

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЕ ОПРОБОВАНИЕ-ВЛИЯНИЯ МИКРОДОБАВОК
МАГНИЯ И МАРГАНЦА НА ПРОЦЕСС УКРУПНЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ
СУЛЬФАТА АММОНИЯ В САТУРАТОРЕ*

И. Н. Ножкина, Л. М. Житкова, В. М. Витюгин

(Представлена научным семинаром кафедры ОХТ)

Крупность кристаллов аммония является одним из важнейших показателей его качества. По новому ГОСТу сульфат аммония первого сорта должен иметь не менее 70% кристаллов крупнее 0,25 мм. Однако на многих коксохимических заводах, и в частности на Кемеровском, производство сульфата аммония первого сорта затруднено из-за перегрузки сатураторов.

В период с 1966 по 1970 г.г. объединенным коллективом кафедры общей химической технологии Томского политехнического института и Кемеровского коксохимического завода проводились исследования с целью разработки простой и доступной для производства технологии укрупнения сульфата аммония в сатураторном процессе. Основное внимание при выборе способа укрупнения кристаллов сульфата аммония было уделено методу микродобавок, как не требующему существенных изменений технологической схемы и режима работы действующего производства и не связанного со значительными капитальными затратами и эксплуатационными расходами. Кроме того, на выбор метода оказал влияние тот факт, что в мировой практике сельского хозяйства в последнее время все более широко используются удобрения с микродобавками - стимуляторами роста растений [3].

Микроэлементы, вносимые в почву с основным удобрением, не только повышают стойкость растений, входя в состав последних, но, и присутствуя в почве, способствуют развитию полезных для жизнедеятельности растений микроорганизмов. К числу жизненно важных для

* Промышленные испытания проводились с участием работников Кемеровского КХЗ Л. И. Златина, В. Э. Смолякова, А. А. Штейна, А. В. Кузевановой, Г. И. Трондиной.

растений микроэлементов, в частности, относятся двухвалентные ионы марганца, магния, никеля, меди и др.

Теоретические основы активирующего действия микродобавок ионов перечисленных металлов на рост кристаллов сульфата аммония в условиях сатураторного процесса еще недостаточно изучены. Известно, что рост кристаллов происходит в области ограниченной кривой растворимости и кривой пресыщения. Чем шире эта область, тем больше возможность для роста кристаллов. Установлено [1], что изменение растворимости сульфата аммония составляет 0,09% на 1°C. Кристаллизация сульфата аммония наступает при температуре на 3-4°C ниже, чем это соответствует состоянию насыщения. Предельная пересыщенность раствора составляет около 0,3%. Эта и без того малая область роста кристаллов сокращается при наличии в сатураторном растворе производственных загрязнений. В то же время известно [2], что введение в маточный раствор небольших количеств ионов двухвалентных металлов, и в том числе ионов магния, марганца, никеля, кобальта, приводит к изменению критического пересыщения раствора, способствуя росту кристаллов.

На первом этапе исследований нами было опробовано в лабораторных условиях большое количество различных микродобавок солей металлов в основном в виде растворимых сульфатов. Этими опытами [4,5] было установлено, что в условиях сатураторного процесса наибольшую активность проявляют микродобавки сульфатов никеля, марганца, кобальта и магния. Учитывая сравнительную дороговизну и дефицитность солей никеля и кобальта, для последующих опытов в лабораторных и производственных условиях использовали соли магния и марганца.

На стадии лабораторных исследований добавку магния вводили в виде раствора сульфата магния, а марганец вводился как в виде раствора чистой соли сернокислого марганца, так и в виде раствора частично восстановленного пиролюзита в серной кислоте и марганецсодержащих щелоков от производства пурпурина из ализарина (отход производства анилинокрасочного завода (АКЗ)). Для приготовления модельного сатураторного рассола использовали кристаллический сульфат аммония Кемеровского коксохимического завода крупностью менее 0,25 мм. Результаты исследований, представленные в табл. I, показали, что с использованием в качестве добавки реактивной соли марганца в количестве 0,2% выход крупного класса возрос на 18%, в виде раствора частично восстановленного пиролюзита в серной

Таблица I

Влияние ионов Mg^{2+} и Mn^{2+} на ситовой состав сульфата аммония

Ср. размер зерна на сите, мм	Содержание кристаллов фракции, %												
	Без добавки	Mg^{2+}			$MnSO_4 \cdot 5H_2O$			Mn^{2+} из MnO_2		Mn^{2+} из рассола АКВ			
		КОЛ-ВО, %	0,1	0,25	0,5	0,1	0,15	0,25	0,01	0,02	0,05	0,1	0,15
1,25	5,0	6,3	9,1	7,0	7,4	15,3	14,0	8,2	19,3	16,0	9,0	14,1	15,9
0,75	18,7	14,3	10,3	24,1	25,2	24,1	21,3	26,6	27,2	27,2	14,4	20,3	17,0
0,375	46,2	63,9	68,8	55,7	55,1	50,0	50,7	52,2	46,8	44,7	58,8	54,4	49,2
-0,375	30,1	15,8	11,8	13,2	15,5	10,6	14,0	13,0	6,7	12,1	17,8	11,2	17,9

кислоте - 28%. Анализ маточного раствора и твердого продукта показал, что в кристаллы переходит примерно 5% вводимой добавки. Содержание марганца в сульфате аммония составляло в среднем 90 мг/кг.

Для проведения первичных производственных опытов были использованы имевшиеся в наличии шестиводный кристаллогидрат хлористого магния и пятиводная соль сульфата марганца. Опробование проводили в сульфатном отделении Кемеровского коксохимического завода. Добавки солей магния и марганца вводились в сатуратор через кастрюлю обратных токов периодически через каждые 30 минут до достижения оптимальной концентрации иона магния и марганца в растворе. Последующие добавки подавались с расчетом поддержания постоянной оптимальной концентрации этих ионов.

Постоянно поддерживаемая концентрация добавок составляла в расчете на ион магния 0,5%, а на ион марганца - 0,2% от количества твердого сульфата аммония в сатураторе. Корректирующие добавки после достижения нормальной концентрации составляли по магнию 0,05, а по марганцу 0,005%. Соли магния и марганца перед подачей в сатуратор растворяли в маточном растворе. Анализ крупности кристаллов сульфата аммония производили через каждый час работы. Сульфат аммония для гранулометрического анализа отбирали с ленточного транспортера после центрифуги или после сушилки. Технологический режим работы сатураторов до опытов и во время испытаний практически не изменяли. Температура в сатураторах поддерживалась в пределах 56-62°C, а кислотность - 5-6%. Длительность испытаний с добавкой магния хлористого - 6 часов, а с добавкой сульфата марганца - 20 часов. Как следует из результатов кратковременных испытаний, введение добавок в сатураторный процесс обеспечивает получение сульфата аммония I-го сорта. Так, при использовании в качестве добавки соли марганца выход крупного класса возрос с 52,8% до 81,7% (среднее значение за 14 часов испытаний). Однако, для рекомендации на внедрение этого способа укрупнения сульфата аммония в производство необходимы были более длительные испытания. Следовало установить эффективность действия добавки на кристаллизацию сульфата аммония при наличии временных отклонений от нормального режима работы сатураторного отделения. Такие испытания были проведены на Кемеровском коксохимическом заводе в ноябре-декабре 1969 года по методике, аналогичной предыдущим испытаниям. Результаты месячных испытаний изложены в табл. 2

Т а б л и ц а 2

Результаты промышленных испытаний

№ п.п.	Дата отбора проб	Средний выход кл.+ 0,25 мм и среднее содержание марганца в кристалличес- ком продукте за сутки, %				Примечание
		Сатуратор № 1		Сатуратор № 2		
		кл.+0,25 мм	сод. Mn^{2+} , %	кл.+0,25 мм	сод. Mn^{2+} , %	
I	10/XI			34,46	-	ср. за 2 смены
2	11/XI			40,63	0,0046	введена до- бавка
3	12/XI			41,10	0,0061	коррект. до- бавка ввод. ежечасно
4	13/XI	55,70	-	34,2	-	коррект. до- бавка ввод. ежесменно
5	14/XI	60,19	0,0072	76,52	0,0065	" -
6	17/XI	54,33	0,0065	69,43	0,0072	" -
7	18/XI	61,81	0,0051	61,07	0,0078	прекращена подача до- бавки
8	19/XI	55,68	0,0065	57,16	0,0058	
9	21/XI	73,20	0,0062	65,71	0,0068	введена до- бавка
10	24/XI	71,80	0,0072	72,71	0,0074	коррект. до- бавка ввод. ежесменно
II	25/XI	88,97	0,0070	72,83	0,0075	- " -
I2	26/XI	72,78	0,0058	72,44	0,0082	- " -
I3	27/XI	87,02	0,0079	57,74	0,0072	- " -
I4	28/XI	80,80	0,0079	66,98	0,0072	- " -
I5	1/XII	85,90	0,0072	70,03	0,0072	- " -
I6	2/XII	85,82	0,0072	45,16	0,0072	- " -
I7	3/XII	83,46	0,0072	63,32	0,0086	- " -
I8	4/XII	80,56	0,0072	-	-	- " -
I9	9/XII	-	-	52,12	0,0072	подачу до- бавки пре- кратили
20	10/XII	66,24	0,0072	56,76	0,0072	

Данные опытно-промышленных испытаний (табл 2) несомненно свидетельствуют об улучшении гранулометрического состава сульфата аммония, кристаллизуемого в присутствии соли марганца. Эффективное воздействие добавки на процесс кристаллизации сульфата аммония оказалось на 4-е сутки после введения марганца в цикл, при достижении концентрации марганца в растворе 0,0002%, содержание его в кристаллическом продукте составило 0,007%. Для сатуратора № 4 выход класса + 0,25 мм средний за две смены составлял до введения добавки 36,46%. В течение всего времени испытаний выход крупного класса колебался в пределах 63-76%. Для сатуратора № I выход класса + 0,25мм до достижения оптимальной концентрации марганца в растворе составлял в среднем 57,5%, за время кристаллизации с оптимальной добавкой он составлял 72-88%.

Таким образом, проведенные длительные опытно-промышленные испытания показали, что в условиях работы цехов при наличии временных отклонений от нормального режима работы сатураторов добавка марганца способствует улучшению гранулометрического состава сульфата аммония.

Очевидна целесообразность комбинирования предлагаемого метода с другими методами интенсификации процесса кристаллизации сульфата аммония. Базировать производство сульфата аммония на добавках магния или марганца в виде чистых солей вряд ли целесообразно. Сырьем для получения магниевой добавки может быть магнезитовый концентрат или жженая магнезия. Перед вводом в сатуратор эти материалы сравнительно просто перевести в сульфат магния путем обработки их маточным раствором или серной кислотой. Добавку марганца наиболее рационально готовить из восстановленного до закиси марганца пиролюзитового концентрата. Восстановление пиролюзита можно осуществить в коксовых печах, в стальных контейнерах, используемых обычно для ящичного коксования. Целесообразно также использование сульфатов магния и марганца, являющихся побочными отходами других производств, при сернокислом выщелачивании ашаритовых пород в производстве серной кислоты.

Л и т е р а т у р а

1. Д.С.Петренко. Производство сульфата аммония. М., 1966.
2. Р.Керн. Рост кристаллов и адсорбция. Сб. "Рост кристаллов". Т. 8, "Наука", 1968.
3. М.В.Катальмов. Микроэлементы и микроудобрения. М-Л, 1965.

4. В.М.Витюгин, И.Н.Ножкина. Очистка и кристаллизация сульфата аммония. Сб. докл. 5-й Всесоюзной конференции по техн. неорган. веществ. Киев, 1966.
5. В.М.Витюгин, И.Н.Ножкина, О.А.Фукс. Очистка и кристаллизация сульфата аммония. Тр. I-й научной конференции Томского отделения ВХО им. Менделеева. Изд. Томского университета, 1969.