

631.8
Г65

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ С.М.КИРОВА

631.83 (043.3)

На правах рукописи

ГОНЧАРИК Инна Иосифовна

УДК 631.83

ПОЛУЧЕНИЕ БЕСХЛОРНЫХ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ
ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ И ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

05.17.01 - технология неорганических веществ

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

МИНСК - 1984

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
АН Белорусской ССР.

Научный руководитель : доктор химических наук, профессор
АЛЕКСАНДРОВИЧ Х.М.

Официальные оппоненты: доктор технических наук
ВОРОБЬЕВ Н.И.

кандидат технических наук, доцент
ТЕТЕРЕВКОВ А.И.

Ведущее предприятие: Гомельский химический завод имени
50-летия СССР

Защита состоится "6" марта 1984 г. в 14⁰⁰ часов на
заседании специализированного совета К.056.01.03 по присужде-
нию ученой степени кандидата технических наук в Белорусском
ордена Трудового Красного Знамени технологическом институте им.
С.М.Кирова (220630, г.Минск, ул. Свердлова, 13а).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусско-
го технологического института им. С.М.Кирова.

Автореферат разослан "3" февраля 1984 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

Дзюба Е.Д.

© Институт общей и неорганической
химии АН БССР, 1984

Общая характеристика работы

Актуальность темы. В соответствии с Продовольственной Программой СССР предусматривается поставка сельскому хозяйству минеральных удобрений в количестве 26,5 млн. т в 1985 году и 30-32 млн. т в 1990 году. Значительно возрастет и объем бесхлорных калийных удобрений, в частности, сульфата калия, спрос на который в настоящее время не удовлетворяется из-за малых масштабов его производства.

В Советском Союзе сульфат калия получают при переработке полиминеральных руд Предкарпатья. Однако сложность и непостоянство минералогического состава руд, низкое содержание K_2O , высокий процент глинистых примесей приводит к трудоемкой технологической схеме их переработки и значительному повышению себестоимости удобрения. В последние годы большое внимание уделяется разработке способов получения сульфата калия конверсией KCl сульфатсодержащими солями, особый интерес среди которых представляет гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Он является наиболее распространенным минералом в природе и многотоннажным отходом в производстве фосфорной кислоты в виде фосфогипса.

68889
Широкое выращивание хлорсодержащих культур в Белоруссии (картофеля, льна, гречихи и др.) вызывает необходимость разработки способов получения K_2SO_4 на базе местного сырья, а именно: KCl ПО "Белорускалий", фосфогипса - отхода Гомельского химзавода, углекислого газа - отхода Гродненского ПО "Азот" и аммиака. Использование отходов производства действующих предприятий необходимо также с точки зрения комплексного использования минеральных ресурсов и охраны окружающей среды. В связи с этим исследование возможности получения бесхлорных калийных удобрений на базе указанного сырья представляет актуальную задачу.

Цель работы. Целью работы является разработка физико-химических основ и технологической схемы производства бесхлорных калийных удобрений путем разложения фосфогипса раствором аммиака и газообразной углекислотой с получением раствора сульфата аммония и последующей его конверсии хлористым калием в сульфат калия и аммония. В задачи исследования входило:

1. Определение оптимальных условий взаимодействия фосфогипса с раствором аммиака и газообразной углекислотой.
2. Изучение диаграммы растворимости солей в системе

ИНСТИТУТ ХИМИИ
НА ИМ. А. М. МИХАЙЛОВА

$K, NH_4, KCl, SO_4 - H_2O$ и ее подсистеме $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ при $20^\circ C$ как в водном, так и в ацетоно-водном растворителях.

3. Определение оптимальных условий конверсии хлористого калия и сульфата аммония, полученного при разложении фосфогипса.

4. Получение бесхлорных калийных удобрений путем конверсии KCl и $(NH_4)_2SO_4$ последующим разделением конечных продуктов реакции методом флотации.

5. Разработка технологической схемы производства сульфата калия и аммония из фосфогипса, аммиака, углекислого газа и хлористого калия и проверка ее в опытно-промышленных условиях.

Научная новизна. Изучена растворимость солей в системе $K, NH_4, KCl, SO_4 - H_2O$ и ее подсистеме $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ при $20^\circ C$. Показана возможность образования твердых растворов типа $(K, NH_4)_2SO_4$ в указанной системе. Разработаны физико-химические основы разложения фосфогипса раствором аммиака и углекислотой, а также последующей конверсии хлористого калия сульфатом аммония с получением сульфатных солей калия-аммония. Проведено математическое описание зависимости выхода полезного продукта в твердую фазу от основных технологических параметров для двух стадий процесса. Впервые установлена возможность разделения конечных продуктов конверсии KCl и $(NH_4)_2SO_4$ методом флотации с применением в качестве реагентов-собираателей как катионоактивных, так и анионоактивных ПАВ.

Практическая ценность. Показана возможность производства бесхлорных калийных удобрений путем конверсии фосфогипса раствором аммиака и углекислотой с получением раствора сульфата аммония и последующей его конверсии хлористым калием в сульфат калия и аммония. Предложена принципиальная технологическая схема производства сульфата калия и аммония из указанных солей. Полученные в лаборатории результаты подтверждены опытно-промышленными испытаниями. Реализация предложенной схемы позволяет организовать производство бесхлорных калийных удобрений на основе местного сырья и частично использовать отходы химической промышленности.

Апробация работы. Основные результаты доложены на VI Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Киев, 1983), Республиканском совещании "Вопросы утилизации и использования отходов и вторичных материальных ресурсов" (Минск, 1980).

Схема получения бесхлорных калийных удобрений на основе хлористого калия и отходов химических производств демонстрировалась в г. Москве на ВДНХ СССР в 1982 г. и награждена бронзовой медалью, а также в г. Кишиневе в 1983 г. на выставке "Наука в решении Продовольственной Программы".

Публикации. По теме диссертации опубликовано 12 научных работ и получено 2 авторских свидетельства.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и выводов, содержит 186 страниц, в том числе 28 рисунков, 42 таблицы, список литературы из 193 наименований.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ
 $K, NH_4 HCE, SO_4 - H_2O$ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ
 $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ ПРИ 20°C

Для научного обоснования процесса конверсии сульфата аммония и хлористого калия, а также в целях разработки физико-химических основ данного процесса изучена растворимость солей во взаимной системе $K, NH_4 HCE, SO_4 - H_2O$ и ее составляющей $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ при 20°C как в водном, так и в ацетон-водном растворителях.

Экспериментальные результаты, полученные при исследовании системы $H_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ (рис. 1), показывают, что изотерма растворимости сернокислых солей калия и аммония имеет только одну кривую растворимости, отвечающую образованию в твердой фазе непрерывных твердых растворов неограниченной растворимости.

В присутствии ацетона в количестве 20 масс.% (рис. 1, кривая 2) поле твердых растворов сульфата калия и аммония увеличивается, а поле ненасыщенных растворов уменьшается за счет высаливания солей из раствора. При увеличении концентрации ацетона до 60 масс.% (рис. 1, кривая 3) происходит практически полное высаливание солей из раствора, и всю диаграмму занимает поле твердых растворов $(K, NH_4)_2SO_4$.

При построении диаграммы распределения сульфата калия между жидкой и твердой фазами установлено, что твердые растворы являются инконгруэнтно растворимыми. Поэтому сульфат калия от сульфата аммония можно отделить методом перекристаллизации.

Образование твердых растворов $(K, NH_4)_2SO_4$ доказано физико-химическими методами: по мере увеличения в твердых растворах содержания сульфата калия закономерно изменяются кристаллоопти-

ческие, рентгенографические, термические, ИК спектроскопические и другие показатели. Так, на штрихрентгенограммах твердых растворов $(K, NH_4)_2SO_4$ разного состава наблюдается закономерное смещение характерных линий в сторону уменьшения межплоскостных

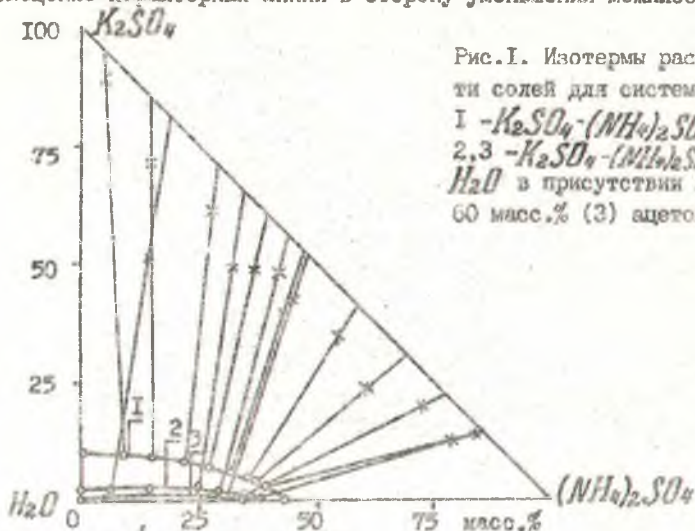


Рис. 1. Изотермы растворимости солей для систем:

1 - $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-H_2O$
 2, 3 - $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-(CH_3)_2CO-H_2O$ в присутствии 20 (2) 60 масс. % (3) ацетона.

расстояний d_a по мере увеличения в них содержания сульфата калия, т.е. ион аммония замещается ионом калия и структура твердых растворов становится сходной со структурой чистого сульфата калия.

ИК спектры твердых растворов аналогичны спектрам поглощения сульфата аммония. На записанных ИК спектрах твердых растворов с увеличением в них содержания сульфата калия регистрируется сдвиг характерных полос поглощения связи $N-H$ в высокочастотную область, что указывает на ослабление водородных связей по мере замещения иона аммония ионом калия.

В системе K, NH_4, KCl, SO_4-H_2O при $20^\circ C$ (рис. 2) установлено образование трех полей кристаллизации фаз: непрерывных твердых растворов $(K, NH_4)_2SO_4$ и ограниченных твердых растворов $(K, NH_4)Cl$ и $(NH_4, K)Cl$. Вследствие высаливающего действия хлоридов калия и аммония большую часть диаграммы занимает поле кристаллизации твердых растворов $(K, NH_4)_2SO_4$, что указывает на выделение их в твердую фазу при конверсии сульфата аммония и хлористого калия.

Как видно из рис. 2, в присутствии ацетона в смешанном раст-

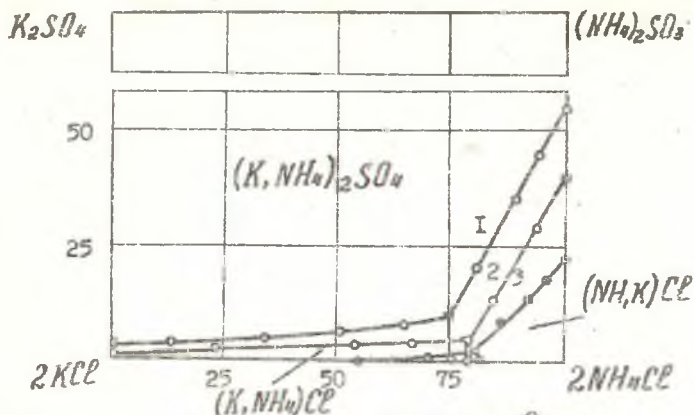


Рис. 2. Изомеры растворимости солей при 20°C в системах:
 I - $K, NH_4 HCl, SO_4 - H_2O$; 2,3 - $K, NH_4 HCl, SO_4 - (CH_3)_2 CO - H_2O$
 в присутствии 15 (2) и 40 масс.% (3) ацетона.

ворителе область существования твердых растворов на изотерме в системе $K, NH_4 HCl, SO_4 - H_2O$ также увеличивается. Полученные данные характеризуют способность ацетона сильно высаливать твердые растворы сульфата калия и аммония из водно-солевых растворов. При этом с повышением его концентрации высаливающее действие на твердые растворы усиливается (рис. 2, кривая 3).

Значения вязкости и плотности растворов по линии насыщения для данных систем показывают, что введение ацетона способствует увеличению вязкости и уменьшению плотности. Повышение вязкости насыщенных растворов в присутствии ацетона можно объяснить стабилизацией структуры воды под его влиянием.

Таким образом, отсутствие поля кристаллизации сульфата калия в системе $K, NH_4 HCl, SO_4 - H_2O$ исключает возможность получения этой соли в процессе конверсии сульфата аммония и хлористого калия. Осадок будет содержать твердые растворы сульфата калия и аммония.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ КОНВЕРСИИ ФОСФОГИПСА РАСТВОРОМ АММИАКА И УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ

С целью определения оптимальных условий разложения фосфогипса раствором аммиака и углекислотой изучено влияние температуры, времени перемешивания, концентрации аммиачных растворов и

количественных соотношений реагентов.

Установлено, что при взаимодействии исходных компонентов в течение 3-4 часов выход сульфата аммония составляет 89-91% и практически не изменяется при дальнейшем увеличении времени взаимодействия.

Исследование влияния температурного фактора на процесс конверсии фосфогипса показало, что оптимум температуры, при котором достигается наибольший выход сульфата аммония, находится в пределах 40-50°C. Полученные результаты согласуются с известными данными по конверсии природного гипса и его растворимости, максимум которой находится в области температур 37-38°C.

С целью получения высококонцентрированных растворов $(NH_4)_2SO_4$, необходимых для успешного проведения второй стадии реакции получения сульфата калия и аммония, было изучено влияние различных исходных концентраций растворов аммиака на разложение фосфогипса. Показано, что с увеличением концентрации исходного раствора аммиака до 15-16% содержание сульфата аммония в получаемом растворе возрастает до 32-34%. При использовании углекислого газа - отхода Горюнского ПО "Азот" - степень конверсии фосфогипса также достигает 90-91%.

Математическая обработка экспериментальных данных, полученных при конверсии фосфогипса раствором аммиака и углекислотой, позволила вывести уравнения регрессии для данного процесса. Критериями оптимизации служат: Y_1 - выход сульфата аммония в готовый продукт и Y_2 - концентрация полученного раствора сульфата аммония, для которых выведены следующие уравнения регрессии в виде полиномов I-ой степени:

$$Y_1 = 0,86X_1 + 0,07X_2 - 85,56X_3 + 1,02X_4 + 95,59, \quad (1)$$

$$Y_2 = 0,42X_1 + 11,41X_2 - 7,76. \quad (2)$$

Анализ уравнения регрессии (1) показывает, что для увеличения выхода сульфата аммония желательны повышение температуры (X_1) и времени взаимодействия (X_2), а также уменьшение концентрации раствора аммиака (X_3) и молярных соотношений компонентов (X_4). Как видно из уравнения (2), концентрация раствора сульфата аммония зависит только от температуры и концентрации исходного раствора аммиака. Причем, увеличение этих факторов способствует повышению содержания $(NH_4)_2SO_4$ в продукте.

Оптимальными условиями, обеспечивающими максимальный выход

продукта, являются время взаимодействия - 240 мин, температура конверсии - 40° С, концентрация раствора аммиака 17,4%, мольное соотношение компонентов - 0,42.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ КОНВЕРСИИ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ И СУЛЬФАТА АММОНИЯ

В настоящее время отсутствуют сведения об изучении реакции KCl и $(NH_4)_2SO_4$. Фактически нет данных по влиянию различных факторов на конверсию хлористого калия растворами сульфата аммония, полученными при разложении фосфогипса. Нами изучено влияние температуры, времени взаимодействия, исходной концентрации раствора сульфата аммония и мольных соотношений реагирующих компонентов на процесс конверсии KCl и $(NH_4)_2SO_4$.

Установлено, что продолжительность взаимодействия исходных веществ практически не влияет на выход готового продукта, так как конверсия KCl раствором сульфата аммония заканчивается в течение 10 мин взаимодействия и проходит на 95%.

Как и следовало ожидать, понижение температуры, вследствие уменьшения растворимости твердых растворов сульфата калия и аммония, способствует увеличению выхода бесхлорного калийного удобрения в готовый продукт. Так, при 50° С выход составляет 71%, а при 20° С он повышается до 76%.

Из приведенных в табл. 1 данных видно, что с увеличением концентрации раствора сульфата аммония повышается извлечение сульфата калия и аммония в твердую фазу. Увеличение выхода сульфата калия и аммония в осадок объясняется тем, что с повышением концентрации исходного раствора $(NH_4)_2SO_4$ уменьшается возможность растворимости полученной соли, в результате чего ее больше выкристаллизовывается в готовый продукт. При использовании растворов $(NH_4)_2SO_4$, полученных путем разложения фосфогипса (табл. 2), высокий выход $(K, NH_4)_2SO_4$ достигается при меньшей концентрации, чем в случае использования растворов реактивной соли $(NH_4)_2SO_4$, это связано с тем, что в первом случае содержится аммиак, способствующий высаливанию из растворов сульфата калия и аммония.

Математическая обработка экспериментальных данных позволила получить математическое описание данного процесса. Критерием оптимизации служит выход $(K, NH_4)_2SO_4$ в готовый продукт, для

которого выведено уравнение регрессии в виде полинома I-ой степени:

$$Y = 1,71X_3 - 0,26X_1 + 12,5X_4 - 6,18 \quad (3)$$

Из анализа уравнения следует, что выход сульфата калия и аммония зависит от концентрации раствора сульфата аммония (X_3), температуры реакции (X_1) и количественных соотношений компонентов (X_4).

Оптимальными условиями проведения процесса конверсии KCl и $(NH_4)_2SO_4$ являются: температура конверсии - $20^\circ C$, время взаимодействия - 30-60 мин, концентрация раствора $(NH_4)_2SO_4$, приготовленного из реактивной соли, - 40%, и 30-34%, полученного при разложении фосфогипса.

Проведение конверсии KCl и $(NH_4)_2SO_4$ в присутствии органических растворителей (метилового, изопропилового спиртов и ацетона), вследствие высаливающего их действия на сульфат калия и аммония, приводит к повышению его извлечения в готовый

Таблица I

Влияние концентрации $(NH_4)_2SO_4$ на процесс конверсии KCl и $(NH_4)_2SO_4$.

Исходная концентрация $(NH_4)_2SO_4$ в реактиве, масс. %	Выход твердого продукта, %	Состав твердой фазы, масс. %			Извлечение $(K, NH_4)_2SO_4$ в готовый продукт, %
		NH_4Cl	$(NH_4)_2SO_4$	K_2SO_4	
Растворы $(NH_4)_2SO_4$ из реактивной соли					
20	26,7	-	8,8	91,2	41,0
25	35,6	-	9,1	90,9	54,6
30	41,8	0,2	11,5	98,3	59,0
35	46,1	-	13,3	86,7	74,5
40	49,6	0,9	13,7	85,3	76,6
Растворы $(NH_4)_2SO_4$, полученные при разложении фосфогипса					
24	38,7	-	6,2	93,8	59,2
30	47,2	-	14,4	85,6	77,0
33	50,6	-	13,7	86,5	77,5
34	53,6	-	17,4	82,6	82,8
38	67,5	5,2	16,4	78,3	88,4

продукт. Так, при введении 40 масс. % ацетона выход бесхлорного калийного удобрения достигает 95%, против 77% в водном растворе.

Аналогичное влияние оказывает метиловый спирт. При введении изо-пропилового спирта в количестве 40 масс.% извлечение $(K, NH_4)_2SO_4$ несколько ниже и составляет 84%.

После отделения сульфата калия и аммония из раствора органические растворители подвергаются регенерации, а маточный раствор - выпарке для получения хлористого аммония.

ФЛОТАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ КОНЕЧНЫХ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ KCl И $(NH_4)_2SO_4$

Кроме исследований выделения сульфата калия и аммония из растворов путем кристаллизации, в данной работе разработан также способ получения бесхлорных калийных удобрений путем разделения конечных продуктов конверсии KCl и $(NH_4)_2SO_4$ методом флотации. Установлено, что если взаимодействие хлористого калия и сульфата аммония по реакции



проводить в растворе, который соответствует составу тройной точки взаимной системы $K, NH_4 || Cl, SO_4 - H_2O$, то процесс будет проходить слева направо, и в твердую фазу будут выпадать твердые растворы сульфата калия и аммония и хлористый аммоний. Разделение этих солей осуществимо флотационным методом. В качестве реагентов-собирателей можно использовать как катионоактивные, так и анионоактивные собиратели.

Так как определяющей стадией флотационного процесса является взаимодействие собирателя с поверхностью разделяемых кристаллов, то предварительно была изучена адсорбция применяемых ПАВ на кристаллах $(K, NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl . Нами показано, что октадециламин обладает достаточно высокой избирательностью взаимодействия с поверхностью кристаллов NH_4Cl , что позволяет его использовать для извлечения хлорида аммония в пенный продукт. В результате в камерном продукте остается бесхлорное калийное удобрение.

При использовании анионоактивных ПАВ - алкилсульфатов натрия - общее количество их, адсорбированное на поверхности $(K, NH_4)_2SO_4$ и NH_4Cl , в соответствии с правилом Траубе-Докло возрастает с удлинением их углеводородной цепи, с увеличением концентрации в растворе и дисперсности солевых частиц (рис.3). Алкилсульфаты с длиной цепи C_{12} , C_{14} практически полностью адсорбируются на кристаллах сульфата калия и аммония, тогда как

C_{I0} - только 42% от введенного. Также установлено, что кристаллы хлорида аммония адсорбируют реагента значительно меньше, чем кристаллы сульфата калия и аммония, благодаря чему обеспечивается флотационное разделение в пенный продукт кристаллов сульфата калия и аммония, а в камерный продукт - хлористого аммония.

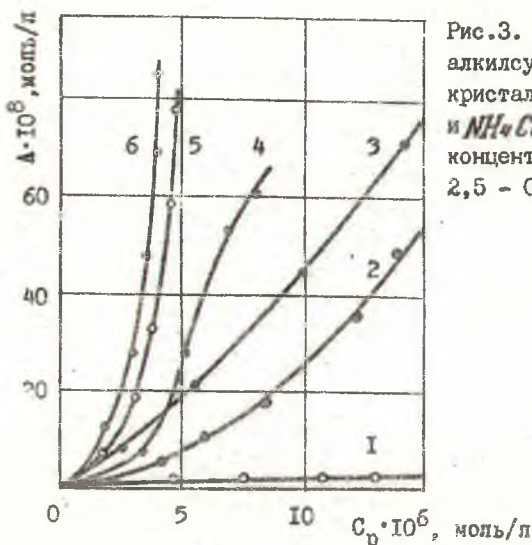


Рис.3. Зависимость адсорбции алкилсульфатов натрия на кристаллах $(NH_4K)_2SO_4$ (4-6) и NH_4Cl (1-3) от равновесной концентрации: 1,4 - C_{I0} ; 2,5 - C_{I2} ; 3,6 - C_{I4} .

Результаты исследования флотационного разделения сульфата калия и аммония и хлористого аммония (табл.2) показали, что при расходе собирателя октадециламина (ОДА) в количестве 40 г/т солей происходит хорошее флотационное разделение указанных солей. В пенный продукт переходит в основном хлористый аммоний с небольшим содержанием сульфата калия и аммония, в камерном продукте остается бесхлорное калийное удобрение (96%) с примесью NH_4Cl (3,5%). Введение аминов в виде эмульсии со спиртами (кубский остаток от производства бутиловых спиртов) в количестве 25 г/т солей позволило снизить расход амина с 40 до 25 г/т солей. Положительное действие эмульсии амина со спиртами обусловлено тем, что происходит диспергация мицелл амина в растворе, более равномерное распределение их в объеме пульпы, в результате чего улучшается контакт с кристаллами солей. Однако применение окта-

Таблица 2

Результаты флотационного разделения сульфата калия и аммония и хлористого аммония

Расход октадециламина	реагентов, г/т		Извлечение $(K, NH_4)_2SO_4$ в пенный продукт, %	Содержание в бесхлорном удобрении, масс. %		Содержание $(K, NH_4)_2SO_4$ в хлорсодержащем удобрении, масс. %
	спирты	лаурил-сульфат натрия		KCl	$(K, NH_4)_2SO_4$	
25	-	-	65,8	18,1	81,9	50,9
40	-	-	94,9	3,6	96,4	10,8
40	40	-	91,2	10,3	89,7	24,2
25	25	-	95,0	3,5	96,5	11,2
-	-	17	93,1	8,2	91,8	13,4
-	-	25	97,2	5,8	94,2	6,9
-	-	50	96,7	14,8	85,2	8,5
-	-	75	97,5	14,0	86,0	6,4

дециламина вызывает ряд трудностей из-за высокой его стоимости, дефицитности и токсичности. Поэтому при флотации были использованы первичные алкилсульфаты натрия с длиной цепи C_8-C_{14} , лишенные этих недостатков. Исследования показали (табл.2), что при введении их в количестве 17-25 г/т солей извлечение сульфата калия и аммония в пенный продукт достигает 95-97% при хорошем качестве готового продукта (содержание $(K, NH_4)_2SO_4$ - 91-94%).

ПРИНЦИПАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ БЕСХЛОРНЫХ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ KCl И ФОСФОГИПСА

С целью выдачи данных для разработки технологической схемы получения бесхлорных калийных удобрений на базе KCl и отходов химических производств были проведены опытные испытания на Гомельском химическом заводе им.50-летия СССР, в результате чего наработана опытная партия сульфата калия и аммония и проверена его агрохимическая эффективность.

В качестве исходного сырья использовали:

1. Фосфогипс Гомельского химзавода следующего состава (в масс.% в перес. на сух.): CaO - 39,0; SO_3 - 58,2; P_2O_5 соед. - 1,2; F общ. - 0,3; K_2O 1,3. Общ. влаг. - 38,5%.
2. Аммиачная вода (ГОСТ 9-77), 25 масс.% NH_3 .
3. Хлористый калий (ГОСТ 4568-74, флотационный, сорт 2)

состава (масс.%): KCl - 94,6; $NaCl$ - 5,12; H_2O - 0,22.

4. Углекислый газ (ГОСТ 8050-64), 99,8 CO_2 .

Разложение фосфогипса раствором аммиака и углекислотой проводили в реакторе-смесителе, который был снабжен мешалкой и барботажным устройством для подачи углекислого газа. Температура в реакторе поддерживалась около $45^{\circ}C$, время контактирования составляло 5-6 часов. Окончание конверсии определяли по содержанию "свободного" аммиака в растворе.

После проведения конверсии суспензия самотеком поступала на ленточный вакуум-фильтр. Фильтрат после отделения карбонатного шлама собирали в сборнике. С целью более полного извлечения сульфата аммония осадок карбоната кальция промывали водой на фильтре.

В результате испытаний был получен карбонатный шлам состава (масс.%): CaO - 38,9; CO_2 - 26,8; SO_3 - 3,7; NH_3 связ. - 0,3; NH_3 своб. - 0,4; H_2O - 29,6 и раствор сульфата аммония состава (масс.%): $(NH_4)_2SO_4$ - 30,4; NH_3 - 0,49.

Затем раствор сульфата аммония из сборника подавали в реактор с мешалкой, куда одновременно вводили KCl . В результате взаимодействия KCl и $(NH_4)_2SO_4$ выпадали кристаллы сульфата калия и аммония. Продолжительность процесса конверсии около 1 ч при температуре $20^{\circ}C$. Полученная суспензия самотеком поступала на ленточный фильтр, где происходило отделение жидкой фазы от твердой. Кристаллы сульфата калия и аммония сушили в сушильном барабане. Состав готового продукта (масс.%): Cl_2 - 3,2; N_2 - 2,9; SO_3 - 44,9; K_2O - 47,2.

После расчета материального баланса были определены основные технологические параметры процесса на опытной установке (%): выход сульфата аммония - 91,5; степень промывки карбонатного шлама - 95,4. Извлечение сульфата калия и аммония в готовый продукт - 78%. Степень использования ионов SO_4^{2-} и NH_4^+ - 86,5 и 81,4% соответственно, а иона K^+ - 76%.

На основании опытных испытаний и анализа полученных показателей разработана принципиальная технологическая схема производства бесхлорного калийного удобрения на базе фосфогипса и KCl (рис. 4). Фосфогипс непосредственно подается в реактор-смеситель с мешалкой (4), куда одновременно поступает аммиачная вода (6) и газообразный углекислый газ (5) через барботажное устройство

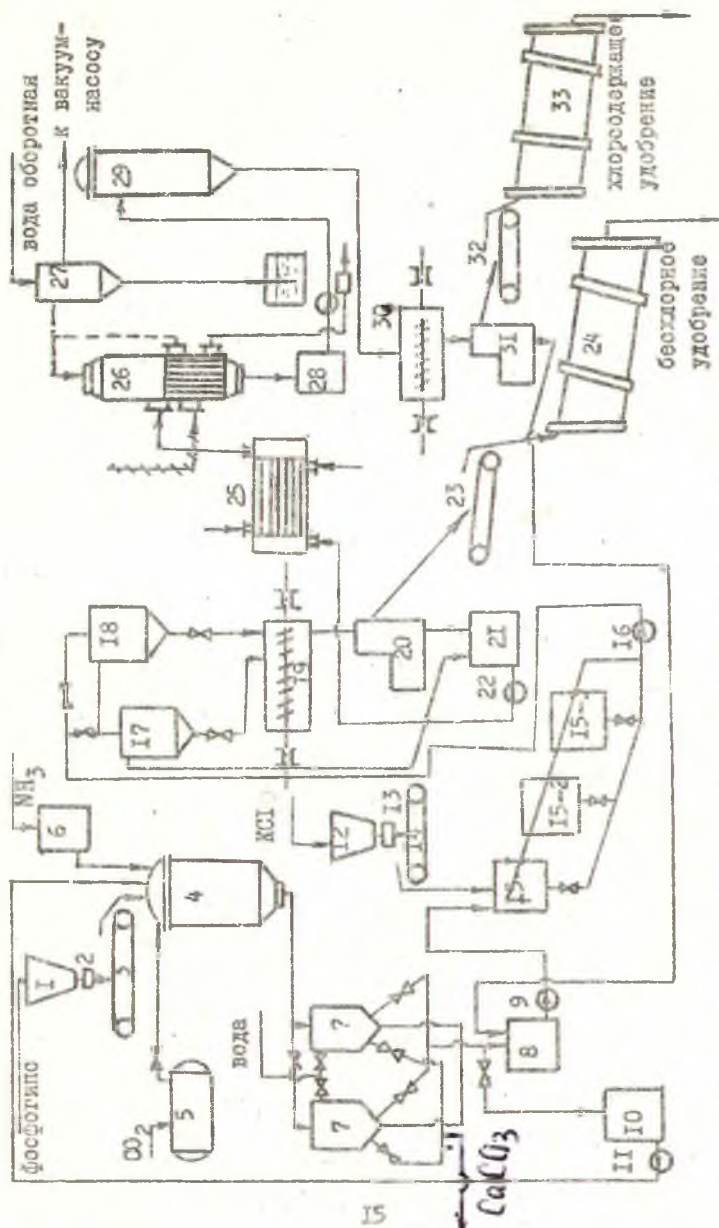


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема получения безхлорных калийных удобрений на основе хлористого калия и фосфорита

или газообразные аммиак и углекислота. В результате взаимодействия реагирующих компонентов образуется раствор сульфата аммония и карбонатный шлам. Продолжительность реакции 3-4 ч при температуре 40-50° С. Суспензия из реактора самотеком поступает на фильтрпресс (7), где происходит отделение CaCO_3 от жидкой фазы. С целью более полного извлечения сульфата аммония осадок промывают водой на фильтре.

Полученный раствор сульфата аммония направляют на конверсию в каскад мешалок (15). Сюда же через дозирующее устройство подают хлористый калий. После заполнения первой мешалки полученная суспензия по желобу самотеком поступает последовательно в мешалки (15-2, 15-3), затем насосом подается на сгущение (17, 18). Сгущенная суспензия самотеком поступает в мешалку (19), откуда направляется на центрифугу (20). Кристаллы сульфата калия и аммония отделяются от маточного раствора, промываются водой и по транспортной ленте подаются в сушильное отделение (24), а затем на склад готовой продукции.

Раствор, полученный после отделения сульфата калия и аммония, поступает в выпарную установку, работающую при атмосферном давлении, либо под вакуумом (26). Упаренный раствор собирается в запиточный стакан выпарной установки (28), откуда подается в кристаллизатор (29). При охлаждении кристаллизуется смесь хлористого аммония и сульфата калия и аммония. Полученная суспензия поступает на центрифугу (31), где кристаллы солей отделяют от жидкой фазы и направляют на сушку (33). Сушку хлористого аммония ведут при температуре не выше 70°С во избежание его разложения.

Аппаратура для переработки растворов, содержащих хлористый аммоний, изготавливается из кислотоупорных материалов.

Технико-экономическая оценка способа получения бесхлорных калийных удобрений на основе хлористого калия и отходов химических производств, выполненная в лаборатории технико-экономических исследований Белорусского филиала ВНИИГа, свидетельствует об экономической перспективности его реализации. Ожидаемый экономический эффект при мощности производства 100 тыс. т удобрений в год составит около 570 тыс.руб.

ВЫВОДЫ

I. Показана возможность реализации двухстадийного способа получения бесхлорного калийного удобрения путем разложения фос-

фогипса - отхода Гомельского химзавода, раствором аммиака и углекислотой, являющейся отходом Гродненского ПО "Азот", с образованием сульфата аммония и последующей его конверсии хлористым калием в сульфат калия и аммония.

2. Получены уравнения регрессии, определяющие зависимость выходов сульфата аммония и твердых растворов сульфата калия и аммония, а также концентрации получаемого раствора сульфата аммония от температуры, времени взаимодействия, концентрации исходных растворов и количественных соотношении компонентов.

3. Определены оптимальные условия проведения обеих стадий процесса: первой стадии - температура 40°C , время взаимодействия 3-4 ч, концентрация раствора аммиака 15-17% (выход сульфата аммония составляет 90-91,5%); второй стадии - температура 20°C , время взаимодействия 30-60 мин, концентрация раствора сульфата аммония 30-35% (выход сульфата калия и аммония - 76-80%).

4. Исследована растворимость солей во взаимной системе $K_2NH_4HCO_3 \cdot SO_4 - H_2O$ и ее составляющей $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ как в водном, так и в ацетон-водном растворителях при 20°C . Показано, что в тройной системе $K_2SO_4 - (NH_4)_2SO_4 - H_2O$ образуются инконгруэнтно растворимые твердые растворы $(K, NH_4)_2SO_4$ неограниченной растворимости.

Определены поля кристаллизации неограниченных твердых растворов $(K, NH_4)_2SO_4$ и ограниченных твердых растворов $(K, NH_4)HCO_3$ и $(NH_4K)HCO_3$ в четырехкомпонентной системе $K_2NH_4HCO_3 \cdot SO_4 - H_2O$. Отсутствие поля кристаллизации K_2SO_4 исключает возможность образования чистого сульфата калия при конверсии $KHCO_3$ и $(NH_4)_2SO_4$.

Показано, что введение ацетона в систему, вследствие его высаливающего действия, расширяет поле кристаллизации твердых растворов $(K, NH_4)_2SO_4$ и приводит к повышению извлечения сульфата калия и аммония в готовый продукт до 96-97%.

5. Показана возможность и определены оптимальные условия разделения конечных продуктов конверсии HCO_3 и $(NH_4)_2SO_4$ методом флотации с применением в качестве реагентов-собирателей катионоактивных ПАВ - солей высших алифатических аминов и анионоактивных - первичных алкилсульфатов натрия.

6. На основании проведенных лабораторных и опытных испыта-

ний предложена принципиальная технологическая схема конверсионного способа получения бесхлорного калийного удобрения из фосфогипса, углекислого газа, аммиака и хлористого калия. Дана технико-экономическая оценка предлагаемого способа и показано, что от реализации его в промышленности экономический эффект составит около 570 тыс.руб./г.

7. Определены физико-химические свойства и проведены агрохимические испытания полученных форм калийно-азотных удобрений.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Поляк А.М., Александрович Х.М., Коршук Э.Ф., Янович И.Б., Гончарик И.И. Получение калийного удобрения с низким содержанием хлора. - Докл. АН БССР, 1973, № 3, с. 252-255.
2. Коршук Э.Ф., Гончарик И.И., Александрович Х.М. Использование фосфогипса для получения бесхлорных калийных удобрений. - В сб.: Тезисы докладов Первой Всесоюзной конференции по вопросам безотходного промышленного производства. Раздел: Химическая промышленность. - М., 1977.
3. Бухар Е.И., Александрович Х.М., Коршук Э.Ф., Можалева К.Н., Медведева Т.Н., Гончарик И.И. Влияние различных форм калийных удобрений на урожай и качество сахарной свеклы. - Изв. АН Мол.ССР. Сер. биол. и хим.н., 1978, № 5, с. 78-81.
4. Коршук Э.Ф., Гончарик И.И., Александрович Х.М., Кнак Т.Н. Получение бесхлорных калийных удобрений на базе KCl и фосфогипса Гомельского химзавода. 2. Конверсия KCl и $(NH_4)_2SO_4$. - Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1979, № 6, с. 76-81.
5. Гончарик И.И., Коршук Э.Ф., Александрович Х.М. Влияние некоторых органических растворителей на конверсию KCl и $(NH_4)_2SO_4$. - Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1981, № 4, с. 108-111.
6. Коршук Э.Ф., Гончарик И.И. Получение и физико-химические свойства бесхлорного калийного удобрения на основе KCl и отходов химических производств. - В сб.: Тезисы докладов XII Менделеевский съезд по общей и неорганической химии. Раздел. Проблемы химизации сельского хозяйства. - М., 1981.
7. Коршук Э.Ф., Гончарик И.И., Александрович Х.М. Адсорбция н. алкилсульфатов натрия продуктами конверсии KCl и $(NH_4)_2SO_4$ при получении бесхлорных калийных удобрений. - Изв. АН БССР. Сер. хим. наук, 1982, № 2, с. 88-92.

8. Коршук Э.Ф., Гончарик И.И., Александрович Х.М. О составе продуктов конверсии хлорида калия и сульфата аммония. - В сб.: Химия и хим. технол., Мн., 1982, вып.17, с. 12-16.
9. Константинова Е.Н., Гончарик И.И., Шербанский М.А., Орлова В.Т. Исследование системы $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-MgSO_4$ при 30 и 50°C. - В сб.: Тезисы докладов Республиканской конференции РСФСР: Химия и химическая технология.-Уфа, 1982.
10. Гончарик И.И., Орлова В.Т., Дешков И.Н., Коршук Э.Ф. Исследование условий получения сульфатов калия-аммония из фосфогипса - отхода производства фосфорной кислоты. - В сб.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции: Химия и технология редких, цветных металлов и солей.-Брунзе, 1982.
11. Гончарик И.И., Коршук Э.Ф. Получение бесхлорного калийного удобрения - двойной соли сульфата калия-аммония методом флотации. - В сб.: Химия и хим.технол., Мн., 1983, вып.18, с. 7-12.
12. Гончарик И.И., Орлова В.Т., Константинова Е.Н. Образование твердых растворов в системе $K_2SO_4-(NH_4)_2SO_4-(CH_3)_2CO-H_2O$. - В сб.: Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по физико-химическому анализу.-Киев, 1982.
13. А.с. 322320 (СССР). Получение калийного удобрения с низким содержанием хлора методом флотации. / А.М.Поляк, Х.М.Александрович, И.Б.Янович, Э.Ф.Коршук, И.И.Гончарик. - Опубл. в Б.И., 1971, № 36.
14. А.с. 627110 (СССР). Способ получения бесхлорного азотсодержащего калийного удобрения. / И.И.Гончарик, Э.Ф.Коршук, Х.М.Александрович, Ю.Г.Зенов. - Опубл. в Б.И., 1978, № 37.

Имя Иосифовна ГОНЧАРИК

ПОЛУЧЕНИЕ БЕСХЛОРИНЫХ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ
ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ И ОТХОДОВ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

05.17.01 - технология неорганических веществ

Автореферат на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать	31.01.84	АТ № 16540	Формат 60x84 1/16
Бумага тип. № 1			Офсетная печать
Усл. п. л. 1,16		Уч.-изд. л. 1,02	
Тираж 100		Заказ № 75	Бесплатно

Институт общей и неорганической химии АН БССР. 220672; Минск,
ул. Сурганова, 9

Отпечатано на роталпринте ЦМБ АН БССР
Минск, ул. Сурганова, 15