

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 631.8+66.011+691.55

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

VII. ПОЛУЧЕНИЕ АЗОТНО-ФОСФОРНО-КАЛИЙНОГО СЛОЖНОГО
УДОБРЕНИЯ И ДВУХВОДНОГО ГИПСА

Г. О. ГРИГОРЯН и С. С. КАРАХАНЯН

Приводятся результаты лабораторных опытов по получению азотно-фосфорно-калийного сложного удобрения разложением апатитового концентрата повышенным против нормы количеством бисульфата аммония и по применению поташа для промывки фосфогипса, содержащего соединение аммиака типа $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Установлено, что обработку осадка поташом следует вести лишь после полного удаления P_2O_5 двукратной противоточной промывкой равновесными растворами при Ж:Т = 3,9:1, так как в противном случае происходит ретроградация фосфорного ангидрида. После добавки поташа для практически полного извлечения аммиака и вводимого калия достаточно четырехкратной противоточной промывки при Ж:Т = 3,5:1.

Азотно-фосфорно-калийное сложное удобрение получается после смешения промывных вод с основным фильтратом и нейтрализации свободной кислоты последнего либо газообразным амиаком, либо фосфатом, либо новой порцией поташа. Сушка полученной пульпы производится согласно ранее разработанной технологии.

Ранее нами было показано [1], что при получении более концентрированных азотно-фосфорных удобрений аммиак вымывается из гипса с трудом, и даже после шестикратной промывки (обратным током) в осадке остается до 2,73% аммиака или, в пересчете на общее количество вводимого аммиака, ~6%. Такое явление нами объясняется образованием в условиях опыта труднорастворимой соли $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Для возвращения всего аммиака в процесс промывки проводились подкисленной (серной кислотой) водой с целью превращения сульфата аммония, находящегося в пентасоли, в бисульфат аммония, имеющий очень высокую растворимость. Нам удалось снизить потери аммиака с 6 до ~3%.

В настоящей работе рассматривается возможность получения азотно-фосфорно-калийного удобрения и двухводного гипса из бисульфата аммония, апатитового концентрата и поташа (или поташных растворов).

Сущность процесса получения азотно-фосфорно-калийного удобрения заключается [7] в разложении апатитового концентрата равно-

весными растворами, полученными после трех промывок и содержащими повышенное против нормы количество бисульфата аммония, с последующим извлечением растворимых веществ, для чего осадок сернокислого кальция и двойной соли $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ после полного удаления растворимого фосфорного ангидрида обрабатывается раствором поташа. Фильтрат частично нейтрализуется промывными водами, содержащими поташ и аммиак. Нейтрализация свободной кислоты фильтрата после добавления промывных вод ведется, в зависимости от требований, предъявляемых к соотношению питательных веществ, апатитовым концентратом, газообразным аммиаком либо поташом (см. схему, рис. 1).

СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО УДОБРЕНИЯ И ГИПСА

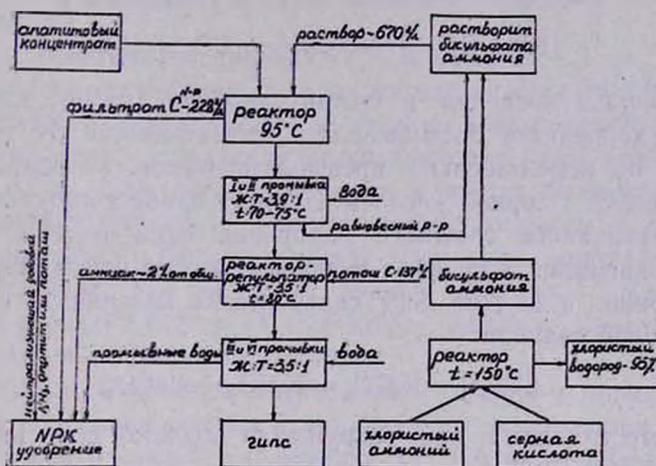
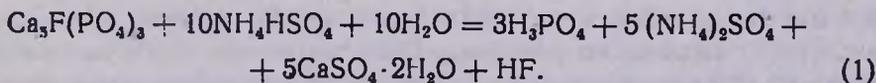


Рис. 1.

Полученная пульпа превращается в готовое удобрение по ранее разработанной технологии [2].

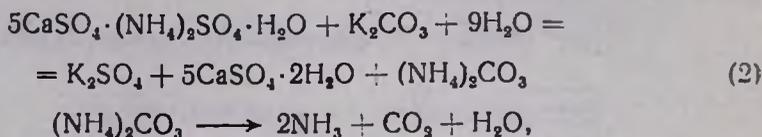
Разложение апатитового концентрата при повышенной норме кислотности (в пересчете на бисульфат аммония). Разложение апатитового концентрата при повышенной норме кислотности бисульфатом аммония изучено нами ранее [1,3]. Установлено, что при продолжительности опыта 60 минут P_2O_5 полностью переходит в растворимую форму по реакции:



В производстве фосфорной кислоты сернокислотным способом норма серной кислоты рассчитывается для каждого фосфата в отдельности. Существуют различные методы расчета [4]. Однако известно, что практическая норма серной кислоты для разложения 100 в. ч. апатитового концентрата равна примерно 100 в. ч., что в пересчете на бисульфат аммония составит 235 в. ч.

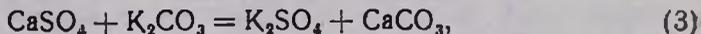
В наших опытах норма бисульфата аммония бралась 1,35—1,40 раза большей, чем требуется по стехиометрии реакции (1). Это улучшает технологию процесса: за короткое время (60 минут) достигается полное разложение апатитового концентрата (98,5%), облегчается процесс фильтрации и упрощается аппаратная схема, т. к. к фильтрации можно приступить сразу же после разложения апатита.

Обработка осадка раствором поташа. Поскольку в щелочной среде соли аммония разлагаются с выделением аммиака [5], при промывке осадка нами применялся поташ: 1) для разрушения двойной соли $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по реакции:

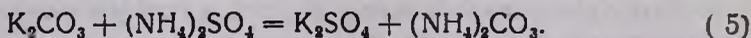
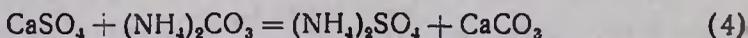


2) с целью введения в состав удобрения калия, улучшающего качество удобрения и повышающего эффективность его применения.

Было бы нерентабельно превращать поташ в сульфат калия за счет ионов SO_4^{2-} серной кислоты. Поэтому процесс получения азотно-фосфорно-калийного сложного удобрения нами ведется так, чтобы поташ превращался в сульфат калия не за счет ионов HSO_4^- бисульфата аммония, а за счет SO_4^{2-} сернокислого кальция, т. е. в результате обменной реакции:



имеющей место также при разрушении двойной соли поташом. Не исключены и реакции:



При использовании поташа для промывки осадка необходимо учесть, что 1) не исключена возможность ретроградации фосфорного ангидрида в щелочной среде, создаваемой поташом, и что 2) количество добавляемого для промывки поташа должно быть таким, чтобы реакция (3) протекала неполностью, т. к. полученный осадок углекислого кальция стал бы отходом производства. Поэтому поташ берется в таком количестве, чтобы в осадке получалась смесь сернокислого и углекислого кальция, соответствующая требованиям стандарта по строительному гипсу, и одновременно полностью извлекался аммиак.

Результаты экспериментов по получению сложного трехкомпонентного удобрения (с содержанием растворимой серы) и двухводного гипса и их обсуждение. Опыты по получению этого удобрения и двухводного гипса проводились в лабораторном, крупнолабораторном и полужаводском масштабах. Лабораторные опыты

проводились на установке, описанной нами ранее [6]. В опыте использовался бисульфат аммония, синтезированный нами взаимодействием хлористого аммония и серной кислоты (уд. вес. $1,826 \text{ г/см}^3$) при молярном соотношении $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = 1,0 : 1,05$. В качестве фосфорного сырья применялся стандартный апатитовый концентрат. Для промывки осадка использовался технический двухводный поташ с содержанием основного вещества 78% .

Зависимость степени разложения от времени перемешивания, кислотности и Ж:Т пульпы изучена нами ранее [6].

Было показано [1], что фосфорный ангидрид вымывается полностью только после четырехкратной промывки. Поэтому добавка поташа (во избежание явления ретроградации) производится после удаления растворимого фосфора (т. е. при пятой промывке); остальные условия те же.

Результаты опытов приводятся в таблице 1.

Как видно из таблицы, в фильтрат извлекается $76\text{--}78\%$ (от вводимого) аммиака и фосфорного ангидрида. Вследствие подачи поташа на пятую промывку в осадке остается примерно $1,5\%$ аммиака против прежних $6,0\%$. Для промывки калия в опытах была предусмотрена четырехкратная промывка (оборотный ток); седьмая и восьмая промывки проводились [водой с целью уточнения необходимого количества промывок. Как видно из данных таблицы 1, после восьмой промывки в осадке остается $0,13 \text{ г } \text{K}_2\text{CO}_3$, или $0,3\%$ от сухого осадка, или $3,9\%$ от всего вводимого поташа*.

В таблице 2 приведены результаты опытов с меньшим числом промывок до подачи поташа и увеличенным количеством последнего с целью полного извлечения аммиака. Из таблицы 2 видно, что норма поташа 79% от веса апатита приводит к полному извлечению аммиака из осадка. Однако, при этом сильно увеличиваются потери поташа с осадком — до $10,15\%$ (от общего вводимого) против $3,9\%$ (см. табл. 1). Увеличением количества промывок, безусловно, возможно достичь полного извлечения K_2CO_3 , но при такой норме поташа резко снижается содержание $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в осадке ($49,5\%$ против 89% , при норме поташа, равной 10% от веса апатита). Поэтому такую норму поташа нельзя считать оптимальной, т. к. осадок не удовлетворяет требованию ГОСТа 125—57 „гипс строительный“ по содержанию основного вещества. Как следует из таблицы 2, количество извлекаемого SO_4^{2-} резко увеличивается при подаче поташа на четвертую и пятую промывки, что объясняется образованием K_2SO_4 по реакции (3).

В литературе отсутствуют данные о влиянии иона CO_3^{2-} в щелочной (слабощелочной) среде при наличии сернокислого кальция и свободного аммиака на степень перехода растворимого фосфорного ангидрида в нерастворимую форму. С целью установления возможности ретроградации при этих условиях нами проводились опыты с

* K^+ определялся пламенным фотометром марки „Цейсс“.

Таблица 1

| Промывки | Введено | | | | | | | | Получено | | | | | | | |
|----------|-------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|-------|------------------------------|-------|-------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------------|-----------------|
| | P ₂ O ₅ | | NH ₃ | | K ₂ CO ₃ | | SO ₄ ⁻ | | P ₂ O ₅ | | NH ₃ | | K ₂ CO ₃ | | SO ₄ ⁻ | |
| | г | % от апатита | г | % от бисульфата | г | % | г | % | г | % от апатита | г | % от бисульфата | г | % от вводимого | г | % от бисульфата |
| I | 0,75 | 6,00 | 1,04 | 6,4 | — | — | 4,72 | 4,60 | 2,27 | 18,6 | 2,71 | 16,70 | — | — | 11,01 | 12,0 |
| II | 0,56 | 4,45 | 0,78 | 4,80 | — | — | 3,54 | 3,45 | 0,888 | 7,15 | 1,135 | 6,95 | — | — | 4,97 | 5,41 |
| III | 0,374 | 3,00 | 0,52 | 3,20 | — | — | 2,36 | 2,30 | 0,518 | 4,15 | 0,96 | 5,92 | — | — | 3,02 | 3,28 |
| IV | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,16 | 1,27 | 0,204 | 1,26 | — | — | 1,1 | 1,95 |
| V | — | — | — | — | 2,18 | 66,66 | — | — | 0,02 | 0,16 | 0,085 | 0,55 | 1,79 | 55,00 | 1,1 | 1,95 |
| VI | — | — | — | — | 1,09 | 33,33 | — | — | следы | — | следы | — | 0,81 | 24,70 | 1,08 | 1,90 |
| VII | — | — | — | — | — | — | — | — | отсут. | — | следы | — | 0,305 | 9,40 | 0,33 | 0,36 |
| VIII | — | — | — | — | — | — | — | — | отсут. | — | следы | — | 0,23 | 7,00 | 0,228 | 0,25 |
| Фильтрат | — | — | — | — | — | — | — | — | 9,35 | 76,6 | 12,5 | 80,2 | — | — | 59,0 | 64,1 |
| Осадок | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,15 | 2,0 | 0,25 | 1,54 | 0,13 | от общего K ⁺ 3,9 | 20,72 | 29,6 |
| Итого | 1,684 | 13,45 | 2,34 | 14,4 | 3,27 | 100,0 | 10,62 | 10,35 | 13,30 | 109,04 | 17,84 | 113,12 | 3,265 | 100,0 | 102,62 | 110,80 |

Примечание: Бисульфат аммония—110 г ($M \frac{NH_3}{H_2SO_4} = 1,00$), апатитовый концентрат—32 г или 12,5 г P₂O₅, кислотность 142 в. ч. (в пересчете на бисульфат аммония) на 100 в. ч. апатитового концентрата, вода—110 мл. Количество поташа составляет 10% от веса апатита. Степень разложения апатита—97,4%; вес осадка, высушенного при 100°C—43,2 г. Температура в реакторе—95°, продолжительность перемешивания—60 минут. Промывки проводили: а) Ж:Т=3,5:1, температуре 70°, перемешивании—10 минут, содержания CaSO₄ в осадке—89,0%.

Таблица 2

| Промывки | В в е д е н о | | | | | | | | П о л у ч е н о | | | | | | | |
|-------------------|-------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|-------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|----------------|------------------------------|-----------------|
| | P ₂ O ₅ | | NH ₃ | | K ₂ CO ₃ | | SO ₄ ⁻ | | P ₂ O ₅ | | NH ₃ | | K ₂ CO ₃ | | SO ₄ ⁻ | |
| | г | % от апатита | г | % от бисульфата | г | % | г | % от бисульфата | г | % от апатита | г | % от бисульфата | г | % от вводимого | г | % от бисульфата |
| I | 0,78 | 6,24 | 1,04 | 6,08 | — | — | 5,62 | 6,10 | 2,0 | 16,02 | 2,635 | 15,3 | — | — | 11,3 | 12,35 |
| II | 0,585 | 4,66 | 0,78 | 4,55 | — | — | 4,3 | 4,67 | 0,70 | 5,61 | 0,935 | 5,45 | — | — | 4,05 | 4,40 |
| III | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,488 | 3,91 | 0,655 | 3,81 | — | — | 2,82 | 3,06 |
| IV | — | — | — | — | 18,0 | 71,5 | — | — | 0,02 | 1,60 | 0,62 | 3,60 | 8,60 | 37,25 | 8,14 | 8,84 |
| V | — | — | — | — | 7,2 | 28,5 | — | — | следы | — | 0,458 | 2,67 | 7,40 | 31,75 | 7,26 | 7,80 |
| VI | — | — | — | — | — | — | — | — | отсут. | — | отсут. | — | 2,1 | 9,00 | 2,4 | 2,60 |
| VII | — | — | — | — | — | — | — | — | отсут. | — | отсут. | — | 2,76 | 11,85 | 2,06 | 2,24 |
| Фильтрат | — | — | — | — | — | — | — | — | 9,6 | 76,82 | 13,0 | 76,0 | — | — | 55,2 | 60,0 |
| Осадок (вес 50 г) | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,52 | 4,15 | отсут. | — | 2,32 | 10,15 | 10,5 | — |
| Итого | 1,365 | 10,90 | 1,82 | 10,63 | 25,2 | 100,0 | 9,93 | 10,77 | 13,328 | 108,11 | 18,40 | 106,83 | 23,23 | 100,0 | 93,23 | 111,79 |

Примечание: Бисульфат аммония — 110 г (при $M \frac{NH_3}{H_2SO_4} = 1,05$), апатитовый концентрат — 32 г или 12,52 г P₂O₅. Начиная с IV промывки (после добавления поташа) при репульсации наблюдается выделение аммиака, общее количество которого составляет примерно ~2% от вводимого. Неувязка баланса K₂CO₃ (23,23 г против вводимых 25,2 г) объясняется, в частности, некоторой потерей основного вещества при промывках. Норма поташа: 79% от веса апатита; вес сухого осадка, высушенного при 100°С — 50 г; температура репульсации — 70°С, продолжительность — 10 минут. Промывка осадков проведена при Ж:Т = 3,55:1.

Таблица 3

| Промывки | В в е д е н о | | | | | | | | П о л у ч е н о | | | | | | | |
|----------|-------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|----------------|------------------------------|-----------------|
| | P ₂ O ₅ | | NH ₃ | | K ₂ CO ₃ | | SO ₄ [•] | | P ₂ O ₅ | | NH ₃ | | K ₂ CO ₃ | | SO ₄ [•] | |
| | г | % от апатита | г | % от бисульфата | г | % | г | % от бисульфата | г | % от апатита | г | % от бисульфата | г | % от вводимого | г | % от бисульфата |
| I | 0,65 | 5,16 | 0,88 | 5,42 | 10 | 62,5 | 3,6 | 3,92 | 0,234 | 1,86 | 1,135 | 6,82 | 8,5 | 53,20 | 6,3 | 6,48 |
| II | 0,43 | 3,42 | 0,59 | 3,61 | 4 | 25,0 | 2,4 | 2,61 | 0,091 | 0,72 | 0,54 | 3,32 | 3,93 | 24,58 | 3,42 | 3,73 |
| III | 0,22 | 1,75 | 0,29 | 1,77 | 2 | 12,5 | 1,2 | 1,30 | следы | — | 0,34 | 2,08 | 2,35 | 14,70 | 1,92 | 2,09 |
| IV | — | — | — | — | — | — | — | — | отсут. | — | 0,085 | 0,52 | 0,555 | 3,47 | 0,202 | 2,19 |
| V | — | — | — | — | — | — | — | — | отсут. | — | отсут. | — | 0,142 | 0,88 | 0,152 | 1,65 |
| Фильтрат | — | — | — | — | — | — | — | — | 10,9 | 86,4 | 14,7 | 90,0 | — | — | 60 | 65,21 |
| Осадок | — | — | — | — | — | — | — | — | 2,615 | 20,8 | 1,2 | 7,35 | 0,255 | 1,60 | 22,40 | 24,3 |
| Итого | 1,30 | 10,33 | 1,76 | 10,50 | 16 | 100 | 7,2 | 7,83 | 13,84 | 109,48 | 18,00 | 110,09 | 15,73 | 98,43 | 94,39 | 105,65 |

Примечание: Бисульфат аммония — 110 г (при $M \frac{NH_3}{H_2SO_4} = 1,00$), апатита — 32 г, воды — 100 мл, при этом норма кислотности 142 в. ч. H₂SO₄ на 100 в. ч. апатита. Температура опыта 95°, продолжительность — 60 минут. Промывку осадков проводили при Ж:Т = 3,55:1, температуре 70° и продолжительности репульсации 10 минут. Степень разложения апатита до подачи поташа — 98,5%; норма поташа составляет 50% от веса апатита; содержаше двухводного гипса в осадке 55,5%/о.

подачей поташа на первую промывку, когда после фильтрации оставалось еще $\sim 24\%$ растворимого фосфорного ангидрида. Результаты опытов приводятся в таблице 3.

Из таблицы 3 видно, что когда промывка осадка происходит при наличии поташа и растворимого фосфорного ангидрида, количество аммиака в осадке составляет $7,35\%$ от бисульфата аммония (при норме поташа 50% от веса апатита), в то время как в отсутствие растворимого фосфора и при норме поташа 10% потери аммиака с осадком составили лишь $1,54\%$ от вводимого бисульфата аммония (см. таблицу 1).

Основываясь на результатах лабораторных опытов, приходим к выводу, что промывка осадка до извлечения растворимого фосфора приводит к потерям аммиака и фосфора, а осадок становится отходом производства.

Таким образом, полученные нами результаты приводят к заключению, что применение поташа для промывки фосфогипса, содержащего нерастворимые соли аммиака, позволяет извлекать практически полностью как аммиак, так и вводимый калий. Для достижения этой цели необходима четырехкратная противоточная промывка осадка при $Ж : Т = 3,5 : 1$.

Ереванский научно-исследовательский
институт химии

Поступило 18 II 1968

ԿԵՐԱԿՐԻ ԱՂԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՎԻՐԱՄՇԱԿՈՒՄ

VII. ԱՁՈՑ-ՆՈՍՅՈՐ-ԿԱԼԻՈՒՄԱԿԱՆ ԲԱՐԴ ՊԱՐԱՐՏԱՆՑՈՒԹԻ ԵՎ ԵՐԿՋՈՒՐ ԳԻՊՍԻ ՍՏԱՑՈՒՄ

Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Նկարագրվում է ապատիտային կոնցենտրատը ամոնիումի բիսուլֆատի բարձր նորմայով քայքայելիս ստացվող նստվածքի մշակումը պոտաշով, ինչպես նաև այդ պրոցեսից ազոտ-ֆոսֆոր-կալիումական բարդ պարարտանութի և երկչուր գիպսի ստացման հնարավորությունը:

Ցուլց է տրված, որ հիմնական ֆիլտրումից և կրկնակի հետադարձ լվացումից հետո (չեղուկ: Պինդ = 3,9 : 1) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ պարունակող նստվածքը պոտաշով մշակելիս ամոնիումային աղերի քայքայվելու հետ մեկտեղ տեղի է ունենում նաև գիպսի կոնվերսիա, ածխաթթվական կալցիումի գոյացումով:

Նպատակ ունենալով ստանալու նաև երկչուր գիպս, պոտաշի քանակը կարգավորել ենք այնպես, որ նստվածքը համապատասխանի շինարարական գիպսի ստանդարտի պահանջներին: Նստվածքի հետագա հետադարձ քառապատիկ լվացումով (չ: Պ = 3,5 : 1) գործնականորեն լրիվ լուծուլթ են անցնում ինչպես ամոնիակի, այնպես էլ մտցված կալիումի միացութիւնները:

Հիմնական ֆիլտրատի և լվացման ջրերի խառնուժից հետո ֆիլտրատի ազատ թթվալուծվուները չեզոքացնելով (NH_3 , K_2CO_3 կամ ֆոսֆորիտ) առաջացած պուլպան չորացնելով ստացվում է ազոտ-ֆոսֆոր-կալիումական բարդ պարարտանյութ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Օ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարահանյան, Բ. Լ. Միրումյան, Ի. Մ. Մախտեսյան, *Արմ. քիմ. թ.*, 20, 157 (1967).
2. Ս. Ս. Կարահանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Բ. Լ. Միրումյան, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 18, 616 (1965).
3. Ս. Ս. Կարահանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 18, 521 (1965).
4. Ս. Կ. Воскресенский, Ս. Կ. Милованова, Բ. Ե. Ремин, *Тр. НИУИФ*, вып. 153 (1940); *H. L. Marshall, W. L. Hill, Ind. Eng. Chem.*, 32, 1128 (1940).
5. А. П. Грошев, *Технический анализ*. Госхимиздат, Москва, 1958.
6. Ս. Ս. Կարահանյան, Գ. Օ. Գրիգորյան, Ի. Մ. Մախտեսյան, *Изв. АН АрмССР, ХН*, 18, 516 (1965).
7. Մ. Գ. Манвелян, Գ. Օ. Գրիգորյան, Ս. Ս. Կարահանյան, *Авторское свидетельство № 181666*, кл. 16, 4, 1964.