигает 95,6, а при норме 144 в. ч. ~ 98,5%.

Результаты исследований по времени фильтрации представлены на рисунке 1. Как следует из полученных данных, с увеличением кислотности время фильтрации полученной пульпы сокращается (при норме 93,5 в. ч. — 147 сек. при 144 в. ч. — 67 сек).

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что за оптимальную норму бисульфата аммония на 100 в.ч. апатитового концентрата можно принять 140—144 в. ч. серной кислоты (в пересчете на бисульфат аммония); при этом степень разложения увеличивается, а время фильтрации сокращается.

Промывка полученного шлама. Для установления оптимального режима промывки были изучены прямоточные и противоточные промывки шлама, полученного при разложении апатитового концентрата бисульфатом аммония при нормах 72, 93,5, 115, 130 и 144 в. ч. серной кислоты (в пересчете на бисульфат аммония) на 100 в. ч. апатитового концентрата. Промывка осуществлена на керамическом фильтре диаметром 9 *см*, через двухслойную фильтровальную бумагу при температуре 65—70° с репульпацией, продолжительностью 10 минут при Ж : Т = 3,55 : 1, в вакууме 520 *мм* Hg.



Зависимость Времени фильтрации от нормы кислоты

Рис. 1.

Шлам, полученный при разложении апатитового концентрата повышенной против стехиометрии нормой бисульфата, содержит бисульфат аммония, сульфат аммония, фосфорную кислоту. Поэтому нами было исследовано удаление P_2O_5, NH_3, SO_4'' в ходе промывок.

Результаты экспериментов представлены в таблице 2 и на рисунках 2, 3.

Как следует из полученных результатов, после третьей промывки ион HSO_4' и P_2O_5 в осадке практически отсутствуют, а полное удаление аммиака не достигается даже после шестой промывки.

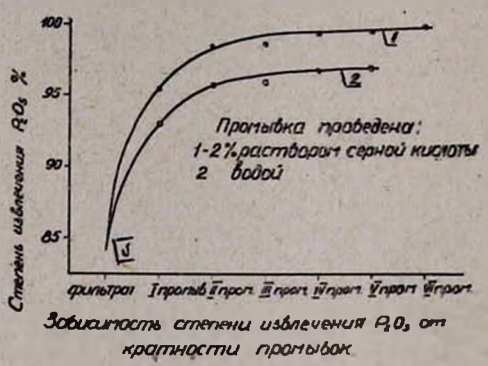
Ход промывок аммиака (рис. 3) показывает, что потери аммиака с осадком уменьшаются по мере увеличения кислотности исходной пульпы. Так, при норме кислоты 72 в. ч. потери аммиака в осадке составляют 8,22% от общего вводимого, а при норме 144 в.ч.—5,2%.

Анализ промытого осадка показывает, что в нем содержатся Ca^{++}, SO_4'' и NH_3. Согласно системе $CaSO_4$—$(NH_4)_2SO_4$—H_2O, изученной Хилом [3], при этих концентрациях полученных продуктов образуется труднорастворимая соль, имеющая состав $5CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$.

Таблица 2

Норма кислоты в пересчете на бисульфат аммония	Содержание $SO_4^{=}$ в фильтрате и промывных водах, *г*					
	фильтрат	I промывка	II промывка	III промывка	IV промывка	V промывка
72	22,6	9,45	2,69	1,68	1,90	1,98
93,5	36,8	8,15	2,02	1,24	1,460	1,34
115,9	42,4	10,75	2,74	1,64	1,34	1,40
130,0	49,4	7,76	1,57	1,035	0,815	0,825
144,0	55,0	5,86	1,40	0,790	0,790	0,710

Наличие труднорастворимой соли подтверждается также микроскопическим анализом осадка. Кроме ярко выраженных кристаллов гипса в шлифе встречаются крупные шарообразные агрегаты с радиально-лучистой структурой, высокой интерференционной окраской и размером 120—140 μ. Они составляют 30% от общей массы.



Зависимость степени извлечения P_2O_5 от кратности промывок

Рис. 2.

Соответствующие подсчеты на основе балансовых опытов по ионам $SO_4^{=}$, Ca^{++} и NH_3 показывают, что 5,2% от общего вводимого аммиака находятся в виде $5CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$.

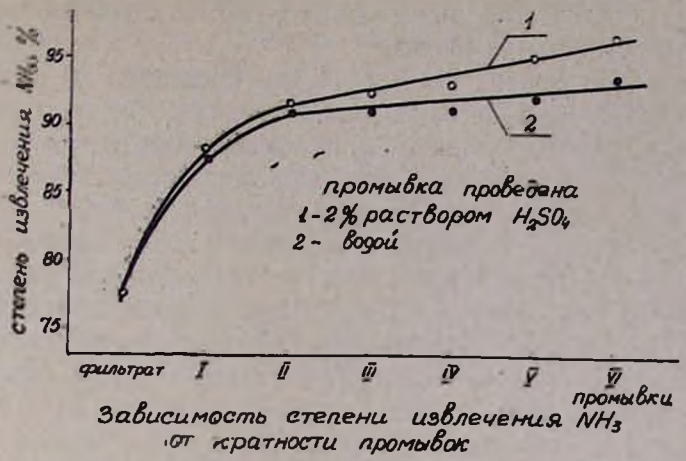
Найдено, что по мере увеличения кислотности исходной пульпы (при прочих равных условиях) уменьшается общее количество воды, расходуемое при промывках. Так, при норме кислоты 72 в. ч. расход воды при 5 промывках составляет 915 *мл*, а при 144 в. ч. — 606 *мл*.

На основе опытных данных по прямоточной фильтрации был установлен примерный состав равновесных растворов для промывки в противотоке. Результаты, полученные при противоточной промывке представлены на рисунках 4 и 5.

Как следует из рисунка 4, после четырехкратной противоточной промывки при Ж : Т = 3,55 : 1 в осадке почти отсутствует растворимый P_2O_5, а аммиак (рис. 5) после шестикратной промывки уходит с осадком в количестве 6% от общего вводимого NH_3 (или 2,73% в пересчете на сухой осадок). Такие потери аммиака делают процесс экономически нерентабельным, а полученный гипс непригодным для строительных нужд.

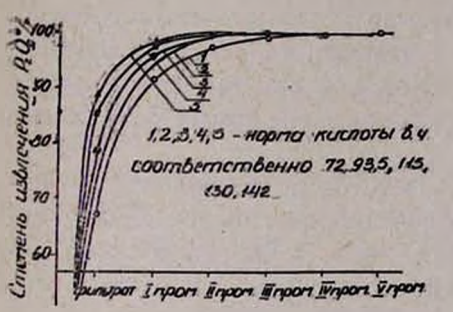
С целью сокращения потерь аммиака осадок промывался водой, подкисленной серной кислотой (2% H_2SO_4).

Результаты опытов представлены в таблице 3.



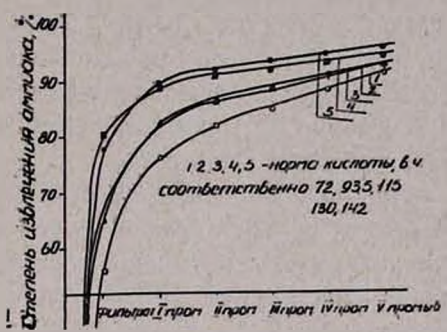
Зависимость степени извлечения NH_3 от кратности промывок

Рис. 3.



Зависимость извлекаемого количества P_2O_5 от нормы кислоты

Рис. 4.



Зависимость извлекаемого количества аммиака от нормы кислоты

Рис. 5.

Таблица 3

Концентрация серной кислоты, %	Остаточное количество аммиака в сухом осадке, %	Потери аммиака от исходного сырья, %	Примечание
0,0	2,73	6,0	Температура 70°С,
1,0	1,74	4,1	Ж:Т = 3,55:1
1,5	1,70	4,0	
2,0	1,70	4,0	

Как следует из таблицы 3, оптимальной можно принять 2% концентрацию раствора серной кислоты. При этом потери аммиака снижаются от 6 до 4%. Это объясняется тем, что в сернокислой среде труднорастворимая соль $5CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$ частично разлагается, благодаря чему сульфат аммония переходит в бисульфат, который

при температуре 70—75° имеет растворимость примерно в 30 раз большую, чем сульфат аммония.

В этих исследованиях раствор H_2SO_4 подавался на пятую промывку, а шестая промывка осуществлялась водой.

Как видно из рисунков 4 и 5, промывка осадка водой, подкисленной серной кислотой, приводит к некоторому улучшению условий промывок, т. е. увеличивается степень извлечения P_2O_5 и NH_3. Так, например, при третьей и шестой промывках степень извлечения P_2O_5 при промывках водой составляет 96%, а при промывке кислотой — 99%, 97—100%; для аммиака, соответственно, имеем 90—92% и 92—97%. Увеличение степени разложения по P_2O_5 объясняется дополнительным разложением неразложившегося апатита серной кислотой.

Нейтрализация фильтрата и промывных вод новой порцией апатитового концентрата. При применении 140—144 в. ч. серной кислоты (в пересчете на бисульфат аммония) для разложения 100 в. ч. апатитового концентрата фильтрат содержит *г/л*: H_3PO_4 — 116, NH_4HSO_4 — 208, $(NH_4)_2SO_4$ — 283, промывные воды — соответственно 45,0, 46,6, 94,1. После их смешения и добавления еще 60 *г* апатитового концентрата производили перемешивание при температуре 96—98° в течение 60 минут; при этом степень разложения на 2-ой стадии составила всего лишь 83%.

Полученная пульпа превращалась в готовое удобрение с добавкой ретура согласно ранее разработанной технологии [4]. Сушку полученной пульпы рекомендуется также вести в распылительных сушилках конструкции ГИПРОХИМа [5]. Полученный продукт содержит: азота — 12,5% и P_2O_5 (водорастворимой) — 18,5%.

Таким образом, разработанный способ разложения апатитового концентрата бисульфатом аммония с использованием для промывки шлама 2%-ного раствора серной кислоты позволяет получить азотно-фосфорное концентрированное удобрение. Однако, вопрос о практически полном удалении аммиака из осадка и применении полученного гипса нельзя считать полностью решенным.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 18 II 1966

ԿԵՐԱԿՐԻ ԱՂԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄՇԱԿՈՒՄ

VI. ԱՊԱՏԻՏԱՅԻՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄ ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ԲԻՍՈՒԼՖԱՏՈՎ, ԹԹՎԻ ԲԱՐՁՐ ՆՈՐՄԱՅԻ ԳՈՐԾԱԴՐՈՒԹՅԱՄԲ ԵՎ ԱՅԴ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ ՍՏԱՑՎՈՂ ՇԼԱՄԻ ՖԻԼՏՐՄԱՆ ԵՎ ԼՎԱՑՄԱՆ ՕՊՏԻՄԱԼ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՈՐՈՇՈՒՄ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ, Ռ. Լ. ՄԻՐՈՒՄՅԱՆ և Ի. Մ. ՄԱՀՏԵՍՅԱՆ

Ամփոփում

Ուսումնասիրված է ամոնիումի բիսուլֆատի բարձր նորմալով ապատիտային կոնցենտրատի քայքայումը, նպատակ ունենալով այդ պրոցեսի

ընթացքում ստացվող շլամից ֆիլտրման և լվացման միջոցով դուրս հանել լուծելի նյութերը և դրանց հետագա չեզոքացումով ստանալ ազոտ-ֆոսֆորական բարդ պարարտանյութ։

Ցույց է տրված, որ 320—330 կշ. մ. ամոնիումի բիսուլֆատի օգտագործման դեպքում չորրորդ լվացումից հետո նստվածքում լուծելի P_2O_5-ը լրիվ բացակայում է, մինչդեռ ընդհանուր քանակից ամոնիումի կորուստը շլամի հետ վեցերորդ լվացումից հետո (Ж : Т = 3,5 : 1) կազմում է 6%։ Լվացումների համար 2% ծծմբական թթվի օգտագործումը հնարավորություն է տալիս այդ կորուստների տոկոսն իջեցնելու մինչև 3-ը։

Առաջացած լուծույթներով ապատիտալին կոնցենտրատի նոր քանակություն քայքայելիս ստացվում է պուլպա, վերջինիս չորացումից հետո ստացվող պարարտանյութը պարունակում է 12,5% ազոտ և 18,5% ֆոսֆորի անհիդրիդ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *С. С. Караханян, Г. О. Григорян,* Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 521 (1965).
2. *С. С. Караханян, Г. О. Григорян, И. М. Махтесян,* Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 516 (1965).
3. *A. Hill, N. Janick,* J. Am. Chem. Soc., 57, 645 (1935).
4. *С. С. Караханян, Г. О. Григорян, Р. А. Мирумян,* Изв. АН АрмССР, ХН, 18, 615 (1965).
5. *Р. Л. Виницкий,* Вестник технической и экономической информации, № 6, 37—38 (1960).