

**ВЛИЯНИЕ МИКРОДОБАВОК СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ
НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СУЛЬФАТА АММОНИЯ
В САТУРАТОРНОМ ПРОЦЕССЕ**

И. Н. НОЖКИНА, В. М. ВИТЮГИН

(Представлена научной итоговой конференцией химико-технологического факультета)

Директивами по пятилетнему плану развития народного хозяйства на 1966—1970 годы предусмотрено к концу пятилетия выпускать удобрения только в гранулированных и несслеживающихся формах. На слеживание продукта, как известно, в значительной мере влияние оказывает гранулометрический состав его. Однако сульфат аммония, получаемый в настоящее время сатураторным способом на большинстве коксохимических заводов, имеет мелкокристаллическое строение. Так, содержание класса меньше 0,25 мм в сульфате аммония Кемеровского коксохимического завода составляет в среднем 34%, в то время как по ГОСТу, предусмотренному на 1967 год, содержание этого класса не должно превышать 8% для высших сортов этого продукта.

Наряду с тем, что мелкокристаллический продукт слеживается при хранении, он и легко выдувается из почвы при внесении его в виде удобрений. Поэтому за последнее время вопросу улучшения гранулометрического состава сульфата аммония уделено значительное место в производстве этого продукта. Существующие же меры по укрупнению сульфата аммония требуют определенных преобразований технологической схемы и поэтому не нашли широкого применения.

Получению сульфата аммония хорошего гранулометрического состава в сатураторе мешают следующие причины: а) большое количество загрязнений, присутствующих в маточном рассоле; б) недостаточное время для роста кристаллов в сатураторном цикле; в) недостаточно интенсивное перемешивание суспензии в сатураторе.

Влияние всех этих причин в значительной мере может быть устранено при введении в систему микродобавок в виде растворимых солей ряда металлов.

Для каждой соли в растворе существует метастабильная область, ограниченная на диаграмме растворимости кривой растворимости и кривой пересыщения, в пределах которой не происходит спонтанного образования зародышей кристаллизации, а идет лишь рост имеющихся кристаллов. Расширяя метастабильную область, можно тем самым улучшить гранулометрический состав кристаллизуемого продукта. Введение посторонних ионов в систему расширяет метастабильную область кристаллизации [1].

Из литературных данных известно, что в японской практике получения крупнокристаллического сульфата аммония нашел применение

способ укрупнения кристаллов за счет введения добавок солей хрома: в количестве 0,01—0,02% от веса сульфата аммония [2, 3]. Одним из способов укрупнения кристаллического сульфата аммония на английских заводах [4] является использование в качестве добавок солей алюминия. Крупные и стойкие кристаллы сульфата аммония получаются при введении в систему 0,7% ст веса кристаллизуемого продукта соли алюминия. Влияние солей ряда металлов на кристаллизацию сульфата аммония из щелоков капролактама изучалось чешскими исследователями Нывлт и Вацлаву [5, 6].

В настоящем исследовании выявлялось влияние солей магния, хрома, алюминия и железа на гранулометрический состав сульфата аммония при кристаллизации. Кроме того, ставилась задача выбора наиболее целесообразной формы соединения добавки для введения ее в производственный цикл сатураторного процесса.

В качестве исходного сырья использовался сульфат аммония Кемеровского коксохимического завода крупностью менее 0,25 мм. Методика проведения экспериментов состояла в следующем. При температуре 60°C готовилась суспензия из насыщенного раствора сульфата аммония и кристаллов его с отношением Т:Ж = 1:30. Суспензия перемешивалась с помощью механической мешалки со скоростью 90 об/мин в течение двух часов. Кислотность всей массы составляла 6% и была близкой к кислотности производственных маточных щелоков. Начальная температура кристаллизации обуславливалась температурным режимом сатуратора. Микродобавки вводились в суспензию в виде растворимой соли каждого из металлов. По окончании кристаллизации продукт фильтровался, высушивался и рассеивался по классам. Предварительными испытаниями было установлено оптимальное время кристаллизации и скорость перемешивания суспензии. Соотношение жидкой и твердой фаз было выбрано с учетом возможного существования такого соотношения в производственных условиях. Кристаллизация сульфата аммония происходила за счет охлаждения суспензии от начальной температуры 60°C до 24°C. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Исследования показали, что введение добавок солей $MgCl_2$, $Cr_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ не только улучшает гранулометрический состав кристаллического продукта, но и повышает общий выход его. Лучшие результаты по укрупнению сульфата аммония были получены с добавками солей магния и хрома.

Наряду с тем, что вводимые добавки интенсифицируют процесс кристаллизации сульфата аммония и улучшают гранулометрический состав его, они в значительной мере изменяют форму кристалла. При кристаллизации сульфата аммония в присутствии солей магния образуются прочные кристаллы таблитчатой и призматической формы, в то время как наличие в системе солей хрома приводит к образованию хрупких кристаллов сульфата аммония игольчатой формы.

Учитывая тот факт, что соли хрома повышают выход общего кристаллического продукта, а введение солей магния улучшает значительно его гранулометрический состав и способствует росту устойчивых кристаллов, проводились испытания по использованию в качестве добавки при кристаллизации сульфата аммония совместно обеих солей. Один из результатов такого исследования помещен в табл. 1.

Анализируя полученные результаты, следует отметить, что в производственных условиях целесообразнее всего использовать хлористую соль магния, как наиболее эффективно действующую, благодаря своей лучшей растворимости, и имеющую меньший молекулярный вес по сравнению с сернокислой солью магния. Аналитические исследования показали, что 25% вводимой в систему добавки остается в цикле, поэтому

осуществление способа укрупнения сульфата аммония с помощью добавки соли хлористого магния не потребует больших затрат последнего.

При кристаллизации сульфата аммония в присутствии 0,05% $MgCl_2$ (расчет ведется на ион Mg^{+2} от всего сульфата аммония) получающийся кристаллический продукт содержит до 78% крупного класса ($> 0,5$ мм). В производственных же условиях такого количества крупного класса не требуется, а для получения сульфата аммония с 92% кристаллов $< 0,25$ мм достаточным будет расход 0,01—0,02% хлористого магния. Таким образом, введение в систему добавок в виде солей Mg и Sr и будет способствовать получению $(NH_4)_2SO_4$ высших сортов.

Выводы

1. Присутствие солей Mg, Sr, Al, Fe интенсифицирует процесс кристаллизации сульфата аммония и улучшает гранулометрический состав его.
2. Наиболее целесообразно использовать в качестве добавок соль хлористого магния в количестве 0,01—0,02% от веса всего сульфата аммония или совместно соль $MgCl_2$ и $Sr_2(SO_4)_3$.
3. Раствор хлористого магния можно подавать непосредственно в сатураторный цикл (в циркуляционную кастрюлю или кастрюлю обратных токов).
4. Вносимые с сульфатом аммония в почву соли Mg и Sr могут служить микроудобрениями для сельскохозяйственных культур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Муллин. Последние достижения в области кристаллизации (перевод). М., 1962.
2. Кокубо Магато, Сасаки Дзюти. Способ увеличения размеров кристаллического сульфата аммония. РЖХ, 5Л113, 1964.
3. Кокубо Магато, Сасаки Дзюти. Способ улучшения кристаллов сульфата аммония. РЖХ, 5Л112, 1964.
4. Mitchell J. Кристаллизация сульфата аммония. РЖХ, 7К104, 1961.
5. Nývlt Jaroslav, Václavů Vladimír. Определение параметров кристаллизации сульфата аммония. РЖХ, 14К107, 1962.
6. Nývlt Jaroslav. Влияние примесей на кристаллизацию сульфата аммония. РЖХ, 15Л107, 1963.