

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.002+631.841.2

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФОАММОФОСА РАЗЛОЖЕНИЕМ
АПАТИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА БИСУЛЬФАТОМ
АММОНИЯ

Г. О. ГРИГОРЯН, С. С. КАРАХАНИЯН, А. Н. АСЛАНЯН и И. М. МАХТЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

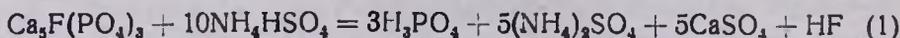
Поступило 27 I 1970

Приводятся результаты исследования по разложению апатитового концентрата бисульфатом аммония с получением азотно-фосфорного удобрения. Установлена оптимальная норма бисульфата аммония, при которой не образуется двойная соль— $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Показано, что нейтрализацией реакционной смеси газообразным аммиаком можно выделить часть сульфата аммония и получить сульфоаммофос с соотношением $\text{N}_2 : \text{P}_2\text{O}_5 = 18,6 : 29,2$.

Рис. 2, табл. 4, ссылки 8.

Ранее нами было установлено, что при разложении апатитового концентрата 40%-ным избытком бисульфата аммония по реакции



в течение 60 минут при 80° в твердую фазу переходит часть сульфата аммония в виде двойной соли $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Разрушение пентасоли проводилось раствором поташа с последующей переработкой жидкой фазы на азотно-фосфорно-калийное удобрение [2].

В системе $\text{CaSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, в зависимости от температуры и концентрации сульфата аммония, образуются двойные соли, преимущественно $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3].

Так как жидкая фаза при всех случаях насыщена сульфатом кальция, фактором, лимитирующим образование пентасоли, будет являться норма бисульфата аммония, необходимая для разложения фосфатов. В связи с этим возникла необходимость изучения влияния нормы бисульфата аммония на количество образовавшейся пентасоли.

Изучение этого фактора проводилось на ранее описанной лабораторной установке [4], в пределах нормы бисульфата аммония от 104 до 142% от стехиометрии реакции [1] при 80° и времени контактирования 60 минут. Как видно из полученных результатов (табл. 1, рис. 1), обеспечивая норму бисульфата аммония от 125 до 132%, можно избежать

образования пентасоли. Однако при времени контакта 60 минут в твердой фазе, наряду с гипсом, остается еще неразложившийся фосфорит. При увеличении времени контакта до 120 минут и норме бисульфата 130% степень разложения фосфорита достигает 96,8%.

Принципиальная схема получения сульфоаммофоса с циркулирующей бисульфата аммония

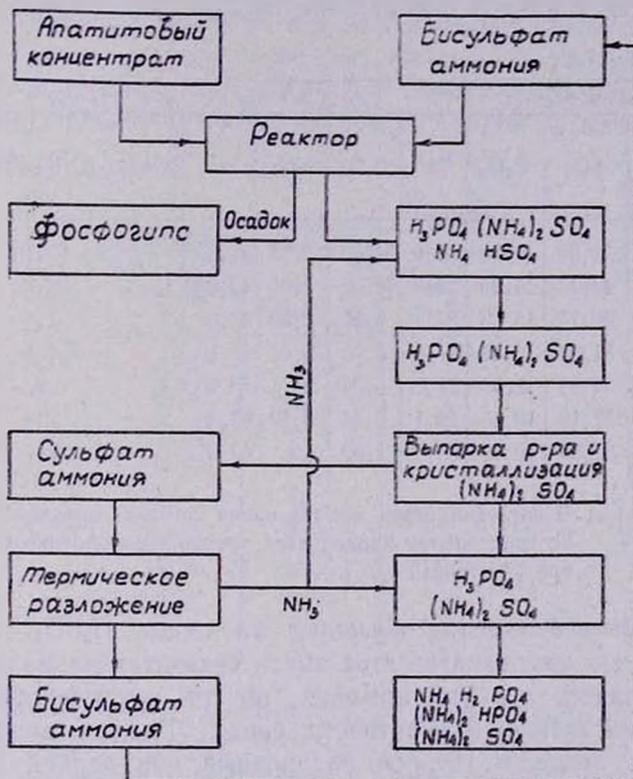


Рис. 1. Принципиальная схема получения сульфоаммофоса с циркулирующей бисульфата аммония.

Таким образом, процесс разложения апатитового концентрата бисульфатом аммония можно вести, избегая выпадения в осадок пентасоли, наличие которой приводит к потере аммиака и затрудняет дальнейшее использование фосфогипса, обеспечивая при этом степень разложения сырья до $\sim 97\%$.

Однако, как показали дальнейшие опыты, при нейтрализации фильтрата аммиаком до pH 6,0–6,2 и после его сушки полученное удобрение содержит: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ —11,7; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ —13,5; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —72,8 и H_2O —2,1% или P_2O_5 —14,5%; N—19,59%. Расход большого количества бисульфата аммония и низкое содержание питательных элементов в полученном удобрении, безусловно, ухудшают экономические

показатели разработанного способа. Поэтому сделана попытка уменьшить в удобрении содержание сульфата аммония и тем самым повысить питательность удобрения. Сущность процесса заключается в следующем: в фильтрате избыточный бисульфат аммония, не вошедший в реакцию в присутствии фосфорной кислоты и сульфата аммония, нейтрализуется аммиаком. Из полученной смеси (фосфорная кислота и сульфат аммония) часть последнего отделяется и подвергается термическому разложению. Образовавшийся при этом бисульфат аммония направляется в цикл, а аммиак—на процесс переработки удобрения.

Таблица 1

Норма сульфата аммония, %	Жидкая фаза, г			Твердая фаза, %					Степень разложения, %
	NH ₃	SO ₄ [*]	P ₂ O ₅	Ca [*]	P ₂ O ₅	NH ₃	SO ₄ [*]	5CaSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·H ₂ O	
104	15,33	31,30	11,20	31,0	14,60	2,67	31,02	67,0	57,0
108	19,00	42,19	14,20	29,0	10,07	1,00	42,00	25,0	72,3
115	20,60	49,73	15,56	27,8	6,57	0,30	43,00	7,1	79,5
125	21,30	51,93	16,53	27,6	5,45	0,07	47,10	1,6	84,5
132	23,60	54,53	17,57	27,2	3,24	сл.	50,00	сл.	89,5
142	24,11	77,15	19,45	29,1	0,87	0,10	63,45	2,4	97,5
130	22,60	52,50	19,35	28,6	1,02	сл.	62,68	сл.	96,8

Примечание: В последних двух опытах время контакта продлено до 120 минут. Во всех опытах проводилась трехкратная противоточная промывка при 70° и Ж:Т=3:1.

Выделение сульфата аммония из смеси H₃PO₄, NH₄HSO₄ и (NH₄)₂SO₄. Из компонентов этой смеси сравнительно малой растворимостью обладает сульфат аммония, но его растворимость увеличивается с увеличением кислотности среды. Так как водородный ион бисульфата аммония (второй водородный ион серной кислоты) активнее первого водородного иона фосфорной кислоты ($K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ против $K_3 = 7,52 \cdot 10^{-3}$), то это позволяет перевести избыток бисульфата аммония в сульфат в присутствии фосфорной кислоты.

Опыты проводились с раствором, имеющим следующий химический состав: (NH₄)₂SO₄—26,63; NH₄HSO₄—11,15; H₃PO₄—11,45; H₂O—50,70%, полученным при разложении апатитового концентрата бисульфатом аммония (фильтрат+I промывка). Использовали 25%-ный водный аммиак. Нейтрализацию проводили с непрерывным перемешиванием при 25°.

Как видно из полученных результатов (табл. 2), в присутствии фосфорной кислоты (концентрация не более 12%) практически возможна полная нейтрализация бисульфата аммония. Так, при норме аммиака 100% степень нейтрализации NH₄HSO₄ составляет 98,0%, а H₃PO₄—2,0%. Определение NH₄HSO₄ и H₃PO₄ при их совместном присутствии

проводили титрованием с индикаторами метилоранж и фенолфталеин [5]. После нейтрализации раствор содержал: H_3PO_4 —11,4; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —39,4; H_2O 49,2%.

Чепелевецким и Мищенко [6] установлено, что в системе H_3PO_4 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — H_2O при 50° в результате реакции $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HSO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ появляется двойная соль $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{HSO}_4$, наличие которой в интервале температур от 0° до 100° подтверждают также Мейер, Фризгейм, Вольфкович с сотрудниками и Уно [7]. Приведенные работы указывают, что от полученной смеси невозможно полностью отделить сульфат аммония. Исходя из указанных работ, невозможно установить максимальный выход сульфата аммония; поэтому были проведены соответствующие опыты по выпариванию и высаливанию.

Таблица 2

Количество NH_3 от стехиометрии, %	Степень нейтрализации, %	
	NH_4HSO_4	H_3PO_4
60,0	60,0	—
64,6	64,5	—
71,2	71,1	—
77,6	77,6	—
90,1	80,1	—
84,0	84,0	—
91,0	90,5	0,5
100,0	98,0	2,0
104,0	99,2	4,8

Выпаривание. Опыты проводились на лабораторной установке по методике, описанной в работе [8]. Установка работала в вакууме, пары воды конденсировались в холодильнике и поглощались в поглотителях, в которых находился 0,5 *н* раствор серной кислоты. Каждый раз из общего количества раствора, помещенного в реактор, удаляли некоторое количество влаги, а затем, охладив до 15° , центрифугировали. Химический состав фильтрата и осадка после центрифугирования приводится в таблице 3, из которой видно, что в опытах 1—4 количество P_2O_5 в осадке незначительно и в основном выпадает сульфат аммония. Увеличение в этих опытах упругости паров аммиака от 0,17 до 0,65 мм Hg объясняется уплотнением раствора по сульфату аммония. Однако, как видно из состава фильтрата, количество SO_4^{2-} и NH_3 почти остается постоянным, а мольное соотношение $\text{SO}_4^{2-}:\text{P}_2\text{O}_5$ снижается соответственно от 5,3 до 2,3. При этом содержание H_3PO_4 возрастает от 11,7 до 18,1%, что соответствует количеству удаляемой влаги—29,6 и 75,5%.

Таблица 3

Кол-во удаляемой воды, %	Фильтрат, %						Осадок после центрифугирования, %				
	SO ₄ ⁻	NH ₃	H ₃ PO ₄	M $\frac{NH_3}{SO_4}$	M $\frac{SO_4}{P_2O_5}$	P _{NH₃} , мм Hg	P ₂ O ₅	SO ₄ ⁻	NH ₃	M $\frac{NH_3}{SO_4}$	
29,6	28,7	10,25	11,70	1,97	5,30	0,17	0,50	70,6	25,3	2,02	
44,5	28,4	10,10	12,25	2,05	3,40	0,21	0,89	69,0	24,0	1,97	
59,5	28,9	9,95	14,40	1,95	2,94	0,43	0,46	69,5	24,6	2,07	
75,5	28,6	9,95	18,10	1,96	2,32	0,65	0,79	69,0	24,4	2,01	
86,0	31,0	10,20	19,10	1,85	2,38	0,98	12,80	53,0	18,6	1,99	

Дальнейшее удаление воды приводит к резкому выпадению в осадок P₂O₅, вследствие чего становится невозможным выделение сульфата аммония. Такое явление объясняется тем, что при указанных концентрациях в тройной системе (NH₄)₂SO₄—H₃PO₄—H₂O [6] существует поле совместной кристаллизации сульфата аммония и фосфорной кислоты.

Таким образом, на основании проведенных опытов можно заключить, что путем выпарки возможно концентрировать раствор до содержания в нем H₃PO₄—18,1%. При этом из общего количества в осадок выпадают 50% сульфата аммония и незначительное количество P₂O₅.

Высаливание. Выделение сульфата аммония из смеси с фосфорной кислотой можно проводить также высаливанием, путем добавления конечного продукта NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄ в раствор. При этом, за счет растворенных аммонийных фосфатов в осадок должен выпасть сульфат аммония. Этому благоприятствует то, что раствор, полученный после бисульфатного разложения фосфатов, близок к насыщенному.

Опыты проводили, добавляя к 50 мл исходного раствора от 5 до 10 г NH₄H₂PO₄ марки «х.ч.». Затем раствор перемешивали в течение 30 минут, переносили в реактор и в вакууме 320—340 мм Hg выпаривали вначале 10 мл, а затем 20 мл воды, реактор охлаждали водой до 15° и осадок отделяли центрифугированием. Результаты приводятся в таблице 4.

Полученные результаты показывают, что добавка моноаммонийфосфата в количестве от 5 до 7 г (от 6,5 до 9% от веса раствора) положительно влияет на процесс кристаллизации сульфата аммония; при этом мольное соотношение NH₃ к SO₄⁻ близко к двум. Прибавка соли выше этой нормы приводит к совместной кристаллизации (NH₄)₂SO₄ и NH₄H₂PO₄, вследствие чего мольное соотношение приближается к трем.

При сравнении этого метода с методом выпаривания можно заключить, что полученные усредненные результаты почти одинаковы, в связи с чем можно рекомендовать более доступный вариант—выпаривание.

Для подтверждения данных химического анализа сняты термограммы сульфатов аммония химически чистого и полученного нами путем

выпаривания (рис. 2). Из рисунка 2 видно, что их основные эффекты практически совпадают.

Таблица 4

Кол-во $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Кол-во удаляемой воды, %	Состав фильтрата, %				Состав осадка после центрифугирования, %			
		P_2O_5	NH_3	SO_4^{2-}	$\text{M} \frac{\text{NH}_3}{\text{SO}_4}$	P_2O_5	NH_3	SO_4^{2-}	$\text{M} \frac{\text{NH}_3}{\text{SO}_4}$
—	10	6,0	10,60	29,2	1,95	0,26	25,1	70,0	2,12
5	10	11,8	10,35	25,2	2,32	1,02	25,7	69,7	2,08
7	10	13,0	10,25	24,4	2,38	2,96	24,7	67,0	2,08
10	10	11,4	10,35	21,3	2,74	28,0	20,6	39,6	2,96
5	20	18,1	10,05	23,0	2,46	4,30	24,2	64,3	2,13
—	20	9,5	10,25	28,4	2,04	0,94	25,0	69,0	2,05

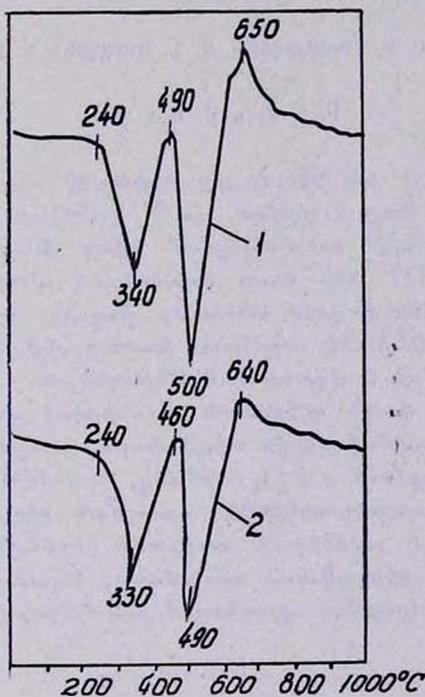
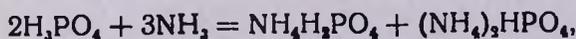


Рис. 2. Термограмма чистого (1) и выделенного (2) из смеси с фосфорной кислотой сульфата аммония.

Нейтрализация раствора проводилась газообразным аммиаком. При этом, в основном, протекает реакция:



изученная довольно подробно. Нейтрализацию проводили с охлаждением до pH 6,2. При этом получалась стабильная смесь моно- и диаммонийфосфатов. После нейтрализации и сушки пульпы в сушильном шкафу при 70° продукт содержал $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ —33,20; $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ —16,20; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —50,02 или $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 = 18,6 : 29,26\%$.

Таким образом, проведенные опыты показали, что разложением платитового концентрата бисульфатом аммония можно получить водорастворимое концентрированное азотно-фосфорное удобрение с 47—48%—ным содержанием питательных веществ—сульфата аммония и гипса.

Согласно принципиальной схеме, дальнейшим разложением сульфата аммония на аммиак и бисульфат аммония намечается сократить расход кислоты (бисульфата аммония), необходимой для разложения фосфатов примерно на 50%.

ՍՈՒՆՈԱՄՈՆՈՒՄԻ ՄՍԱՅՈՒՄԸ ԱՄՈՆԻՈՒՄԻ ԲԻՍՈՒՆՏԱՏՈՎ ԱՊՍՏԻՏԱՅԻՆ ԿՈՆՑԵՆՏՐԱՏԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՄԲ

Գ. Ն. ԳՐԻԳՐՅԱՆ, Ս. Ս. ԿԱՐԱԽԱՆՅԱՆ, Ա. Ն. ԱՍԼԱՆՅԱՆ և Ի. Մ. ՄԱՃՏԵՍՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է ամոնիումի բիսուլֆատով ապատիտային կոնցենտրատի քայքայումը: Յուլց է տրված, որ NH_4HSO_4 -ի ստեխիոմետրիկ քանակության 125—132%-ի սահմաններում պինդ ֆազում չի առաջանում $5\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ աղը և որ հնարավոր է լվացման միջոցով ամոնիակային միացությունները լրիվ անջատել գիպսից, որ հնարավոր է ֆոսֆորական թթվի և ամոնիումի սուլֆատի խառնուրդից վերջինիս մոտ 50%-ը հեռացնել գոլորշիացման և ազահանման մեթոդներով:

Ստացված հեղուկ ֆազն ալնուհետև ամոնիակով չեզոքացնելով հնարավոր է ստանալ սուլֆոամոնիոսային տիպի պարարտանյութ, որում մենդարար տարրերի քանակը կազմում է P_2O_5 —29,2%, N —18,6%:

Առաջարկված է պարարտանյութի ստացման սկզբունքային սխեման, որում նախատեսվում է ամոնիումի սուլֆատի ջերմային քայքայում՝ ամոնիակի և ամոնիումի բիսուլֆատի ստացմամբ, նպատակ ունենալով առաջինն օգտագործել չեզոքացման պրոցեսում, իսկ երկրորդը վերադարձնել բոլորաշրջանի մեջ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Р. Л. Мирумян, И. М. Махтесян, Арм. хим. ж., 20, 157 (1967).
2. Г. О. Григорян, С. С. Караханян, Арм. хим. ж., 20, 226 (1967).
3. A. Hill, N. Yanik, J. Am. Chem. Soc., 57, 645 (1935).
4. С. С. Караханян, Г. О. Григорян, И. М. Махтесян, Изв. АН Арм. ССР, ХН, 18, 516 (1966).

5. А. П. Грошев, Технический анализ. Госхимиздат. Москва, 1958, стр. 240.
6. Ю. С. Мищенко, М. Л. Чепелевецкий, Тр. НИУИФ-а. вып. 208. Москва. 1965. стр. 30.
7. Т. Meyer, Zangeu. chem., 18, 1369 (1905); C. Freldhelm, Z. anorg. Chem., 6, 293 (1894); С. И. Вольфович, Л. Е. Берлин, Б. М. Манцев, ЖПХ, 5, № 1, (1932); Труды НИУИФ-а, 153, 228 (1940); S. Uno, J. Soc. Chem. ind. Japan, 43, 168 (1940).
8. М. Е. Позин, Б. А. Копылев Новые методы получения минеральных удобрений. Госхимиздат, Ленинград, 1962, стр. 169.