

ПРОИЗВОДСТВО НА АМОНИЕВ СУЛФАТ ОТ ТЕХНОГЕНЕН ГИПС

Петър И. Петров

Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", 1700 София; ppetrov@mgu.bg

РЕЗЮМЕ. Цел на разработката е производство на амониев сулфат от техногенен гипс. Тя е насочена към внедряване на патентования полезен модел на автора "Инсталация за производство на амониев сулфат от гипс". Амониевият сулфат съдържа около 20% азот и има сивкав или жълтеникав цвят, с добра разтворимост и относително по-слаба хигроскопичност. Амониевият сулфат се използва предимно за предсеитбено торене на култури, които са по-слабо чувствителни към повишена киселинност на почвата (овес, картофи и др.). Той се употребява главно като изкуствен тор за алкални почви. Гипсът се получава при пречистване с варовик на богати на серен диоксид газове, изхвърляни в атмосферата от топлоелектрическите централи. Сега гипсът се изхвърля в хвостохранилища, утайници, понижения на релефа, като замърсява околната среда. В утайника ("черното езеро") той не потъва, а остава на повърхността и се разнася от ветровете и стеле над равнината, която побелява. Малка част от гипса се използва за производството на строителни материали – хоросанова мазилка, гипсова мазилка и цимент. В ТЕЦ-2 и ТЕЦ-4 работят заводи (цехове) за гипсокартон, който консумира част от техногенния гипс. Полезният модел, представлява схема за получаване на амониев сулфат от гипс. Схемата за производство на амониев сулфат се състои от абсорбционна колона, карбонизираща колона, смесител, конверсионен реактор, филтър, пита, гранулатори и сушилни. В нея главна част е конверсионният реактор, където става превръщане на гипса в амониев сулфат и калциев карбонат при реакция с амониев карбонат при температура 70°C. Конверсионният реактор представлява цилиндрично тяло завършващо на конус в долната част.

PRODUCTION OF AMMONIUM SULPHATE FROM TECHNOGENIC GYPSUM

Petar I. Petrov

University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; ppetrov@mgu.bg

ABSTRACT. Objective of development is the production of ammonium sulphate from technogenic gypsum. It is aimed at implementing the patented utility model of the author "Production of ammonium sulphate from gypsum". Ammonium sulfate contains 20% nitrogen and has a grayish or yellowish color, with good solubility and relatively low hygroscopicity. Ammonium sulphate is mainly used for sowing fertilization of cultures that are less sensitive to soil acidity (oats, potatoes, etc.). It is used mainly as a fertilizer for alkaline soils. Gypsum is produced by treatment with lime-rich sulfur dioxide gas emitted from power plants. Now the cast is thrown into ponds, cesspools, falls of relief as environmentally friendly. In settler ("black lake") it is not sinking, but remains on the surface and spread by winds over and stealth plane wither. Small proportion of gypsum is used in the manufacture of building materials – stucco, plaster and cement. In the TPP-2 and TPP-4 operate plants for plasterboard which consume part of the technogenic gypsum. The utility model represents a scheme to obtain ammonium sulfate from gypsum. The scheme for production of ammonium sulphate from gypsum consists of an absorption column, carbonization column, mixer, conversion reactor, filter cake, granulators and dryers. It is a major part of the conversion reactor, where it is cast in the conversion of ammonium sulphate and calcium carbonate by reaction with ammonium carbonate at 70°C. The conversion reactor is a cylindrical body ending in a cone bottom.

Цел на разработката е производство на амониев сулфат от техногенен гипс. Тя е насочена към внедряване на патентования полезен модел на автора "Инсталация за производство на амониев сулфат от гипс". Амониевият сулфат съдържа около 20% азот и има сивкав или жълтеникав цвят, с добра разтворимост и относително по-слаба хигроскопичност.

Амониевият сулфат се използва предимно за предсеитбено торене на култури, които са по-слабо чувствителни към повишена киселинност на почвата (овес, картофи и др.). Той се употребява главно като изкуствен тор за алкални почви. В почвата се освобождават сулфатни йони и бисулфатни форми, понижава се рН

баланса чрез като същевременно се внася азот. Той се използва и като земеделски адювант спрей за водоразтворими инсектициди, хербициди и фунгициди. Там той се обвързва с катиони на калций и желязо, които се намират в двете клетки, както водата и растенията. Тя е особено ефективна като помощни средства за 2,4-D (амин), глифозат, хербицид. Използва се при изготвянето на други амониеви соли.

В биохимията утаяването на амониев сулфат е общ метод за пречистване на протеини. Като такъв, амониев сулфат също е вписан като съставка за много ваксини за САЩ на Центъра за контрол на заболяванията. Амониевият сулфат е хранителна добавка. Наситен

разтвор на амониев сулфат в тежка вода D₂O се използва като външен стандарт на сяра. Той е използван и в композиции със забавители на пламък действа много подобен диамониев фосфат. Като забавители на пламък, той понижава температурата на горене на материала и намалява максималния размер на загуба на тегло.

Амониевият сулфат е ценен хранителен източник на азотни и серни съединения за отглеждане на растенията. Нараства търсенето на сяра като храна за растенията в сулфатна форма за достигане на високи добиви. Също така, тенденция за използване на торове с високо съдържание на азот е компенсиран с сяра съединения от традиционните торове.

Агенцията по Опазване на околната среда (ООСА) успешно контролира изпълнение на действия, които ще принудят старите заводи да инсталират пречистващи инсталации (McIlvaine, 2002). От варовиците в Старозагорско най-подходящи са палеогенските в Чирпанските възвишения (Петров, 2010б). Употребата на техногенния гипс зависи от физикохимичните му свойства (Harben, 1991; Петров, 2010а; 2010в).

САЩ, Индия и Китай са големи потенциални пазари на амониев сулфат (Murray, 2009). Настоящият пазар на амониев сулфат в САЩ е около два милиона тона годишно. Предвижда се, че 5-10 млн. тона на нови производства амониев сулфат може да се изисква за тор на всяка година, за да компенсирате загубата на сяра от увеличението на киселинния дъжд. В торния промишлен сектор може да приеме допълнителен източник на торове амониев сулфат за доставка на сяра. В момента цените на едро за гранулиран амониев сулфат варира от \$75 до \$130 за тон.

Област на техниката

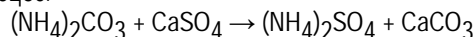
Полезния модел може да се приложи в топлоелектрическите централи, където се натрупва голямо количество отпадък гипс при пречистване на димните газове с варовик.

Предшестващо състояние на техниката

Гипсът се получава при пречистване с варовик на богати на серен диоксид газове изхвърляни в атмосферата от топлоелектрическите централи. Сега гипса се изхвърля в хвостохранилища, утайници, понижения на релефа като замърсява околната среда. В утайника ("черното езеро") той не потъва, а остава на повърхността и се разнася от ветровете и стеле над равнината, която побелява. Малка част от гипса се използва за производството на строителни материали – хоросанова мазилка, гипсова мазилка и цимент. В ТЕЦ-2 и ТЕЦ-3 работят заводи (цехове) за гипсокартон който консумират част от техногенния гипс.

Сега количеството на гипса е 1 млн. t годишно, но скоро след като заработят останалите 6 блока на ТЕЦ-2 ще се изхвърлят още 1.5 млн. t годишно. Повече ще изхвърлят останалите 2 ТЕЦ-а след като заработят в тях пречиствателните инсталации. Общо ще има над 5 млн. t/год. гипс от централите в Тракийската низина.

Лабораторните изследвания са извършени при температура на сместа до 70°C, и поддържана през целия процес.



Разтворът, който съдържа амониев сулфат се отделя от твърдите вторичен продукт, калциев карбонат, чрез филтрация. Филтратът плюс изплакване, общо около 600 мл от течността, е концентрирана до обем от около 150 мл на баня с постоянна температура на водата. Остатъчният концентрат е оставен на стайна температура за кристализация на амониев сулфат.

Техническа същност

Този полезен модел описва схема за процеса на третиране на гипс/отпадъчен продукт/ с цел получаване на амониев сулфат, които може да се използва като тор и антипирен (вещество за импрегниране на дървото за да не гори). Схемата за производство на амониев сулфат от гипс, се състои от абсорбционна колона, карбонизираща колона, смесител, конверсионен реактор, филтър, пита, гранулатори и сушилни. Полезният модел се отнася до схема за производство на амониев сулфат от гипс, в която основна част е конверсионен реактор. В него се извършва превръщане на гипса в амониев сулфат.

Процесът за производство на амониев сулфат чрез реагиращи гипс и амониев карбонат, е предложен за първи път през 1809 година (Higson, 1951) и е известна като Mersberg процес. Инсталация в Англия (Higson, 1951) използва този процес, но не е сигурно дали тези съоразения все още са в експлоатация. Процесът е смятан за икономически атрактивен в области, където сяра липсва, или е много скъпа. Една от причините за разходите за процес е, че реакцията се осъществява в поредица от реактори с дългото време на престояване. В началото на 1960 година конверсионния реактор (TVA) започва да работи по процеса Mersberg като регенериране стъпка след производството на амониев фосфат в опитни инсталации (Blouin et al., 1970; Meline et al., 1971).

Конверсионният реактор представлява цилиндрично тяло завършващо на конус в долната част, а в горната има по-малък цилиндър. Той е обвит в топлинен кожух за автоматично поддържане на 70°C и за създаване на оптимални условия на процесите в него.

Полезният модел се отнася до схема за производство на амониев сулфат от гипс, в която филтърът се използва за сепариране на амониевия сулфат от калциевия карбонат. Той представлява калциево карбонатен филтър.

Описание на приложената фигура

Полезният модел, представлява схема за получаване на амониев сулфат от гипс. Схемата за производство се състои от абсорбционна колона, карбонизираща колона, смесител, конверсионен реактор, филтър, пита, гранулатори и сушилни. В нея главна част е конверсионният реактор, където става превръщане на гипса в амониев сулфат и калциев карбонат при реакция с

амониев карбонат при температура 70°C.

Конверсионния реактор представлява цилиндрично тяло завършващо на конус в долната част. В горната част има по-малко цилиндрично тяло в което от смесителя се подава добре хомогенизиран гипс и амониев карбонат. Сместта се пуска в реактора от дъното на малкото цилиндрично тяло. Тя пада към дъното, където се активира от рамков дистрибутор. Реакторът е обвит с нагриващо наметало, поддържащо автоматично температура 70°C .

Реакторът работи подобно на избистрител, като поддържа чиста течност в горната зона и сгъстена рядка каша в долната зона. Избистрената течност се отделя от тавана на реактора и вкарва в долната част като се нагнетява и извежда в циркулация нагоре. Този движещ се нагоре поток посреща малките кристали и способства за тяхното порастване в по-големи агломерати. Тези по-тежки агломерати се утаяват на дъното, където образуват сгъстена каша. Те се изпомпват към калциев карбонатен филтър за сепарация на вторичния продукт калциев карбонат от течния амониев сулфат.

Примери за изпълнение

Полезният модел работи по следния начин. Чрез схемата за производство на амониев сулфат от гипс, се реализират процеси в следната последователност:

1. Подготовка на разтвор от $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ като:
 - а. първо в абсорбционна колона се смесва амоняк с миеща течност (слаб разтвор на амониев сулфат);
 - б. получения високо амонизиран разтвор се подава в карбонизиращата колона, където се смесва с CO_2 до получаване на амониев карбонат.
2. В смесител се подава гипс и амониев карбонат, които се разбъркват с цел хомогенизиране на разтвора.
3. Хомогенизираната смес се внася в захранващия цилиндър на конверсионния реактор.
4. Следва превръщане на гипса в амониев сулфат и калциев карбонат чрез реакция с амониев карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ при температура 70°C.
5. Филтруване на разтвора през калциев карбонатен филтър, при което се получава:
 - а. пита от калциев карбонат, която се гранулира и суши;
 - б. филтрат от амониев сулфат, който се утаява, гранулира и суши.

6. Миещата течност (слаб разтвор на амониев сулфат), която се вкарва в абсорбционната колона.

Изводи

Представена е детайлизация на полезния модел за производство на амониев сулфат. Този полезен модел описва схема за процеса на третиране на гипс (отпадъчен продукт) с цел получаване на амониев сулфат, които може да се използва като тор и антипирен (вещество за импрегниране на дървото, за да не гори). В него основна част е конверсионен реактор, където се извършва превръщане на гипса в амониев сулфат.

Реакторът работи подобно на избистрител като поддържа чиста течност в горната зона и сгъстена рядка каша в долната зона.

Литература

- Петров, П. И. 2010а. Възможности за употреба на техногенния гипс. – *II-ра Национална НТК "Съвременни технологии и практика на подземно разработване на полезни изкопаеми", Девин*, 76-79.
- Петров, П. И. 2010б. Изисквания към варовиците, използвани за сярочистка при изгаряне на въглищата от Марица-изток. – *Геонауки 2010, Сб. разшир. резюмета*, 127-128.
- Петров, П. И. 2010в. Методи на изследвания на техногенния гипс. – *Геология и минерални ресурси*, 9, 13-15.
- Blouin, G. M., O. W. Livingston, J. G. Getsinger. 1970. Bench-scale studies of sulfate recycle nitric phosphate process. – *J. Agr. Food Chem.*, 18, 313-318.
- Harben, P. 1991. FGD and chemical gypsum. Waste product and or commercial resource? – *Industrial Minerals*, 7, 47-49.
- Higson, G. I. 1951. The manufacture of ammonium sulphate from anhydrite. – *Chemistry and Industry*, September 8, 750-754.
- Mclvaine, R. 2002. Fueling the FGD fire. – *Industrial Minerals*, Nov., 48-51.
- Meline, R. S., H. L. Faucett, C. H. Davis, A. R. Shirley Jr. 1971. Pilot-plant development of the sulfate recycle nitric phosphate process. – *Ind. Eng. Process Des. Develop.*, 10, 257-264.
- Murray, L. 2009. FGD: capturing mineral opportunities. – *Industrial Minerals*, October, 64-69.

Препоръчана за публикуване от
Катедра "Геология и проучване на полезни изкопаеми", ГПФ