



УКРАЇНА

(19) UA (11) 75743 (13) C2
(51) МПК (2006)
C05D 3/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ ФОСФОГІПСУ В ДОБРИВА

1

(21) 20040503924

(22) 24.05.2004

(24) 15.05.2006

(46) 15.05.2006, Бюл. № 5, 2006 р.

(72) Ерайзер Леонід Миколайович, Удовенко Олександр Григорович, Мудрий Олександр Петрович, Смалій Микола Іванович, Горнів Віталій Овдійович, Литвинчук Тетяна Василівна

(73) ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ /ОНПУ/

(56) SU 1296512 A1, 15.03.1987

SU 1505920 A1, 07.09.1989

RU 2143795 C1, 10.01.2000

US 3421878, 14.01.1969

US 3687620, 29.08.1972

(57) Спосіб комплексної переробки фосфогіпсу в добрива, який включає готування розчину карбо-

2

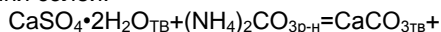
нату амонію, конверсію фосфогіпсу розчином карбонату амонію по реакції обмінного розкладання солей $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{\text{ТВ}} +$

 $+(\text{NH}_4)_2\text{CO}_{3\text{Р-Н}} = \text{CaCO}_{3\text{ТВ}} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4\text{Р-Н}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{Р-Н}}$,

поділ на фільтрі отриманої в результаті конверсії суспензії на розчин сульфату амонію, який випарюють для одержання кристалічного чи гранульованого сульфату амонію, та на карбонатний залишок, змішування карбонатного залишку із плавом аміачної селітри, гранулювання і сушіння суміші, який **відрізняється** тим, що конверсію фосфогіпсу ведуть при нормі карбонату амонію менше стехіометричної і з плавом аміачної селітри змішують карбонатний залишок, в якому утримується розчин сульфату амонію.

Винахід відноситься до хімічної промисловості і може бути використаний на хімічних підприємствах, де утворюється фосфогіпс і нагромадилися його відвали.

Відомий конверсійний спосіб переробки фосфогіпсу за допомогою водяних розчинів карбонату амонію [1], який включає: готування розчину карбонату амонію; конверсію фосфогіпсу розчином карбонату амонію, який беруть у нормі, вище 100% від стехіометричної, по реакції обмінного розкладання солей:



$+(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4\text{Р-Н}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{Р-Н}}$, поділ отриманої в результаті конверсії суспензії на фільтрі на розчин сульфату амонію, який декарбонізують, обробляють сірчаною кислотою для нейтралізації карбонату амонію, що залишився, та випарюють для одержання кристалічного чи гранульованого сульфату амонію; та на карбонатний залишок, з якого відмитий на фільтрі водою оклюдований маточник додається до розчину сульфату амонію; уловлювання й знешкодження газів, що відходять.

Недоліки цього способу:

– складність процесу, тому що застосування норм карбонату амонію, вище 100% від стехіометричної, ускладнює процеси поділу конверсійної

суспензії і наступної переробки розчину сульфату амонію і карбонатного залишку через наявність в суспензії залишкового карбонату амонію, який є термічно нестійкою летучою сіллю і розкладається на аміак і вуглекислоту. Тому приходится організовувати очищення газової фази, проводити декарбонізацію і нейтралізацію сульфатного розчину дефіцитною сірчаною кислотою, вимивати із залишку оклюдований маточник;

– перевитрати енергії на випарювання розчинів, тому що через необхідність промивання залишку заноситься велика кількість води, що розбавляє розчин сульфату амонію й ускладнює його випарювання;

– тривалість і трудомісткість процесу, тому що для покращення фільтрації, промивки залишку і формування досить великих і добре фільтрівних часток фосфокреїди йдуть на збільшення часу перебування суспензії у реакторі іноді до 3 годин замість необхідних для протікання реакції 15..20 хвилин;

– випуск лише одного продукту - сульфату амонію, при цьому фосфокреїда йде у відходи.

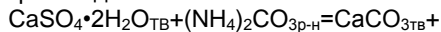
Відомий також спосіб комплексної безвідхідної переробки фосфогіпсу, який включає: готування розчину карбонату амонію; конверсію фосфогіпсу

(13) C2

(11) 75743

(19) UA

розчином карбонату амонію, який беруть у нормі, вище 100% від стехіометричної, по реакції обмінного розкладання солей:

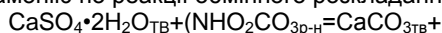


$+(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4\text{Р-Н}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{Р-Н}}$, поділ отриманої у результаті конверсії суспензії на фільтрі на розчин сульфату амонію, який декарбонізують, обробляють сірчаною кислотою для нейтралізації карбонату амонію, що залишився, та випарюють для одержання кристалічного чи гранульованого сульфату амонію, та на карбонатний залишок - фосфокрейд, який відмивають на фільтрі водою від оклюдованого маточника для зменшення втрат сульфату амонію; змішування фосфокрейдів із плавом аміачної селітри; гранулювання і сушіння суміші в апараті БГС (барабанний гранулятор-сушарка) із отриманням вапняно-аміачної селітри; уловлювання і знешкодження газів, що відходять [2]. Недоліками цього способу є:

- складність процесу, тому що застосування норм карбонату амонію вище 100% від стехіометрії ускладнює процеси поділу конверсійної суспензії і наступної переробки розчину сульфату амонію і фосфокрейдів через наявність в суспензії залишкового карбонату амонію, який є термічно нестійкою летучою сіллю і розкладається на аміак і вуглекислоту. Тому необхідне очищення газової фази, декарбонізація і нейтралізація сульфатного розчину, з витратою дефіцитної сірчаної кислоти, відмивання залишку від оклюдованого маточника;
- перевитрати енергії на випарювання розчинів, тому що через необхідність промивання залишку заноситься велика кількість води, що розбавляє розчин сульфату амонію й ускладнює його випарювання;
- тривалість і трудомісткість процесу, тому що для покращення фільтрації й промивки фосфокрейдів йдуть на збільшення часу перебування суспензії у реакторі для формування досить великих і добре фільтрівних часток фосфокрейдів (час перебування суспензії у реакторі іноді досягає 3 годин замість необхідних для проведення реакції 15...20 хвилин);
- випуск лише двох продуктів - сульфату амонію та вапняно-аміачної селітри;
- невисока якість вапняно-аміачної селітри, тому що селітра відрізняється гігроскопічністю і невисоким змістом азоту.

Задачею винаходу є створення способу комплексної переробки фосфогіпсу в добрива, в якому конверсію фосфогіпсу ведуть при нормі карбонату амонію, менше стехіометричної, і з плавом аміачної селітри змішують або всю конверсійну суспензію, або частково відфільтрований невідмитий залишок, й одержують сульфатну вапняно-аміачну селітру, що приводить до спрощення процесу, зниження енергії на випарювання розчинів, поліпшення якості вапняно-аміачної селітри, зниження тривалості й трудомісткості процесу, розширення асортименту продукції.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі комплексної переробки фосфогіпсу в добрива, який включає: готування розчину карбонату амонію; конверсію фосфогіпсу розчином карбонату амонію по реакції обмінного розкладання солей:



$+(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4\text{Р-Н}} + 2\text{H}_2\text{O}_{\text{Р-Н}}$, поділ отриманої у результаті конверсії суспензії на фільтрі на розчин сульфату амонію, який випарюють для одержання кристалічного чи гранульованого сульфату амонію, та на карбонатний залишок, який змішують із плавом аміачної селітри; гранулювання й сушіння суміші, згідно з винаходом конверсію фосфогіпсу ведуть при нормі карбонату амонію менше стехіометричної і з плавом аміачної селітри змішують або всю конверсійну суспензію, або частково відфільтрований невідмитий залишок і одержують сульфатну вапняно-аміачну селітру.

Технічний ефект від запропонованого способу:

- спрощення процесу та економія сірчаної кислоти, тому що у порівнянні з прототипом карбонат амонію при нормі менше стехіометричний витрачається цілком і в продуктах конверсії (сульфатний розчин, залишок на фільтрі) відсутній, у результаті або повністю виключаються поділ суспензії, або промивання частково відфільтрованого осаду, а також виключається декарбонізація сульфатного розчину й нейтралізація його сірчаною кислотою;
- зменшення витрат тепла на випарювання нерозбавленого сульфатного розчину, тому що відсутня необхідність випарювання надлишкової води, що раніше вводилася для відмивання оклюдованого маточника і розбавляла розчин;
- зниження тривалості й трудомісткості процесу, тому що немає необхідності у формуванні великих часток карбонату кальцію;
- розширення асортименту добрив, тому що поряд (чи замість) із випуском сульфату амонію і вапняно-аміачної селітри випускається новий вид добрив
- сульфатна вапняно-аміачна селітра, з можливістю варіювання в широких межах співвідношення $[\text{NH}_4\text{NO}_3] : [\text{CaCO}_3] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$;
- поліпшення якості сульфатної вапняно-аміачної селітри, тому що, як відомо, сульфат амонію утворює з аміачною селітрою подвійну сіль $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, у результаті чого гігроскопічність зменшується.

Приклади реалізації винаходу:

1. Виключення необхідності застосування сірчаної кислоти

Одним із важливих переваг пропонованого способу є економія сірчаної кислоти.

Для спрощення розрахунків умовно приймається, що фосфогіпс являє собою 100%-ий дігідрат сульфату кальцію, що не змінює суті пропонованих рішень.

При стехіометричній нормі карбонату амонію витрата його на 1 т фосфогіпсу відповідно до реакції обмінного розкладання солей: складе:

$$[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]_{100} = (96 \cdot 1000/172,14) - 557,7\text{кг},$$

де 96 і 172,14 – молекулярні маси карбонату амонію й фосфогіпсу, відповідно.

У відомому способі застосовують надлишок карбонату амонію. Наприклад, при його витраті 105% від стехіометрії надлишок складе:

$$[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]_{\text{хат}} = 0,05 \cdot 557,7 = 27,9\text{кг}.$$

На нейтралізацію цього надлишку солі у відповідність із рівнянням



потрібно моногідрату сірчаної кислоти

$[H_2SO_4] = (98 \cdot 27,9/96) = 28,5\text{кг}$,
де 98 і 96 - молекулярні маси сірчаної кислоти й карбонату амонію, відповідно.

У запропонованому способі карбонат амонію беруть у надлишку, тобто при нормі менше стехіометричній (менше 100%). Тому карбонат амонію реагує повністю й у продуктах реакції відсутній. Тим самим виключається необхідність у сірчаній кислоті - заощаджується до 30кг сірчаної кислоти при переробці 1т фосфогіпсу. Залишки фосфогіпсу в готовому продукті незначні і не впливають на якість останнього.

2. Випуск сульфатної вапняно-аміачної селітри

В цьому варіанті всю конверсійну суспензію без поділу її на фільтрі змішують із плавом аміачної селітри після апарату ВТН (використовувач тепла нейтралізації) із виробництва аміачної селітри, отриману суміш гранулюють, сушать та одержують сульфатну вапняно-аміачну селітру.

Вихідні дані:

- норма карбонату амонію, у % від стехіомет-

рії, - 99%;

- концентрація розчину карбонату амонію - 45% $(NH_4)_2CO_3$

- ступінь використання карбонату амонію - 100% ;

- коефіцієнт конверсії гіпсу в карбонат кальцію - $100 \cdot 0,99 = 99\%$;

- температура конверсійної суспензії - 50°C ;

- концентрація плаву аміачної селітри після апарату ВТН - 92%;

- температура плаву аміачної селітри після апарату ВТН - 130°C ;

- співвідношення $[NH_4NO_3] : [CaCO_3] = 60:40$;

- вологість готового продукту - 4%.

2.1 Конверсія фосфогіпсу розчином карбонату амонію

Матеріальний баланс стадії конверсії розраховано виходячи зі стехіометрії реакції обмінного розкладання солей у відповідності із заданими вихідними даними і наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Матеріальний баланс стадії конверсії фосфогіпсу (на 1000 г фосфогіпсу)

Прихід			Витрати		
Найменування	Маса, кг	%	Найменування	Маса, кг	%
1. Фосфогіпс	1000	100	1. Суспензія – рідка фаза, в т.ч.: $(NH_4)_2SO_4$	759,7	46,26
Усього	1000	100	$(NH_4)_2CO_3$	-	-
2. Розчин карбонату амонію, в т. ч.: H_2O	552,5	45	H_2O	882,5	53,74
$(NH_4)_2CO_3$	675,3	55	Усього	1642,2	100
Усього	1227,8	100	-осад, в т.ч.: $CaCO_3$	575,6	98,29
			$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	10	1,71
			Усього	585,6	100
Разом	2227,8	100	Разом	2227,8	100

2.2 Змішування конверсійної суспензії із плавом аміачної селітри Маса 92%-го плаву аміачної селітри, що подається на змішування з конверсійною суспензією

$[NH_4NO_3] = 575,6 - 60 - 100 / (40 - 92) = 938,5\text{кг}$, в тому числі: NH_4NO_3 – 863,4кг, води – 75,1кг. Масу і склад одержуваною пульпи, що подається на грануляцію, наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Маса і склад пульпи, що подається на грануляцію

Найменування	Маса, кг	%
Пульпа:		
- рідка фаза, в т.ч.: NH_4NO_3	863,4	33,46
$(NH_4)_2SO_4$	759,7	29,44
H_2O	957,6	37,10
Усього	2580,7	100
-осад, в т. ч.: $CaCO_3$	575,6	98,29
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	10	1,71
Усього	585,6	100
Разом	3166,3	100

Температура початку кристалізації рідкої фази такого складу (див. таблицю 2) згідно з [4] стано-

вить $t_{кр} = 58^\circ\text{C}$. Порівнюємо її з температурою пульпи, яку знаходимо із теплового балансу про-

цесу змішування:

$$t_{\text{пл}} = \frac{938,8 \cdot 2,1 \cdot 130 + 2227,8 \cdot 2,3 \cdot 50}{(938,8 + 22237) \cdot 2,7} = 59,8^{\circ}\text{C},$$

де 2,1; 2,3; 2,7- відповідно теплоємність плаву аміачної селітри, конверсійної суспензії та пульпи, кДж/(кг К) [3].

Оскільки $t_{\text{кр}} < t_{\text{пл}}$, обидві солі-нітрат і сульфат амонію- не випадають в осад і залишаються в розчиненому стані у рідкій фазі пульпи. Співвідношення (рідка фаза):(осад) в пульпі складає Р:Т=2580,7:585,6=4,4:1, тобто суміш є рухомою і

може подаватися на грануляцію відцентровими насосами.

2.2 Гранулювання пульпи та сушіння продукту

В процесі гранулювання суміші та сульфатної вапняно-аміачної селітри сушіння до залишкової вологості 4% із пульпи виділяється води

$$957,6 - \frac{3166,3 \cdot 4}{96} = 865,6 \text{ кг}.$$

В таблиці 3 наведено склад готового продукту

Таблиця 3

Склад сульфатної вапняно-аміачної селітри

Найменування	Маса, кг	%
NH_4NO_3	863,4	37,53
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	759,7	33,02
CaCO_3	575,6	25,02
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10,0	0,43
H_2O	92,0	4,00
Разом	2300,7	100

Зміст азоту в готовому продукті

$$37,53 - 0,35 + 33,02 \cdot 0,2121 = 20,14\%,$$

де 0,35 і 0,2121 - зміст азоту в солях $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і NH_4NO_3 , відповідно.

3. Випуск двох продуктів - сульфату амонію і сульфатної вапняно-аміачної селітри

В цьому варіанті конверсійна суспензія частково розділяють на фільтрі. Відфільтрований розчин сульфату амонію випаровують та перероблюють в твердий продукт. Залишок з фільтра змішують з плавом аміачної селітри і перероблюють аналогічно попередньому прикладу у сульфатну вапняно-аміачну селітру, але іншого складу.

Вихідні дані:

- норма карбонату амонію, у % від стехіометрії, - 99%;
- концентрація розчину карбонату амонію - 45%.
- ступінь використання карбонату амонію 00%;
- коефіцієнт конверсії гіпсу в карбонат кальцію - 100 0,99 = 99 % ;
- температура конверсійної суспензії - 50°C;
- доля оклюдованого розчину сульфату амонію в залишку фосфогіпсу на фільтрі становить 60%;
- концентрація плаву аміачної селітри після апарата ВТН - 92%;

- температура плаву аміачної селітри після апарата ВТН - 130°C;

- співвідношення $[\text{NH}_4\text{NO}_3] : [\text{CaCO}_3] = 60:40$;
- вологість сульфатної вапняно-аміачної селітри - 4%;
- вологість сульфату амонію кристалічного - 2%.

Матеріальний баланс по стадіях наведено нижче.

3.1 Конверсія фосфогіпсу розчином карбонату амонію Оскільки вихідні дані для цієї стадії прийняті такими ж, як в прикладі 2, матеріальний баланс її відповідає таблиці 1.

3.2 Часткове поділення конверсійної суспензії на фільтрі

Згідно з прийнятими вихідними даними, в залишку на фільтрі знаходиться оклюдованого розчину сульфату амонію $(575,6 + 10) \cdot 60/40 = 878,4$ кг, в т.ч.: $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 878,4 - 0,4626 = 406,25$ кг і $[\text{H}_2\text{O}] = 878,4 - 0,5374 = 472,05$ кг.

Відфільтровується розчину сульфату амонію $1642,2 - 878,4 = 763,8$ кг, в т.ч.: $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 763,8 - 0,4626 = 353,35$ кг і $[\text{H}_2\text{O}] = 878,4 - 0,5374 = 410,44$ кг

Матеріальний баланс стадії зведено в таблицю 4.

Таблиця 4

Часткове поділення конверсійної суспензії на фільтрі

Прихід			Витрати		
Найменування	Маса, кг	%	Найменування	Маса, кг	%
1 .Суспензія - рідка фаза, в т. ч.:			1 .Розчин сульфату амонію, в т.ч:		
(NH ₄) ₂ SO ₄	759,7	46,26	(NH ₄) ₂ SO ₄	353,35	46,26
(NH ₄) ₂ CO ₃	-	-	H ₂ O	410,44	53,74
H ₂ O	882,5	53,74	Усього	763,79	100
Усього	1642,2	100	2. Залишок на фільтрі, в т. ч.:		
- осад, в т. ч.:			CaCO ₃	575,6	39,32
CaCO ₃	575,6	98,29	(NH ₄) ₂ SO ₄	406,35	27,76
CaSO ₄ •2H ₂ O	10	1,71	H ₂ O	472,05	32,24
Усього	585,6	100	CaSO ₄ •2H ₂ O	10	0,68
Разом	2227,8	100	Усього	1464,0	100
			Разом	2227,78	100

3.3 Випарювання розчину сульфату амонію та сушіння кристалічного продукту

Маса кристалічного сульфату амонію при його вологості 2 % дорівнює

$353,35/0,98 = 360,56\text{кг}$, в тому числі:

$[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 353,35\text{ кг}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 7,21\text{ кг}$.

Випаровується води: $410,44 - 7,21 = 403,23\text{ кг}$.

В таблиці 5 наведено баланс стадії випарювання і сушіння твердого сульфату амонію.

Таблиця 5

Випаровування і сушіння твердого сульфату амонію

Найменування	Маса, кг	%	Найменування	Маса, кг	%
1 .Розчин сульфату амонію, в т. ч.:			1 .Твердий сульфат амонію, в т.ч:		
(NH ₄) ₂ SO ₄	353,35	46,26	(NH ₄) ₂ SO ₄	353,35	98
H ₂ O	410,44	53,74	H ₂ O	7,21	2
			Усього	360,56	100
			2. Вода	403,23	100
Разом	763,79	100	Разом	763,79	100

3.4 Змішування залишку конверсійної суспензії із плавом аміачної селітри, грануляція суміші та сушіння продукту

Маса 92%-го плава аміачної селітри, що подається на змішування з залишком конверсійної суспензії дорівнює

$575,6 - 60 - 1007(40 - 92) = 938,5\text{ кг}$, в тому числі: $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 863,4\text{ кг}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 75,1\text{ кг}$.

Загальний зміст води в пульпі: $71,5 + 472,05 = 547,15\text{ кг}$.

Маса готової сульфатної вапняно-аміачної селітри при її вологості 4%

$(863,4 + 575,6 + 10 + 406,35) \cdot 100/96 = 1932,66\text{ кг}$ в тому числі: солей - 1855,35 кг, води - 77,31 кг.

Маса води, що видаляється при грануляції і сушінні,

$547,15 - 77,31 = 469,84\text{ кг}$.

Матеріальний баланс стадії грануляції і сушіння сульфатної вапняно-аміачної селітри наведено в таблиці 6.

Таблиця 6

Матеріальний баланс стадії грануляції і сушіння сульфатної вапняно-аміачної селітри

Найменування	Маса, кг	%	Найменування	Маса, кг	%
Пульпа, в т. ч.:			1 .Готовий, продукт, в т. ч.:		
NH ₄ NO ₃	863,4	35,94	NH ₄ NO ₃	863,4	44,67
CaCO ₃	575,6	23,96	CaCO ₃	575,6	29,78
(NH ₄) ₂ SO ₄	406,35	16,91	(NH ₄) ₂ SO ₄	406,35	21,03
CaSO ₄ •2H ₂ O	10	0,42	CaSO ₄ •2H ₂ O	10	0,52
H ₂ O	547,15	22,77	H ₂ O	77,31	4,00

Найменування	Маса, кг	%	Найменування	Маса, кг	%
			Усього	1932,66	100
			2. Водяна пара	469,84	100
			Усього	469,84	100
Разом	2402,5	100	Разом	2402,5	100

Зміст азоту в готовому продукті
 $44,67 - 0,35 + 21,03 \cdot 0,2121 = 20,10 \%$, де 0,35 і 0,2121 - зміст азоту в солях $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і NH_4NO_3 , відповідно.

Таким чином, запропонований спосіб переробки фосфогіпсу дозволяє одержувати новий продукт - сульфатну вапняно-аміачну селітру з різним співвідношенням солей $[\text{NH}_4\text{NO}_3] : [\text{CaCO}_3] : [(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, і при необхідності також одержувати кристалічний сульфат амонію. Вибір варіанту переробки залежить від бажаної номенклатури і складу продукції.

Джерела інформації

1. Фосфогипс и его использование /В. В. Ива-

ницкий, П. В.Класен, А. А.Новиков и др. - М.: Химия, 1990. - 224 с.

2. Митронов А. П., Пукиш М. Д., Мудрый А. П. Комплексная переработка фосфогипса //Сб. научных трудов. "Современные проблемы химической технологии неорганических веществ": Междун. науч.-техн. конф. - Одесса: Астропринт, 2001. - С. 99-101.

3. Технология аммиачной селитры. Под ред. докт.техн. наук, проф. В. М. Олевского. М.: Химия, 1978.-312 с.

4. Позин М. Е. Технология минеральных солей.- Л.: Химия, 1974.- 1564 с.