

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н. И. Воробьев

ТЕХНОЛОГИЯ ФОСФОРНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Тексты лекций по одноименному курсу для студентов
специальности 1-48 01 01 «Химическая технология
неорганических веществ, материалов и изделий»
специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных
удобрений, солей и щелочей»
очной и заочной форм обучения

Минск 2015

УДК 661.152'2(075.8)
ББК 35.32я73
В75

Рассмотрены и рекомендованы редакционно-издательским советом Белорусского государственного технологического университета

Р е ц е н з е н т ы :

главный научный сотрудник ИОНХ НАН Беларуси
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *Ф. Ф. Можейко*;
доцент кафедры химии Белорусского национального технического
университета кандидат технических наук
А. А. Меженцев

Воробьев, Н. И.

В75 Технология фосфорных и комплексных удобрений : тексты лекций для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48 01 01 01 «Технология минеральных удобрений, солей и щелочей» очной и заочной форм обучения / Н. И. Воробьев. – Минск : БГТУ, 2015. – 177 с.
ISBN 978-985-530-432-7.

Изложены общие сведения о минеральных удобрениях и их потребительских свойствах, охарактеризована сырьевая база фосфатной промышленности, методы обогащения и переработки фосфатного сырья с получением элементарного фосфора, фосфорной кислоты, фосфорных и комплексных удобрений.

Рассмотрены экологические проблемы производства фосфорных и комплексных удобрений. Приведены сведения о видах образующихся отходов при производстве удобрений, способах их обеззараживания и утилизации.

УДК 661.152'2(075.8)
ББК 35.32я73

ISBN 978-985-530-432-7 © УО «Белорусский государственный технологический университет», 2015
© Воробьев Н. И., 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

Минеральные удобрения относятся к числу важнейших продуктов химической промышленности, так как от уровня их производства зависит обеспечение населения земного шара продуктами питания. В связи с ростом населения потребность в продуктах питания возрастает, что обуславливает необходимость повышения урожайности сельскохозяйственных культур. Эта задача может быть решена только за счет применения минеральных удобрений. В связи с этим производство минеральных удобрений интенсивно развивается во многих странах мира. В Республике Беларусь освоен выпуск всех видов минеральных удобрений. Азотные удобрения выпускаются на ОАО «ГродноАзот», калийные – на ОАО «Беларуськалий», фосфорные и комплексные на ОАО «Гомельский химический завод». Производство минеральных удобрений невозможно без квалифицированных инженерных кадров. Подготовка таких кадров осуществляется в УО «Белорусский государственный технологический университет», что требует обеспечения студентов соответствующей учебно-методической литературой. Решению этой задачи и посвящено издание текстов лекций по курсу «Технология фосфорных и комплексных удобрений». Необходимость издания текстов лекций обусловлена тем, что учебники и учебные пособия по указанному курсу были изданы в 80-х годах прошлого столетия и с тех пор не переиздавались.

Тексты лекций составлены в соответствии с учебной программой курса «Технология фосфорных и комплексных удобрений». В них описаны виды минеральных удобрений и их потребительские свойства, сырьевая база фосфатной промышленности, свойства фосфора и его соединений, теоретические основы, технологические схемы и аппаратное оформление производства фосфора, фосфорной кислоты, термофосфатов, простого и двойного суперфосфата, а также двойных и тройных комплексных удобрений, получаемых на основе экстракционной фосфорной кислоты и путем разложения природных фосфатов азотной кислотой. Значительное внимание уделено решению экологических проблем производства фосфорных и комплексных удобрений – утилизации и обезвреживанию твердых, жидких и газообразных отходов производства.

В текстах лекций в сжатой форме приведены материалы, необходимые для овладения научными основами производства фосфорных и комплексных удобрений.

ВВЕДЕНИЕ.

ВИДЫ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И ИХ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ СВОЙСТВА

Минеральными удобрениями называются соли и другие неорганические промышленные или ископаемые продукты, которые содержат в своем составе элементы, необходимые для развития и роста растений, и используются для повышения урожайности сельскохозяйственных культур. В образовании растительной ткани, в росте и развитии растений принимают участие около 60 химических элементов Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Основу растительной ткани составляют углерод, кислород и водород. На долю этих трех элементов приходится около 90% сухой массы растений. 8–9% растительной массы составляют азот, фосфор, калий, кальций, магний, сера. На долю остальных элементов приходится всего 1–2% сухой массы растений. К их числу относятся такие жизненно важные элементы, как бор, железо, медь, марганец, цинк, молибден, кобальт и др. Углерод, водород и кислород растения извлекают из воды и воздуха в результате реакций фотосинтеза. Остальные элементы они извлекают из почвенных растворов, в результате чего их содержание в почве уменьшается. Наибольшее значение для жизнедеятельности растений имеют азот, фосфор и калий, которые называются питательными макроэлементами.

Азот входит в состав белков, являющихся составной частью растительной и животной ткани и одним из важнейших компонентов пищи человека. Ежедневно с продуктами питания человек употребляет 70–100 г белков, содержащих 13–16 г азота. Организм человека или животных не может использовать для синтеза белков элементарный азот и его соединения. Такой способностью обладают только растения, которые извлекают азот из почвенных растворов и превращают его в белки, накапливающиеся в зерне, клубнях, соломе, корнях и листьях растений. Содержание азота в зерне составляет 1,8–2%, соломе – 0,5%, клубнях картофеля и свекле – 0,2–0,3%, листьях и ботве 0,4–0,5%. Кроме того, азот входит в состав хлорофилла, с помощью которого растения ассимилируют углерод из находящегося в атмосфере диоксида углерода.

Соединения фосфора входят в состав растительной ткани в виде сложных белков-нуклеопротеидов, которые содержат до 1,6% фосфора в пересчете на P_2O_5 . Они содержатся во многих жизненно важных веществах растительной ткани, в ферментах и витаминах, которые играют важную роль в дыхании и размножении растений. Усиление питания фосфором увеличивает количество семян, т. е. долю зерна в урожае зерновых культур, способствует повышению засухоустойчивости и морозостойкости растений, повышает в них содержание ценных веществ – крахмала в картофеле, сахара в сахарной свекле и других. Калий требуется для поддержания активного состояния и высокой реакционной способности растительных клеток. Он улучшает водный режим, способствует обмену веществ и образованию углеводов. Содержание калия в сухой массе растений достигает 4–5% в пересчете на K_2O .

Таким образом, в процессе роста и развития растения извлекают из почвенного раствора питательные элементы, в результате чего их содержание в почве уменьшается. Ежегодный вынос основных питательных элементов с урожаем сельскохозяйственных культур зависит от вида культуры и величины урожая и характеризуется данными, представленными в табл. 1.

Таблица 1
Вынос питательных элементов из почвы с урожаем, кг/га

Культура/урожай	Вынос с урожаем кг/га		
	N	P_2O_5	K_2O
Пшеница, 30ц/га	120	50	80
Сахарная свекла, 270 ц/га	200	50	180
Кукуруза, зеленая масса, 600 ц/га	150	70	200

При систематическом снятии урожая содержание питательных элементов в почве уменьшается, что приводит к снижению урожайности сельскохозяйственных культур и уменьшению производства продуктов питания. Это может привести к катастрофическим последствиям, так как население земного шара непрерывно увеличивается, а площади сельскохозяйственных угодий сокращаются. В 1830 г. население земного шара составляло 1 млрд человек, в 1930 г. – 2 млрд. человек, в 1985 г. – 4,5 млрд. человек, в 2012 – 7 млрд. человек. В то же время площадь земельных угодий, используемых для выращивания сельскохозяйственных культур, не превышает 10% от общей поверхности земного шара. Эти

площади полностью освоены, поэтому резерв для увеличения площадей сельскохозяйственных угодий отсутствует. Наоборот, наблюдается тенденция сокращения площадей сельскохозяйственных угодий за счет строительства городов и промышленных предприятий. Непрерывный рост населения земного шара обуславливает необходимость увеличения производства продуктов питания. В сложившейся ситуации эта задача может быть решена только за счет увеличения урожайности сельскохозяйственных культур путем применения минеральных удобрений. При внесении в почву полного удобрения, содержащего азот, фосфор и калий, урожайность сельскохозяйственных культур повышается в 1,5–3 раза. Поэтому ежегодное количество удобрений, вносимых на 1 га сельскохозяйственных угодий, колеблется в следующих пределах: азотных – от 30 до 300 кг в пересчете на элементарный азот, фосфорных – от 45 до 200 кг в пересчете на P_2O_5 , калийных – от 40 до 250 кг в пересчете на K_2O . Использование удобрений не только увеличивает урожай, но и улучшает качество сельскохозяйственных продуктов: увеличивает содержание белка в зерне, крахмала в картофеле, сахара в свекле, кроме того, растения легче переносят морозы и засуху. По этим причинам производство минеральных удобрений во всем мире развивается бурными темпами и составляет около 200 млн т в год.

По видам питательных элементов минеральные удобрения подразделяются на три вида: азотные, фосфорные и калийные. В качестве азотных удобрений используются аммиак, водные растворы аммиака, соли аммония – сульфат, нитрат, хлорид и фосфаты, соли азотной кислоты – нитраты кальция, натрия, калия, магния, а также карбамид. В качестве фосфорных удобрений используются соли фосфорной кислоты – фосфаты кальция, калия, натрия, магния, аммония, а также технические продукты, получаемые в результате механического измельчения или термообработки природных фосфатов – фосфоритная мука, термофосфаты, плавленные и обесфторенные фосфаты. В качестве калийных удобрений используются калийные соли – хлорид, сульфат, нитрат и фосфаты калия.

Усвоение удобрений растениями зависит от их растворимости в воде и в почвенных растворах, содержащих в своем составе различное количество ионов водорода. По этому признаку почвы подразделяются на физиологически кислые, нейтральные и щелочные. Все азотные и калийные удобрения хорошо растворимы в воде,

.....

поэтому питательные элементы в них содержатся в водорастворимой форме и легко усваиваются растениями. Фосфаты щелочных металлов также хорошо растворимы в воде, и фосфор из них усваивается растениями. В то же время растворимость фосфатов щелочноземельных металлов, а также железа и алюминия зависит от степени замещенности ионов водорода в фосфорной кислоте. Однозамещенные фосфаты растворимы в воде, поэтому фосфор из них легко усваивается растениями на любых почвах. Двухзамещенные фосфаты в воде не растворяются, но способны растворяться в слабых растворах кислот, поэтому фосфор из них усваивается только на кислых почвах. Трехзамещенные фосфаты не растворяются ни в воде, ни в слабых кислотах, поэтому фосфор в них содержится в неусвояемой форме. Для оценки усвояемости фосфора на различных почвах используют искусственно приготовленные растворы, кислотность которых близка к кислотности почвенных растворов – 2%-ный раствор лимонной кислоты, аммиачные растворы цитрата аммония (реактив Петермана), а также 0,05%-ный раствор серной кислоты и Н-катиониты. Поэтому по степени усвояемости фосфорные удобрения подразделяются на водорастворимые, цитратно-растворимые, лимонно-растворимые и трудно- или нерастворимые.

По содержанию питательных элементов удобрения подразделяются на простые (односторонние), содержащие один питательный элемент, и комплексные, содержащие в своем составе два или три питательных элемента. Двойные комплексные удобрения подразделяются на три группы – азотно-фосфорные (NP удобрения), азотно-калийные (NK удобрения) и калийно-фосфорные (KP удобрения). Тройные, или полные, минеральные удобрения (NPK-удобрения) содержат в своем составе все три питательных элемента. В качестве двойных удобрений используются индивидуальные соли – фосфаты аммония, нитрат калия или фосфаты калия.

По способам получения комплексные удобрения подразделяются на две группы – смешанные и сложные. Смешанные удобрения получают путем механического смешения простых односторонних удобрений, а сложные удобрения – в результате протекания химических реакций. Однако такое деление весьма условно, так как при механическом смешивании простых удобрений могут протекать и химические реакции, поэтому часто такие удобрения называются сложносмешанными.

Качество минеральных удобрений оценивается по целому ряду показателей: содержанию питательных элементов и их соотношению, усвояемости питательных элементов растениями, которая характеризуется растворимостью удобрений в воде и в почвенных растворах; физиологическому действию удобрений на почвенные растворы и физикомеханическим свойствам – агрегатному состоянию, гранулометрическому составу, прочности гранул, влажности, гигроскопичности, слеживаемости и рассыпчатости.

Качество азотных удобрений оценивается по содержанию в них элементарного азота, фосфорных – по содержанию фосфора в пересчете на P_2O_5 , калийных – по содержанию калия в пересчете на K_2O . Качество комплексных удобрений оценивается по суммарному содержанию и по соотношению питательных элементов. Состав комплексных удобрений выражается через процентное содержание основных питательных макроэлементов, отделяемых знаками тире или двоеточием. При этом первая цифра означает содержание азота (N), вторая – содержание фосфора (P_2O_5), третья – содержание калия (K_2O). Например, полное удобрение марки 16 : 16 : 16 содержит по 16% каждого питательного элемента, а общее содержание питательных элементов составляет 48%. При отсутствии в составе удобрений одного или двух питательных элементов, их содержание обозначают нулем. Например, удобрение марки 12 : 52 : 0 содержит 12% азота, 52% P_2O_5 , содержание K_2O равно 0. Если в удобрениях содержатся микроэлементы или другие питательные элементы, то их содержание обозначают четвертой цифрой, после которой указывают наименование соответствующего элемента. Удобрение марки 16 : 16 : 16 : 0,2 (B) содержит по 16% каждого питательного макроэлемента и 0,2% бора (в пересчете на бор). Иногда состав комплексных удобрений выражают через относительные величины. При этом за единицу принимают содержание азота, а содержание других питательных элементов определяют путем деления их процентного содержания на процентное содержание азота. Такой прием позволяет сравнивать соотношение питательных элементов в разных удобрениях. Например, удобрение с процентным соотношением 8 : 24 : 24 будет иметь показатель относительного состава 1 : 3 : 3, однако при таком выражении состава комплексных удобрений после этих трех цифр указывают суммарное содержание питательных элементов. В данном случае эта цифра будет составлять 56%, т. е. состав

.....

удобрений необходимо записывать в следующем виде: 1 : 3 : 3 (56), что позволяет легко определить как соотношение между питательными элементами, так и процентное содержание каждого питательного элемента.

По усвояемости растениями удобрения подразделяются на водорастворимые, лимонно-растворимые, цитратно-растворимые и трудно- или нерастворимые. Водорастворимые удобрения усваиваются растениями на всех видах почв, цитратно- и лимонно-растворимые удобрения усваиваются растениями только на кислых почвах, нерастворимые удобрения растениями не усваиваются. Эти показатели относятся только к качеству фосфорных удобрений, так как все азотные и калийные удобрения хорошо растворимы в воде.

По физиологическому действию на почвы удобрения подразделяются на физиологически кислые, физиологически щелочные и нейтральные. К числу физиологически кислых удобрений относятся сульфат и хлорид аммония. Это связано с тем, что катион этих удобрений NH_4^+ усваивается растениями, а анионы SO_4^{2-} или Cl^- образуют серную или соляную кислоты, которые подкисляют почвы. К числу физиологически щелочных удобрений относятся нитраты натрия или кальция. В этих удобрениях растениями усваивается анион NO_3^- , а катионы натрия или кальция превращаются в соответствующие гидроксиды и придают почве щелочную реакцию. К нейтральным удобрениям относится нитрат калия, так как в этом соединении растениями усваивается как анион, так и катион, поэтому реакция почвенных растворов после внесения в почву KNO_3 не изменяется.

Важную роль в оценке качества минеральных удобрений играют их физико-механические свойства – гранулометрический состав, прочность гранул, свободная кислотность, гигроскопичность и слеживаемость.

По гранулометрическому составу минеральные удобрения подразделяются на три группы – порошкообразные (с размером частиц менее 1 мм), кристаллические (с размером частиц более 0,5 мм) и гранулированные (с размером гранул от 1 до 6 мм). Порошкообразные удобрения при транспортировке, хранении и внесении в почву пылят, слеживаются и легко вымываются из почвы под действием атмосферных осадков. В результате этого наблюдаются большие потери удобрений. Поэтому в настоящее время

минеральные удобрения выпускаются только в крупнокристаллическом или гранулированном виде. Наилучшими свойствами обладают монодисперсные удобрения с одинаковым размером гранул. Однако получить такие гранулы практически невозможно, поэтому современная промышленность выпускает полидисперсные гранулированные удобрения с размером частиц от 1 до 6 мм. При этом количество гранул с размером частиц менее 1 мм не должно превышать 3–5%, количество гранул с размером частиц 1–4 мм должно составлять 85–95%, а гранулы с размером частиц более 6 мм в удобрениях отсутствуют. Такие требования обусловлены тем, что размер гранул должен соответствовать размеру семян, что обуславливает возможность внесения удобрений одновременно с семенами. Наличие мелких фракций приводит к потерям удобрений за счет пыления и вымывания из почвы, увеличивает слеживаемость удобрений, ухудшает равномерность их распределения по поверхности почвы при внесении с помощью разбрасывателей.

Важным показателем качества удобрений является статическая прочность гранул, которая характеризуется усилием (МПа), вызывающим разрушение гранул при одноосном сжатии между двумя параллельными плоскостями, отнесенными к площади поперечного сечения гранул. Эта величина характеризует способность удобрений сохранять свой гранулометрический состав в процессе хранения, транспортирования, погрузочно-разгрузочных работах и при внесении в почву. Для большинства удобрений статическая прочность гранул колеблется от 1,5 до 3 МПа. По результатам научно-исследовательских работ выведена эмпирическая зависимость степени разрушения гранул удобрений от их статической прочности при транспортировке и хранении:

$$P = 905G^{-1,9193},$$

где P – степень разрушения гранул, %; G – статическая прочность, кгс/см².

Расчеты показывают, что при статической прочности гранул 1,0 МПа разрушаются около 11% общего объема удобрений, при 1,5 МПа примерно 5%, при 2,0 МПа – около 3%. Поэтому по требованиям потребителей статическая прочность гранул должна составлять 2–3 МПа. Однако в процессе хранения прочность гранул уменьшается за счет увлажнения. Поэтому следующим важным

.....

свойством удобрений является их влажность, которая влияет на прочность гранул, слеживаемость и рассыпчатость удобрений. Влага в удобрениях содержится на поверхности гранул в виде насыщенного раствора. При изменении температурных условий хранения гранул происходит кристаллизация солей из поверхностных растворов, в результате чего возникают кристаллические мостики между отдельными гранулами, что приводит к их сращиванию и превращению в монолитную массу. Именно этим во многом и объясняется слеживаемость удобрений.

Под слеживаемостью понимают свойство удобрений терять сыпучесть и превращаться в монолитную массу при длительном хранении и транспортировке. При хранении и транспортировке больших масс удобрений нижние слои сдавливаются под тяжестью верхних, число контактов между частицами увеличивается и вследствие пластических деформаций материал уплотняется и теряет сыпучесть. Этому способствует полидисперсность материала, особенно наличие в нем мелких фракций, которые заполняют промежутки между более крупными зернами. В точках касания частиц в результате самодиффузии ионов образуются фазовые контакты с образованием твердых солевых мостиков. С уменьшением размера частиц число фазовых контактов увеличивается, вследствие чего тонкодисперсные удобрения слеживаются в значительно большей степени, чем крупнокристаллические и гранулированные. Одной из основных причин слеживаемости минеральных солей и удобрений является повышение влажности материала. Как уже указывалось, влага в минеральных солях и удобрениях содержится в виде поверхностных насыщенных растворов. При подсыхании или охлаждении влажных солей происходит их кристаллизация из пересыщенных растворов с образованием многочисленных фазовых контактов, что приводит к сращиванию отдельных частиц и превращению солей в монолитную массу. Чем больше растворимость соли в воде и температурный коэффициент растворимости, тем больше выделяется новых кристаллов, связывающих зерна удобрений и тем больше они слеживаются. Поэтому одной из мер борьбы со слеживаемостью удобрений является уменьшение их влажности путем глубокой сушки. Однако эта мера борьбы со слеживаемостью носит временный характер, так как большинство минеральных солей являются гигроскопичными и способны поглощать влагу из воздуха. Под

гигроскопичностью понимают способность вещества поглощать влагу из воздуха. При поглощении влаги из воздуха растет влажность веществ, что приводит к увеличению их слеживаемости. Оценка гигроскопичности веществ осуществляется по величине гигроскопической точки. Под гигроскопической точкой понимают относительную влажность воздуха, при которой вещество не поглощает влагу из воздуха и не теряет ее. Следовательно, в гигроскопической точке давление водяных паров над насыщенным раствором соли равно относительной влажности воздуха. Чем выше гигроскопическая точка, тем меньше гигроскопичность веществ. Вещества, гигроскопическая точка которых ниже 50%, относятся к очень сильногигроскопичным, от 50 до 60% – к сильногигроскопичным, от 60 до 70% – к гигроскопичным, от 70 до 80% – к слабогигроскопичным, от 80 до 85% – к почти негигроскопичным, а выше 85% – к негигроскопичным. Гигроскопичные вещества, как правило, обладают повышенной слеживаемостью. Поэтому одной из мер борьбы со слеживаемостью солей является уменьшение их гигроскопичности, что достигается путем обработки их различными модифицирующими или кондиционирующими добавками.

Для оценки меры слеживаемости удобрений введено понятие их сыпучести и рассыпчатости. Под сыпучестью понимают свойство удобрений свободно истекать непрерывной струей под воздействием гравитационных сил. Рассыпчатость удобрений измеряется отношением сыпучей части удобрений к его общей массе, выраженной в процентах. Показатель рассыпчатости удобрений включается в нормативно-техническую документацию и для большинства выпускаемых удобрений он должен составлять 100%.

Для уменьшения слеживаемости и сохранения рассыпчатости удобрений используют следующие мероприятия.

1. Выпуск удобрений в виде крупных монодисперсных кристаллов.
2. Выпуск гранулированных удобрений с высокой статической прочностью гранул.
3. Глубокая сушка удобрений и охлаждение до температуры, близкой к температуре окружающей среды перед подачей на склад.
4. Хранение в закрытом складе с постоянной влажностью и температурой воздуха.

5. Хранение в герметичной влагонепроницаемой таре (полиэтиленовые мешки и т. д.).

6. Обработка удобрений модифицирующими или кондиционирующими добавками, изменяющими характер кристаллизации солей и их гигроскопичности.

В качестве поверхностных модифицирующих добавок, наносимых методом опудривания, используют тонкодисперсные природные или искусственные порошки – диатомит, бентонит, каолинит, нефелин, глину, кальцит, доломит и др. Роль этих добавок сводится к тому, чтобы исключить непосредственный контакт солевых частиц друг с другом и тем самым устранить возможность их сращивания за счет кристаллизации из поверхностных растворов.

7. Покрытие частиц минеральных удобрений защитными гидрофобными пленками – жидкими парафинами, маслами, нефтью, предохраняющими гранулы от увлажнения и препятствующими контакту частиц друг с другом.

8. Нанесение на поверхность частиц высокомолекулярных поверхностно-активных веществ, имеющих гетерополярную структуру, – алифатических аминов $R-NH_2$, солей органических кислот и сульфокислот $R-COONa$, $R-SO_3Na$ и др., где R – гидрофобные углеводородные радикалы с числом углеводородных атомов $C_{12}-C_{20}$. При контакте с минеральными частицами поверхностно-активное вещество прочно закрепляется на их поверхности путем адсорбции полярной части молекул, а аполярный углеводородный радикал обволакивает поверхность частицы тонкой пленкой и делает ее гидрофобной.

Качество минеральных удобрений регламентируется нормативно-технической документацией – ГОСТ или ТУ по содержанию питательных элементов, влажности, гранулометрическому составу, прочности гранул и рассыпчатости. Качество основных видов минеральных удобрений приведено в табл. 2.

Таблица 2

Качество основных видов минеральных удобрений

Удобрение	Массовая доля, %			Массовая доля воды, % не более	Массовая доля гранул, %			Стагическая прочность МПа	Рассыпчатость, %	ГОСТ ТУ
	N	P ₂ O ₅			от 1 до 4 мм	более 6 мм	МПа			
		усв.	вод.							
Сульфат аммония	21	-	-	0,2	-	-	90	-	100	ГОСТ 9097-82
Селитра аммиачная	34,4	-	-	0,3	4	-	95	-	100	ГОСТ 2-85
Карбамид	46,2	-	-	0,3	3	-	94	0,7	100	ГОСТ 2081-92
Суперфосфат двойной гранулированный марки А	-	46 ± 1	-	3	3	0	90	3,0	100	ГОСТ 16306-80
Калий хлористый гранулированный 1-го сорта	-	-	-	0,5	5	-	80	-	100	ГОСТ 4568-83
Аммофос марки А высшего сорта	12 ± 1	52	48	1,0	3	0	95	3	100	ГОСТ 18918-85
Аммофоска 1 : 1 : 1	16	16	12	1,0	3	0	94	5	100	ТУ 113-03 466-82
Нитроаммофоска 1 : 1 : 0	23	23	22	1,3	3	0	94	3	100	ТУ 43379
Нитроаммофоска марки А	17-18	17-18	15	0,8	3	0	94	3	100	ГОСТ 19691-84

1. СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Фосфор относится к числу достаточно распространенных химических элементов. Его содержание в земной коре составляет 0,12%, что эквивалентно $2,48 \cdot 10^{10}$ млн т. Из-за высокой химической активности в свободном виде фосфор не встречается. В земной коре он содержится главным образом в виде нерастворимых в воде минералов. В настоящее время известно более 180 минералов, в состав которых входит фосфор. Наиболее распространенными из них являются минералы апатитовой группы, общая формула которых $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaX}_2$, где X^- – F^- , Cl^- , OH^- – ионы. Химический состав этих минералов характеризуется следующими данными (табл. 3).

Таблица 3

Химический состав апатитов

Минерал	Состав, % мас.				
	P_2O_5	CaO	F	Cl^-	OH^-
Фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$	42,24	55,55	3,77	–	–
Хлорапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$	40,02	53,79	–	6,82	–
Гидроксидапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$	42,4	55,77	–	–	3,38

Наибольшее распространение из этих минералов получил фторапатит. Однако в чистом виде этот минерал не встречается. В нем часть ионов кальция изоморфно замещена ионами стронция, бария, магния, железа и редкоземельных элементов, часть фосфора замещена углеродом, а часть фтора – гидроксидионами, поэтому природные руды наряду с фторапатитом содержат карбонатапатит $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{OH})_3$, фторкарбонатапатит $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}(\text{FON})_3$, франколит $\text{Ca}_{10}\text{P}_{5,2}\text{C}_{0,8}\text{O}_{23,2}\text{F}_{1,8}(\text{OH})$, курскит $\text{Ca}_{10}\text{P}_{4,8}\text{C}_{1,2}\text{O}_{22,2}\text{F}_2(\text{OH})_{1,3}$.

Наиболее химически устойчивым из этих минералов является фторапатит. Он не растворяется в воде и в слабых минеральных

кислотах. Остальные минералы более реакционноспособны. Они растворяются в 3%-ном растворе соляной кислоты и в кислых почвенных растворах, поэтому фосфор из них может усваиваться растениями на кислых почвах.

Исходным сырьем для получения фосфора и его соединений являются природные фосфатные руды – апатиты и фосфориты. Апатиты относятся к рудам магматического происхождения. Они образуются при извержении вулканов в результате застывания магмы. Фосфориты относятся к рудам осадочного происхождения. Они образуются в результате осаждения фосфатов из морской воды, поэтому получили наибольшее распространение. На долю фосфоритов приходится более 94% фосфатных руд, в то время как доля апатитовых руд не превышает 6% от общих запасов фосфатного сырья.

Общие мировые запасы фосфатных руд оцениваются в 173 млрд. т, в том числе P_2O_5 – 45,4 млрд. т. Распределение основных запасов по странам характеризуется следующими данными.

Таблица 4

Известные запасы фосфатных руд по странам

Страна	Запасы, млн. т		Среднее содержание P_2O_5 в руде, %
	Руды	P_2O_5	
США	61 000	14 030	23,0
Марокко	60 100	19 232	32,0
СНГ	26 800	5494	20,5
Тунис	6200	1860	30,0
Алжир	3400	935	27,7
КНР и СРВ	7300	1825	25,0
Другие страны	8200	2050	25,0
<i>Итого</i>	<i>173 000</i>	<i>45 426</i>	–

Представленные данные показывают, что месторождения фосфатных руд распределены крайне неравномерно. 75% всех мировых запасов сосредоточено в США и в странах Северной Африки, на долю остальных стран приходится всего лишь 25% от общих запасов. В странах СНГ основные месторождения фосфатных руд сосредоточены в Российской Федерации и Казахстане. Наиболее крупными месторождениями фосфатных руд России является Хибинское месторождение апатитовых руд, расположенное на Кольском полуострове, Вятско-Камское, Егорьевское, Кингисеппское

и Полпинское месторождение фосфоритов. На территории Казахстана крупнейшие месторождения фосфоритов сосредоточены в горах Кара-Тау и Актюбинской области. Характеристики этих месторождений представлены в табл. 5.

Таблица 5
Характеристика месторождений фосфатных руд стран СНГ

Страна	Месторождение фосфатных руд	Общие запасы с учетом прогнозных, млн. т	Содержание P ₂ O ₅
Российская Федерация	Хибинское (апатитно-нефелиновое)	5000	14–19
	Вятско-Камское (фосфориты)	2400	9,9–17,5
	Егорьевское (фосфориты)	500	7,6–15,6
	Кингисеппское (фосфориты)	300	6,9–7,6
	Полпинское (фосфориты)	200	5,8–8,1
Казахстан	Кара-Тау (фосфориты)	3000	22,4–30,4
	Актюбинское (фосфориты)	5000	5,35–14

Апатитовые руды Хибинского месторождения кроме фторапатита содержат другие минералы – нефелин $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{SiO}_2$, эгирин $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$, сфен CaTiSiO_5 , титано-магнетит $\text{FeTiO}_3 \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4$, полевой шпат $(\text{Na}, \text{K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$.

Фосфатное вещество фосфоритных руд отличается от фосфатного вещества апатитовых руд. Кроме фторапатита фосфориты содержат фторкарбонатапатит, франколит, курскит и др. В качестве примесей в них содержится кальцит CaCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3 \times \text{MgCO}_3$, лимонит $2\text{Fe}(\text{OH})_3\text{Fe}_2\text{O}_3$, кварц SiO_2 , глауконит $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{RO} \times \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $\text{R}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$, $\text{RO} - \text{CaO}, \text{MgO}, \text{FeO}$, $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, глина и др.

Качество фосфатного сырья оценивается по содержанию в нем фосфора в пересчете на P₂O₅ и вредных примесей, к числу которых относятся соединения железа, алюминия, магния в пересчете на соответствующие оксиды и карбонатные примеси в пересчете на CO₂.

Минимально допустимое содержание P₂O₅ зависит от метода переработки фосфатного сырья и вида выпускаемой продукции. При выпуске фосфоритной муки минимальное содержание P₂O₅ в фосфатном сырье должно составлять не менее 19%. При производстве элементарного фосфора – не ниже 22%, при производстве

простого суперфосфата не менее 28%, при производстве экстракционной фосфорной кислоты не менее 24%.

К числу наиболее вредных примесей, содержащихся в фосфатном сырье, относятся соединения железа и алюминия. Их содержание приводится в пересчете на полуторные оксиды – Fe_2O_3 и Al_2O_3 .

При кислотной переработке фосфатного сырья соединения железа и алюминия вначале переходят в жидкую фазу в виде соответствующих дигидрофосфатов $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, которые способны образовывать стойкие пересыщенные растворы. При длительном хранении получаемых продуктов происходит кристаллизация средних фосфатов железа и алюминия из пересыщенных растворов в виде $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эти соединения нерастворимы в воде, и фосфор из них плохо усваивается растениями. Поэтому по мере хранения получаемых удобрений содержание усвояемых форм P_2O_5 в них уменьшается. Это явление получило название ретроградации усвояемых форм фосфора. Процесс ретроградации определяется не абсолютным содержанием оксидов железа и алюминия в фосфатном сырье, а массовым соотношением концентраций $\text{R}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$, выраженным в процентах. Для того чтобы не происходила ретроградация усвояемых форм фосфора, соотношение $C_{\text{R}_2\text{O}_3} / C_{\text{P}_2\text{O}_5} \times 100$ не должно превышать 12%. При этом наиболее вредной примесью являются оксиды железа, поскольку растворимость фосфатов железа намного меньше, чем фосфатов алюминия, поэтому допустимое соотношение $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} / C_{\text{P}_2\text{O}_5} \cdot 100$ должно быть не более 8%.

Магний содержится в фосфатном сырье в виде доломита $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ и в виде силикатов Mg_2SiO_4 и др. При кислотной переработке фосфатов магний переходит в жидкую фазу в виде дигидрофосфата магния $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, обладающего высокой растворимостью в воде. Поэтому при производстве экстракционной фосфорной кислоты магний частично нейтрализует и уменьшает ее активность, что приводит к замедлению скорости разложения фосфатного сырья и к ухудшению качества получаемых удобрений, так как фосфаты магния обладают повышенной гигроскопичностью.

Вредное влияние на кислотную переработку фосфатного сырья оказывают также карбонатные примеси. Эти примеси легко

.....

разлагаются минеральными кислотами, что приводит к увеличению их расхода. Кроме того, при разложении карбонатов выделяется диоксид углерода, который вызывает интенсивное вспенивание суспензии, что приводит к уменьшению рабочего объема реакторов и к нарушению работы насосов. Поэтому допустимое содержание карбонатов в фосфатном сырье не должно превышать 8% в пересчете на CO_2 .

Большинство природных фосфатов не соответствуют представленным требованиям как по содержанию P_2O_5 , так и по содержанию примесей, поэтому в большинстве случаев перед химической переработкой они подвергаются обогащению.

При выборе методов обогащения необходимо учитывать вид руды, ее химический и минералогический состав. При использовании желваковых фосфоритов, в которых фосфатное вещество залегает в слое песка и глины в виде кусков с размером зерен от 5 до 20 см в качестве первичного метода обогащения используется промывка руды водой. Под промывкой понимают механическое дезинтегрирование в воде глинистого, глауконитового и песчаного дисперсного материала, обволакивающего и цементирующего куски фосфорита с одновременным выделением тонкодисперсных частиц в виде слива. Для промывки фосфоритных руд применяются аппараты следующих типов: бутары и скрубберы, корытные мойки и классификаторы.

Во всех этих аппаратах руда смешивается с водой, образующаяся суспензия перемешивается различными устройствами, при этом мелкие фракции, содержащие в основном пустую породу в виде песка и глины, переходят в слив, а крупные фракции оседают на дно. Таким методом получают первичные концентраты, которые содержат от 16 до 23% P_2O_5 , что в 1,5–2 раза выше, чем в исходной руде. Выход концентрата составляет 30–40%, а извлечение P_2O_5 в концентрат – 62–82%.

Получаемые первичные концентраты в большинстве случаев не удовлетворяют требованиям, предъявляемым к качеству фосфатного сырья, используемому для химической переработки, поэтому они подвергаются более глубокому обогащению различными методами.

Основным методом обогащения фосфатных руд является флотационный метод, основанный на различной смачиваемости минералов

в воде. Перед флотацией фосфатные руды подвергаются тонкому измельчению в мельницах мокрого помола до крупности частиц 0,15–0,16 мм, обеспечивающей полное раскрытие зерен минералов. Образующаяся суспензия обрабатывается флотационными реагентами и направляется в флотационную машину, в которой происходит интенсивное перемешивание и аэрация суспензии. При этом гидрофобные частицы прилипают к воздушным пузырькам и всплывают на поверхность суспензии в виде флотационной пены, гидрофильные частицы оседают на дно и выводятся в виде камерного продукта. В качестве собирателей при флотационном обогащении фосфатных руд используются органические кислоты и их соли, при этом наибольшую флотационную активность проявляет олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COOH$ и ее соли. Однако олеиновая кислота имеет очень высокую стоимость. Поэтому в промышленных условиях в качестве собирателей используют побочные продукты химической переработки древесины – талловое масло, содержащее в своем составе ненасыщенные жирные кислоты, а также синтетические жирные кислоты и отходы других производств в сочетании с аполярными углеводородами (керосин, соляровое масло и др.). В качестве регуляторов используются жидкое стекло, фосфорная кислота и ее соли. В качестве пенообразователей чаще всего применяют сосновое масло. Наилучшей обогатимостью обладают апатитовые руды Хибинского месторождения. При флотационном обогащении этих руд получают лучшее в мире фосфатное сырье – апатитовый концентрат, содержащий 39,4% P_2O_5 при извлечении 92–94%. Обогащение фосфоритов происходит значительно труднее, так как в их состав наряду с кальцийфторапатитом входят другие кальцийсодержащие минералы – кальцит, доломит. Кроме того, фосфориты имеют более тонкую вкрапленность минералов и фосфаты кальция в них содержатся в виде очень мелких зерен. По этим причинам обогащение фосфоритов происходит неселективно. В пенный продукт наряду с кальцийфторапатитом переходят другие кальцийсодержащие минералы, и флотационные концентраты содержат не более 28% P_2O_5 при извлечении 60–70%.

К числу потенциальных методов обогащения фосфатных руд относятся электростатическая и электромагнитная сепарация, обжиг и химические методы.

Электростатическая сепарация основана на том, что при контактном трении частиц тонкоизмельченной высушенной руды на поверхности минералов, входящих в ее состав, образуются электрические заряды противоположных знаков – зерна фосфатов приобретают положительный заряд, а зерна кварца – отрицательный. После этого разделение руды осуществляется в электростатических сепараторах с наклонными электродами, имеющими положительный и отрицательный заряд. При свободном падении частиц руды, прошедшей предварительную электризацию, зерна фосфатов отклоняются в сторону отрицательно заряженных электродов, а зерна кварца – в сторону положительно заряженных. Таким путем можно разделить руду на три продукта – концентрат, хвосты и промежуточный продукт. Таким путем в лабораторных условиях из кингисеппских фосфоритов, содержащих 8–9% P_2O_5 , был получен концентрат, содержащий 30–31% P_2O_5 . Однако в промышленных условиях этот метод до настоящего времени не применяется.

Электромагнитное обогащение основано на выделении из природных фосфатов ферромагнитных частиц с помощью магнитных сепараторов.

Для обогащения карбонатных руд применяются термические методы, основанные на высокотемпературном обжиге. При нагревании таких руд до температуры 700–900°C происходит разложение карбонатов кальция и магния с выделением CO_2 , а также дезактивация железосодержащих минералов, поэтому при переработке обожженных руд исключается пенообразование и уменьшается растворимость оксидов железа, что способствует улучшению качества получаемых удобрений.

Химические методы обогащения основаны на обработке карбонатсодержащих руд слабыми минеральными кислотами, в результате чего происходит селективное растворение карбонатных пород, а фосфатные минералы остаются в твердой фазе и переходят в состав концентрата. Однако этот метод связан с образованием большого количества сточных вод, поэтому промышленного применения он не получил.

В результате обогащения природных фосфатов различных месторождений получают концентраты, которые используют для производства фосфорных и комплексных удобрений. Химический состав концентратов представлен в табл. 6.

Таблица 6
Химический состав фосфатных концентратов, получаемых из различных источников фосфатного сырья

Месторождение сырья	Состав концентратов, % мас.									
	P ₂ O ₅	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CO ₂	F	НО		
Хибинское (апатиты)	39,0	51-52	-	3,0	0,2-0,4	-	3,0	1,5-2,0		
Ковдорское (апатиты)	36,0	51-53	-	3,0	5,0	2,5	0,9-1,0	0,5-1,0		
Карагау (фосфориты марки К)	28,0	40-42	1,0-1,7	0,8-1,2	3,0	8,0	2,1-3,0	12-15		
Карагау (фосфокопцентрат)	24,5	36-39	2,5	0,8-1,2	2,5	8,0	2,2-2,4	15-20		
Вятско-Камское (фосфорит - перв. конц.)	21-24	34-38	3,7-4,8	3,3-4,7	1,8-2,9	4,7-5,8	2,5-3,0	13-18		
Егорьевское (перв. конц.)	20,4-23,3	32-36	4,5-7,0	4-4,6	1,1-1,4	4,1-7,4	2-3	18-19		
Фосфориты (Марокко)	30-37	49-54	0,1-0,5	0,2-0,5	0,1-0,6	1,8-6,0	2,8-4	1,4-2,6		
Фосфориты (Алжир)	28-35	48-54	0,45-0,6	0,46	0,77	0,8-1,9	1,2-9	2,5		
Фосфориты (Сирия)	30-33	47-52	0,25-3,0	0,38-0,75	1,1-1,5	3,7-4,9	3,5-3,8	3,2-8		

Представленные данные показывают, что наилучшим источником фосфатного сырья является апатитовый концентрат Хибинского месторождения. Поэтому в СССР все предприятия по производству фосфорных и комплексных удобрений, расположенные на Европейской территории Союза, в том числе и Гомельский химический завод, использовали в качестве исходного сырья апатитовый концентрат. После распада СССР сырьевая проблема фосфорной промышленности резко обострилась. Это связано с тем, что запасы богатых апатитовых руд сократились, а цены на апатитовый концентрат резко возросли. Поэтому в настоящее время в качестве исходного сырья для производства фосфорных удобрений все большее применение находят ковдорские апатиты и фосфориты, импортируемые из стран Северной Африки – Марокко, Алжира, Сирии и др. Во всех этих рудах и концентратах фосфатное вещество содержится в виде кальцийфторапатита и фторкарбонатапатита. Эти минералы нерастворимы в воде, поэтому фосфор в них находится в неусвояемой форме. Для перевода фосфора в усвояемую форму природные фосфаты подвергаются различным методам переработки.

К числу этих методов относятся следующие.

1. Механическая активация природных фосфатов, которая осуществляется путем тонкого измельчения легкоразлагаемых фосфоритов с получением фосфоритной муки.

2. Восстановление природных фосфатов углеродом в присутствии кремнезема с получением элементарного фосфора и его последующей переработкой в фосфорную кислоту и ее соли.

3. Термическая обработка природных фосфатов водяным паром, а также спекание или сплавление с солями щелочных и щелочноземельных металлов при температурах 1100–1400°C с получением обесфторенных, плавящихся фосфатов и термофосфатов.

4. Химическая переработка природных фосфатов путем их разложения минеральными кислотами с получением экстракционной фосфорной кислоты, фосфорных и комплексных удобрений. Из всех этих методов наибольшее применение получили кислотные методы, так как они позволяют перевести фосфор из неусвояемой в водорастворимую форму и на этой основе получать различные марки фосфорных и комплексных удобрений – простой и двойной суперфосфат, аммофос и тройные удобрения различных марок.

Производство фосфоритной муки. Простейшим методом переработки природных фосфатов на фосфорные удобрения является тонкое измельчение с получением фосфоритной муки. Для производства фосфоритной муки используются только те природные фосфаты, которые способны растворяться в кислых почвенных растворах. Фосфатное вещество таких фосфоритов представляет собой фторкарбонатапатит. Фторапатит в слабокислых растворах не растворяется, поэтому апатитовый концентрат для производства фосфоритной муки не применяется.

В странах СНГ выпускают три сорта фосфоритной муки, отличающихся содержанием P_2O_5 : первый сорт – $29 \pm 1\%$, второй сорт – $23 \pm 1\%$, третий сорт – $20 \pm 1\%$, содержание влаги не должно превышать 1,5%. Тонкость помола должна обеспечивать остаток на сите с размером отверстий 0,18 мм не более 10%.

В России производство фосфоритной муки организовано на базе желваковских фосфоритов Егорьевского, Вятско-Камского и Полпинского месторождений.

Процесс производства состоит из следующих стадий: промывка руды с получением первичного концентрата, крупное дробление мытой руды в щековых или молотковых дробилках, сушка дробленой руды в барабанных сушилках до остаточной влажности не более 2%, среднее дробление высушенной руды в валковых или молотковых дробилках и мелкий помол в шаровых или кольцевых мельницах.

Агрохимическая эффективность фосфоритной муки зависит от минералогического состава руды и крупности помола и характеризуется данными, представленными в табл. 7.

Таблица 7

**Агрохимическая эффективность применения фосфоритной муки
в зависимости от ее крупности**

Крупность зерна, мм	Относительный урожай зерна, % (при равной дозе фосфора)
Без удобрений	100
Фосфоритная мука, крупностью 0,31–0,15 мм	119
Фосфоритная мука, крупностью 0,15–0,06 мм	125
Фосфоритная мука, крупностью <0,1 мм	157
Фосфоритная мука, крупностью <0,06 мм	167
Суперфосфат (для сравнения)	170

Представленные данные показывают, что с увеличением тонкости помола эффективность фосфоритной муки возрастает и при помоле $<0,06$ мм она приближается к применению водорастворимого удобрения – суперфосфата. Однако с увеличением тонкости помола резко увеличиваются энергетические затраты на измельчение и потери фосфоритной муки за счет пыления при транспортировке и внесении. Эти потери могут достигать 30%. Поэтому особое значение приобретает гранулирование фосфоритной муки путем окатывания со связующими добавками, торфом, хлористым калием и аммиачной селитрой. Для уменьшения потерь измельчение фосфоритной муки проводят до крупности 0,18 мм. В том случае, если содержание P_2O_5 в руде не соответствует предъявленным требованиям к качеству фосфоритной муки, после измельчения проводят дополнительное обогащение руды флотационным методом. В этом случае измельчение руды осуществляется в шаровых мельницах мокрого помола до крупности 0,16–0,18 мм.

Фосфоритная мука является самым дешевым, но малоэффективным удобрением, так как содержит фосфор в трудноизвлекаемой форме и поэтому может применяться только на кислых почвах, поэтому масштабы производства фосфоритной муки невелики, а в Республике Беларусь она не производится и не применяется.

2. ПРОИЗВОДСТВО ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ

2.1. Свойства фосфора и его соединений

Фосфор относится к числу полиморфных веществ. Он существует в виде нескольких аллотропических модификаций, отличающихся цветом, молекулярной структурой, химическими и физическими свойствами. Основными модификациями фосфора являются белый, красный и черный. Из всех этих модификаций наибольшее значение имеет белый фосфор, представляющий собой бесцветное воскообразное вещество, кристаллизующееся в кубической сингонии. Плотность белого фосфора при 20°C составляет 1,82 г/см³, температура плавления 44,1°C, температура кипения –280,5°C. В жидком и газообразном состоянии молекулы фосфора четырехатомны (P₄) вплоть до 800°C. Выше этой температуры они диссоциируют на двухатомные (P₂), а выше 2000°C – распадаются на атомы.

Белый фосфор сильно ядовит. Смертельная доза для человека составляет 0,05 г. Он обладает специфическим запахом и светится в темноте. В воде практически нерастворим. При 25°C его растворимость составляет $3,3 \cdot 10^{-4}\%$. В то же время он растворяется в сероуглероде, бензоле, в жидком аммиаке. В свободном виде белый фосфор в природе не встречается из-за высокой реакционной способности. При соприкосновении с воздухом он легко окисляется и может самовоспламеняться, поэтому его хранят под слоем воды.

При нагревании без доступа воздуха при температуре 250–300°C белый фосфор превращается в красный, который, в свою очередь, существует в виде нескольких модификаций, отличающихся друг от друга молекулярной структурой и цветом – от темно-красного до коричневого и фиолетового, поэтому плотность красного фосфора непостоянна и изменяется в пределах 2,16–2,31 г/см³. Красный фосфор не ядовит, не растворяется в сероуглероде и других растворителях, при соприкосновении с воздухом не самовозгорается. При нагревании до температуры выше 500°C возгоняется. При этом его пары идентичны парам белого фосфора.

При нагревании белого фосфора без доступа воздуха до температуры выше 200°C при очень высоких давлениях (1200–1700 МПа) образуется черный фосфор, обладающий высокой химической инертностью и поэтому являющийся стабильной модификацией фосфора. Белый и красный фосфор являются метастабильными модификациями и поэтому должны превращаться в черный фосфор. Однако из-за чрезвычайно малой скорости фазовых переходов они существуют без изменения длительное время.

При взаимодействии белого фосфора с кислородом образуются оксиды фосфора P_4O , P_4O_2 , P_4O_4 , P_4O_6 , P_4O_8 и P_4O_{10} . Низшие оксиды фосфора образуются только при недостатке кислорода и промышленного применения не находят. При избытке кислорода образуются фосфорный ангидрид P_4O_{10} , который представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой возгонки 360°C.

Фосфорный ангидрид чрезвычайно гигроскопичен и поэтому является одним из наиболее интенсивных осушителей газов. Остаточное содержание влаги в газах, осушенных с помощью фосфорного ангидрида, составляет $2 \cdot 10^{-5}$ мг/л.

При взаимодействии оксидов фосфора с водой образуются соответствующие фосфорные кислоты. При гидратации низших оксидов фосфора образуются фосфорноватистая кислота H_3PO_2 , фосфористая кислота H_3PO_3 , фосфорноватая кислота $H_4P_2O_6$. В чистом виде получить эти кислоты практически невозможно, поэтому они не находят промышленного применения. При гидратации фосфорного ангидрида в зависимости от количества воды и условий гидратации образуются полифосфорные кислоты, имеющие циклическое или линейное строение, или ортофосфорная кислота H_3PO_4 . К первой группе относятся полиметафосфорные кислоты $(HPO_3)_n$ со степенью полимеризации от 3 до 10 – триметафосфорная кислота $(HPO_3)_3$, тетраметафосфорная кислота $(HPO_3)_4$ и т. д.

Ко второй группе относятся полифосфорные кислоты $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ – со степенью полимеризации от 2 до 12 – пиропосфорная кислота $H_4P_2O_7$, триполифосфорная кислота $H_5P_3O_{10}$, тетраполифосфорная $H_6P_4O_{12}$ и т. д.

Из всех фосфорных кислот наибольшее применение находит ортофосфорная кислота H_3PO_4 , поэтому она производится в огромных масштабах. Чистая ортофосфорная кислота представляет собой бесцветные гигроскопические кристаллы с температурой

плавления 42,35 °С. Она содержит 72,4% P_2O_5 . С водой смешивается в любых соотношениях и образует полугидрат $H_3PO_4 \times 0,5H_2O$, который имеет температуру плавления 29,3°С.

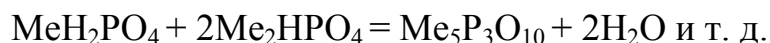
В системе $H_3PO_4-H_2O$ образуется две эвтектики. Первая эвтектика образуется при концентрации H_3PO_4 62,5% и имеет температуру плавления минус 85°С, вторая эвтектика – при концентрации H_3PO_4 94,8% и имеет температуру плавления +21°С. Температура кипения 100%-ной фосфорной кислоты при атмосферном давлении составляет +255°С.

При нагревании водных растворов фосфорной кислоты вплоть до 200°С в паровую фазу переходит только водяной пар, поэтому при выпарке водных растворов можно получить фосфорную кислоту любой концентрации вплоть до 100%. При выпарке в области высоких концентраций наряду с испарением воды происходит дегидратация молекул H_3PO_4 с образованием полифосфорных кислот. На этом свойстве основано производство суперфосфорной кислоты, которая содержит 72,4–76% P_2O_5 , следовательно, суперфосфорная кислота представляет собой смесь орто-, пиро-, триполи-тетраполифосфорных кислот.

В промышленности суперфосфорная кислота используется для производства концентрированных фосфорных и комплексных удобрений. При нейтрализации фосфорной кислоты щелочными реагентами образуются три ряда солей – однозамещенные с анионом $H_2PO_4^-$ (дигидроортофосфаты), двухзамещенные с анионом HPO_4^{2-} (гидроортофосфаты) и трехзамещенные с анионом PO_4^{3-} (ортофосфаты). Все фосфаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде, поэтому они могут использоваться в качестве удобрений на всех почвах. Растворимость фосфатов щелочноземельных металлов зависит от степени замещенности – однозамещенные фосфаты растворимы в воде. Двухзамещенные фосфаты в воде не растворяются, но растворяются в слабых кислотах, поэтому фосфор в них находится в лимонно- или цитратнорастворимой форме, а трехзамещенные фосфаты не растворяются ни в воде, ни в слабых кислотах, поэтому фосфор находится в них в неусвояемой форме.

При нейтрализации полифосфорных кислот образуются соответствующие полимерные фосфаты – кольцевые метафосфаты $(MPO_3)_n$ со степенью полимеризации от 3 до 8 или линейные полифосфаты $M_{n+2}P_nO_{3n+1}$ со степенью полимеризации n от 2 до 12.

Аналогичные полифосфаты могут быть получены также при термической дегидратации кислых ортофосфатов по реакциям:



Поэтому полифосфаты часто называют дегидротированными конденсированными фосфатами.

2.2. Области применения фосфора и его соединений

Основной областью применения белого фосфора является производство фосфорной кислоты, которое осуществляется путем сжигания фосфора и гидратации фосфорного ангидрида. Таким методом можно получить фосфорную кислоту любой концентрации вплоть до суперфосфорной с минимальным содержанием примесей. Получаемая кислота получила название термической фосфорной кислоты. На эти цели расходуется более 85% выпускаемого фосфора, остальное количество белого фосфора перерабатывают в хлориды и сульфиды фосфора, которые применяются в органическом синтезе для производства фосфорорганических соединений. Небольшое количество белого фосфора перерабатывается в красный фосфор, который потребляется спичечной промышленностью. Он является компонентом смеси, наносимой на боковые поверхности спичечных коробок и обеспечивает самовозгорание спичек при трении о боковую поверхность коробок.

Основной областью применения термической фосфорной кислоты является производство кормовых, пищевых и технических фосфатов, в частности фосфатов натрия, которые используются при производстве моющих средств, для умягчения воды, для борьбы с накипеобразованием и др. Фосфаты цинка, магния и железа используют для защиты стальных конструкций от коррозии.

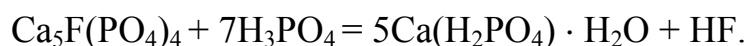
Однако основное количество фосфорнокислых солей используется в качестве минеральных удобрений. На эти цели расходуется

более 90% добываемых фосфатных руд. Основными видами односторонних фосфорных удобрений являются простой и двойной суперфосфат, в которых фосфор содержится в виде одноводного дигидрофосфата кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Простой суперфосфат получают в результате разложения природных фосфатов серной кислотой по реакции:



Он представляет собой смесь одноводного дигидрофосфата и сульфата кальция и содержит в зависимости от качества исходного сырья от 14 до 21% P_2O_5 .

Двойной суперфосфат получают путем разложения природных фосфатов фосфорной кислотой по реакции

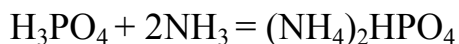
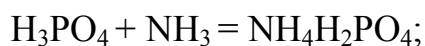


В отличие от простого суперфосфата он не содержит сульфат кальция, поэтому содержание P_2O_5 в двойном суперфосфате в 2–3 раза больше, чем в простом, и составляет 42–50% в зависимости от качества перерабатываемого сырья.

Для производства двойного суперфосфата используется экстракционная фосфорная кислота, получаемая путем разложения природных фосфатов серной кислотой:



В отличие от термической экстракционная фосфорная кислота содержит большое количество примесей, поэтому она используется главным образом для получения фосфорных и комплексных удобрений, в частности аммофоса, представляющего собой смесь дигидро- и гидрофосфатов аммония. Аммофос получают путем нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты аммиаком:



с последующей сушкой и грануляцией продукта. На основе аммофоса получают тройные комплексные удобрения с различным соотношением питательных элементов.

Потребность в фосфорных и комплексных удобрениях огромна, поэтому масштабы их производства во всем мире составляют около 100 млн. т в год.

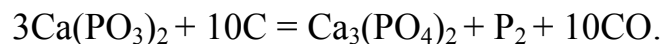
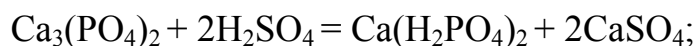
В Республике Беларусь производство фосфорных и комплексных удобрений осуществляется на ОАО «Гомельский химический завод», суммарной мощностью около 160 тыс. т в пересчете на 100% P₂O₅.

2.3. Производство фосфора

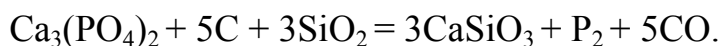
Фосфор как химический элемент впервые был получен немецким ученым Брандтом в 1669 г. В поисках философского камня Брандт прокаливал сухой остаток мочи с углем и обнаружил белые пары, которые сконденсировал под водой. Полученное вещество светилось в темноте, поэтому он назвал его «белым огнем». Возможность получения фосфора таким путем объясняется тем, что в сухом остатке мочи содержится около 10% фосфатов натрия, которые при 800–1000°C восстанавливаются углеродом по реакциям:



Дальнейшие исследования показали, что фосфор содержится в костяной золе в виде фосфатов кальция. В 1771 г. Шееле разработал способ получения фосфора из костяной золы путем обработки ее серной кислотой с последующим восстановлением кислых фосфатов кальция углеродом по реакциям:

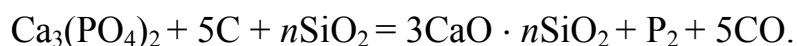


В 1829 г. Велер получил фосфор путем восстановления костяной золы углеродом в присутствии кремнезема по реакции:



Реакция Велера и лежит в основе современного промышленного способа получения фосфора, причем в качестве исходного сырья для получения фосфора используются природные фосфатные руды – апатиты и фосфориты.

Потребность в фосфоре как в промышленном продукте возникла в 1831 г., когда шведский ученый Сорт предложил изготавливать спички на основе белого фосфора. Эти спички возгорались при трении о любую поверхность, поэтому были опасны. В 1855 г. Линдстрем изобрел способ получения безопасных спичек на основе красного фосфора, поэтому потребность в них резко возросла, что явилось побудительной причиной для организации промышленного производства фосфора. В основе современного способа получения фосфора лежит реакция Велера:



Эта реакция сильно эндотермична и происходит с большим поглощением тепла (около 1600 кДж) при температуре 1400–1600°C. При таких температурах фосфор, имеющий температуру кипения 280°C, испаряется и удаляется из печи вместе с отходящими газами. Выделение фосфора из отходящих газов осуществляется путем конденсации при охлаждении водой. Образовавшийся жидкий фосфор хранится под слоем воды во избежание самовозгорания при соприкосновении с воздухом. Для достижения столь высоких температур было предложено осуществлять процесс восстановления природных фосфатов в доменных или электрических печах, с использованием в качестве восстановителя кокса. Однако в доменных печах необходимая температура достигается за счет сжигания части кокса воздухом. При этом количество отходящих газов резко возрастает, а концентрация паров фосфора в них сильно снижается, что существенно усложняет процесс конденсации паров фосфора, поэтому в современных схемах получения фосфора восстановление природных фосфатов осуществляется в шахтных электрических печах. В них необходимая температура достигается за счет использования электроэнергии, поэтому объем отходящих газов определяется только количеством CO, выделяющегося в процессе восстановления. При этом концентрация паров фосфора в отходящих газах соответственно возрастает.

Для производства фосфора используют трехкомпонентную шихту, состоящую из фосфорита, флюса (кремнезема) и восстановителя (кокса). Восстановление фосфата кальция до фосфора осуществляется в трехфазных электрических печах мощностью 72–80 Мв·а с круглой ванной. Устройство печи представлено на рис. 1.

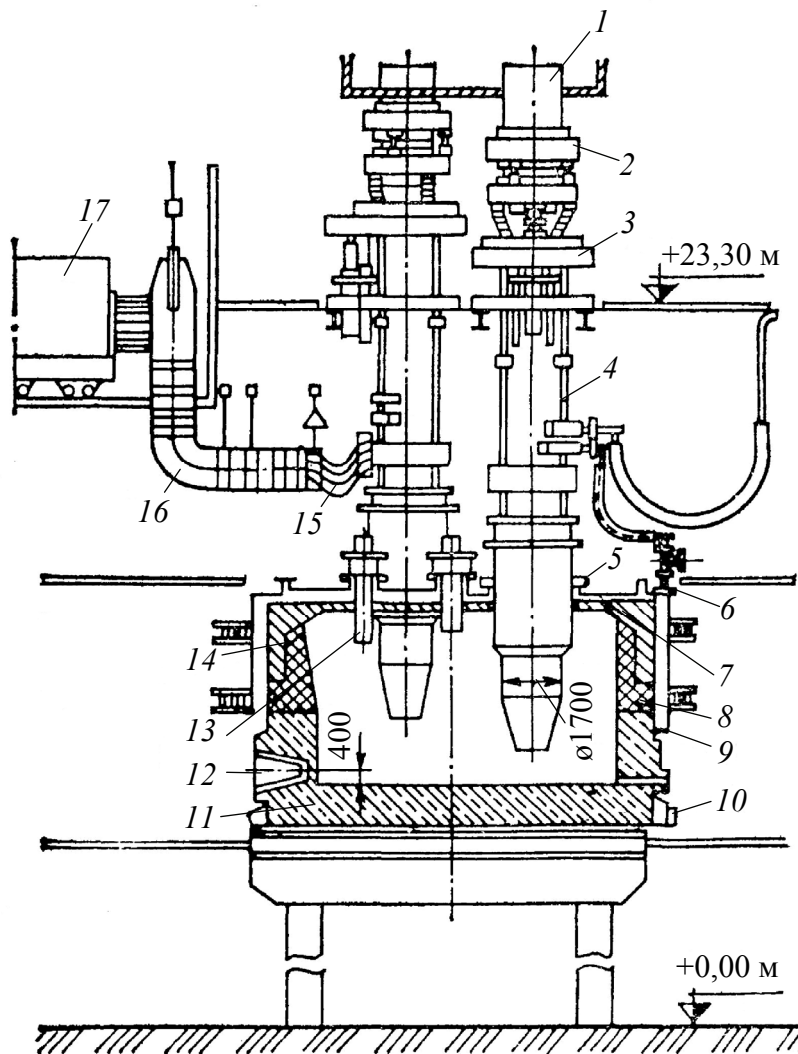


Рис. 1. Электрическая печь для получения фосфора мощностью 80 МВ·а:
 1 – электрод; 2 – механизм для перепуска электрода; 3 – гидравлический подъемник; 4 – электродержатель; 5 – установка уплотняющих сальников;
 6 – система водяного охлаждения; 7 – крышка; 8 – футеровка; 9 – кожух;
 10 – летка для феррофосфора; 11 – подина; 12 – летка шлаковая;
 13 – загрузочный патрубок; 14 – свод; 15 – гибкий токопровод;
 16 – короткая сеть; 17 – печной трансформатор

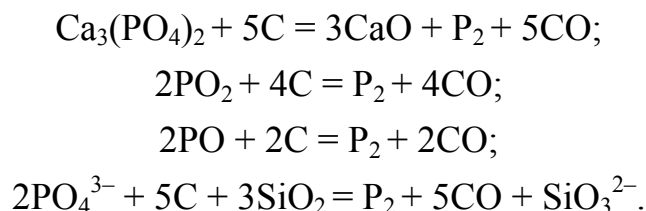
Диаметр ванны печи составляет 10,2 м, высота – 6,6 м. Цилиндрический кожух печи сваривают из углеродистой листовой стали толщиной 20–25 мм. Для футеровки нижней зоны печи используют доменные угольные блоки. Верхнюю часть печи футеруют шамотным кирпичом. Арочный свод печи изготавливают из жаропрочного армированного бетона. Для герметизации ванны печи на свод устанавливают трехсекционную крышку, изготовленную из

немагнитной стали. Через крышку и свод печи проходят три само-спекающихся графитовых электрода, имеющих сальниковые уплотнения. Диаметр электродов составляет 1,4–1,7 м. Они расположены по вершинам равностороннего треугольника. Самоспекающийся электрод представляет собой цилиндрическую обечайку из стали толщиной 3 мм, которая заполняется сверху сырой электродной массой – смесью термоантрацита, пекового кокса, графитовых добавок, каменноугольной смолы и каменноугольного пека. Углеродистый материал нижней части электрода, находящийся в реакционной зоне, постепенно расходуется, принимая участие в реакции восстановления. По мере расходования электрода его опускают со скоростью 2–3 мм в час с помощью гидроподъемников с реечными синхронизаторами. При этом электродная масса спекается и превращается в монолит. Для обеспечения непрерывной работы печи сверху к обечайке электрода по мере его опускания приваривают новые звенья обечайки и заполняют их электродной массой. Каждая печь оснащена тремя трансформаторами, соединенными шинами с независимыми источниками питания энергией. Необходимая температура в нижней зоне печи на уровне 1500–1600°C достигается за счет возникновения электрической дуги между электродами и за счет сопротивления шихты. Таким образом, фосфорная печь является химическим реактором, в котором идет процесс нагревания, плавления шихты и химического взаимодействия. Реакционное пространство печи по высоте условно можно разделить на четыре зоны: верхняя – зона нагрева шихты и твердофазовых реакций, нижняя – зона плавления шихты и растворения высокоплавких компонентов в растворе, еще ниже – углеродистая зона, где осуществляется восстановление фосфата кальция в присутствии SiO₂ с образованием элементарного фосфора и легкоплавких силикатов кальция и в самом низу – зона шлака и феррофосфора.

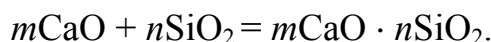
По современным представлениям механизм восстановления заключается в следующем. Фосфат кальция поступает в расплав, в результате плавления или растворения. В расплаве Ca₃(PO₄)₂ частично диссоциируют на ионы Ca²⁺ и PO₄³⁻ и разлагается с образованием оксидов кальция и фосфора по схеме:



В результате этого в расплаве появляются подвижные фосфорсодержащие частицы, которые диффундируют к поверхности кокса, благодаря чему создаются благоприятные условия для взаимодействия подвижных частиц фосфора с углеродом по реакциям:



Образовавшийся фосфор мгновенно испаряется и переходит в газовую фазу. Для интенсификации процесса восстановления необходимо вывести из реакционной зоны оксид кальция, который имеет температуру плавления 2580°C. С этой целью в состав шихты вводят кремнезем, который вступает во взаимодействие с оксидом кальция с образованием относительно легкоплавких силикатов кальция:



Количество добавляемого кремнезема рассчитывается так, чтобы получить силикаты кальция с минимальной температурой плавления. Диаграмма плавкости в системе CaO–SiO₂ представлена на рис. 2.

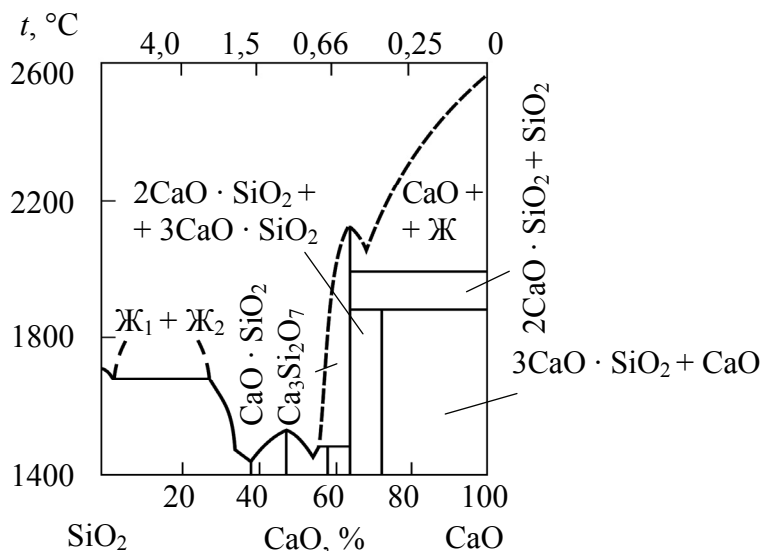


Рис. 2. Диаграмма состояния системы CaO–SiO₂

В этой системе существует три соединения: ортосиликат кальция 2CaO · SiO₂ (*t*_{плавл} 2127°C), диортосиликат кальция 3CaO × × 2SiO₂ (*t*_{плавл} 1475°C) и метасиликат кальция CaO · SiO₂ (*t*_{плавл} 1547°C). Между

этим соединениями образуются эвтектические расплавы с температурой плавления ниже, чем индивидуальные соединения. Для определения оптимального соотношения между CaO и SiO₂ введено понятие модуля кислотности шихты, представляющего собой отношение процентного содержания SiO₂ к процентному содержанию CaO.

$$\text{МК} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}}.$$

Таким образом, модуль кислотности метасиликата кальция, содержащего 51,7% SiO₂ и 48,3% CaO составляет

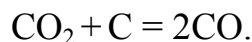
$$\text{МК} = \frac{51,7}{48,3} = 1,07.$$

Минимальная же температура плавления в системе CaO · SiO₂ соответствует модулю кислотности МК = 0,82 и равна 1447°C. По этим причинам современные печные агрегаты работают на шихте с модулем кислотности 0,85–0,89.

Природные фосфаты наряду с фосфатом кальция содержат большое количество примесей, к числу которых относятся карбонаты кальция и магния, соединения железа и алюминия, влага и т. д. Поэтому в процессе восстановления наряду с основными протекают и побочные реакции, к числу которых относятся термическое разложение карбонатов по реакциям:

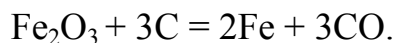


Образовавшийся диоксид углерода восстанавливается коксом до CO:

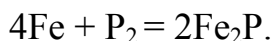
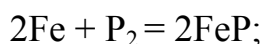


В результате этого увеличивается расход электроэнергии на нагревание шихты и расход кокса на восстановление CO₂.

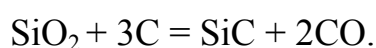
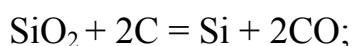
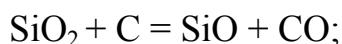
Оксиды железа восстанавливаются в нижней зоне печи:



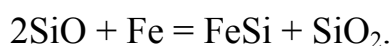
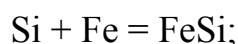
Железо вступает во взаимодействие с парами фосфора с образованием фосфидов железа FeP и Fe₂P:



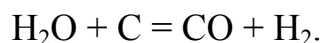
Образовавшийся феррофосфор плавится и выводится из нижней зоны печи в виде расплава, содержащего 15–18% фосфора. Наряду с этим при высоких температурах происходит частичное восстановление кремнезема с образованием элементарного кремния, монооксида или карбида кремния:



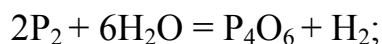
Эти вещества вступают во взаимодействие с железом с образованием ферросилиция:



Образовавшийся ферросилиций выводится из печи вместе с феррофосфором. Наличие в сырье влаги приводит к увеличению расхода кокса за счет восстановления паров воды углеродом:



Кроме того, в верхней зоне печи при температуре 400–1000°C пары воды интенсивно реагируют с парообразным фосфором по реакциям:



Образовавшийся фосфин улетучивается с отходящими газами, что приводит к потерям фосфора. По этим причинам фосфаты перед восстановлением подвергаются предварительному обжигу при температурах около 1000°C с целью разложения карбонатов и глубокой сушки шихты.

В качестве исходного сырья для получения фосфора используют фосфориты, характеризующиеся невысоким содержанием P_2O_5 (21–23%), высоким содержанием карбонатов кальция и магния (до 10% CO_2) и наличием примесей – глинистых сланцев, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , соединений щелочных металлов, серы и др. В качестве флюса используют высококачественные кварциты, содержащие более 92% SiO_2 и не более 2% Fe_2O_3 . В качестве восстановителя

применяют металлургический кокс, содержащий 80–85% углерода, не более 0,7% серы, зольность составляет не более 12%. Схема производства фосфора состоит из следующих стадий: подготовка сырья, приготовление шихты, восстановление фосфатов в электропечах, очистка отходящих из печи газов от пыли, конденсация паров фосфора и подача готового продукта на склад. Подготовка сырья включает операцию дробления и грохочения руды с выделением товарной фракции с размером кусков 10–70 мм. Мелкие фракции с размером частиц менее 10 мм подвергают агломерации путем спекания на агломерационных машинах. Образовавшийся спек дробят и подвергают грохочению с выделением фракций 10–70 мм, которую подают на восстановление.

С целью улучшения качества фосфатное сырье подвергают обжигу в шахтных щелевых печах для разложения карбонатов кальция и магния и полного удаления воды.

Кремнистые породы, используемые в качестве флюса, а также кокс подвергаются сушке и грохочению с выделением фракций с размером частиц 10–70 мм. Шихту для получения фосфора готовят на весовой станции путем смешения на конвейерах для транспортировки к электропечам. При расчете состава шихты соотношение между фосфатом (Ф) и кварцитом (К) определяют по содержанию в них CaO, MgO, SiO₂ и Al₂O₃ и выбранному модулю кислотности шихты (Мк):

$$\frac{K}{\Phi} = \frac{M_k(CaO + MgO)\Phi - (SiO_2 + Al_2O_3)\Phi}{(SiO_2 + Al_2O_3)K - M_k(CaO + MgO)K}$$

Дозировку кокса ведут с учетом реакции восстановления фосфата на 100%, диоксида углерода до СО на 80%, оксида железа на 80%, разложение воды до СО и Н₂ на 90%. Избыток углерода принимают 10%. Технологическая схема получения фосфора представлена на рис. 3.

Над электропечью (1) для подачи в нее шихты расположены загрузочные бункеры (4), из которых шихта равномерно распределяется по всей площади сечения. В загрузочные бункера шихта подается с помощью транспортеров (5). Во избежание подсоса воздуха, что привело бы к сгоранию фосфора, в печи поддерживают небольшое давление (0,3–0,6 кПа).

Во избежание попадания ядовитых печных газов в атмосферу цеха печь должна быть герметичной, а бункера постоянно заполнены

шихтой и закрыты крышками. В нижнюю часть бункеров непрерывно подается азот, который служит буфером, не допускающим проникновение печного газа в атмосферу цеха.

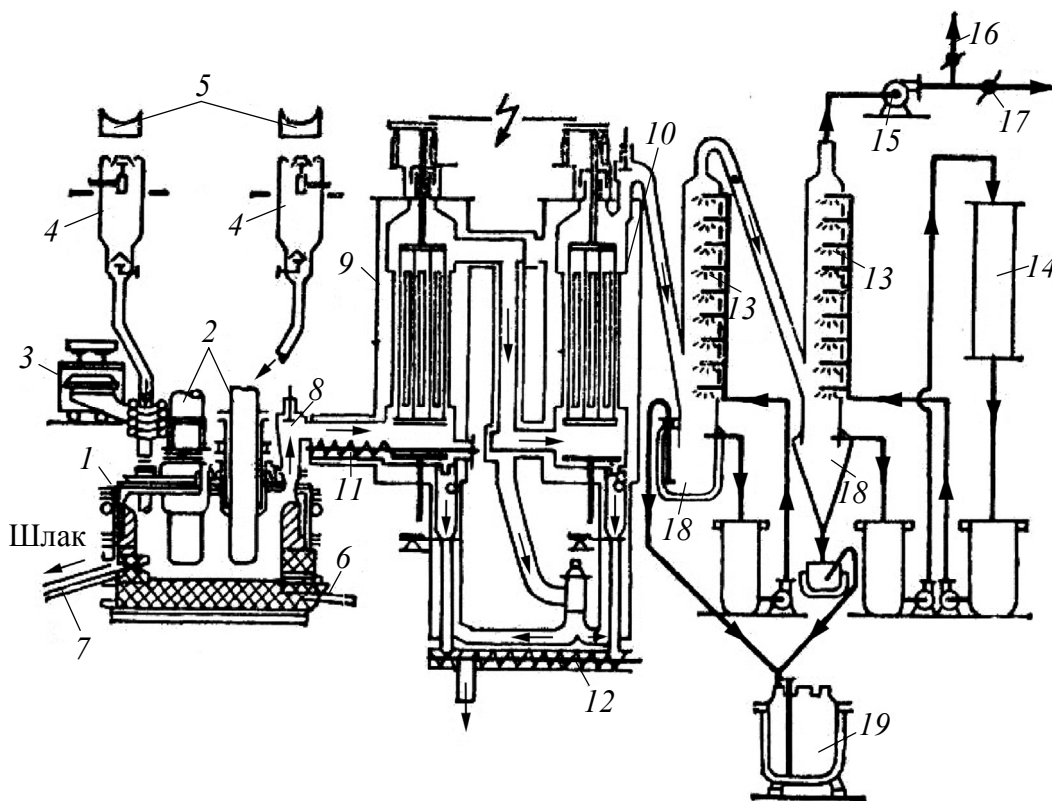


Рис. 3. Схема производства желтого фосфора:

- 1 – электропечь; 2 – электроды; 3 – трансформатор; 4 – загрузочные бункеры;
- 5 – транспортер; 6 – летка для феррофосфора; 7 – летка для шлака;
- 8 – газоотсекатель; 9 и 10 – электрофильтры; 11 – шнек для пыли;
- 12 – разгрузочный шнек для пыли; 13 – конденсаторы;
- 14 – парозжекционная установка для охлаждения циркулирующей воды;
- 15 – газодувка; 16 – труба факельного сжигания газа; 17 – газопровод;
- 18 – сборник жидкого фосфора; 19 – отстойник жидкого фосфора

В результате восстановления в нижней зоне печи образуется феррофосфор и шлак в виде расплавов. Феррофосфор, собирающийся под шлаком периодически сливают из печи через летку (6) в ковш, откуда разливается в изложницы. Получаемые слитки направляют на металлургические заводы, где они используются в качестве легирующей добавки.

Через летки (7), расположенные выше, непрерывно выпускают шлак в грануляционный барабан, куда подают воду. Гранулированный

шлак используют в производстве цемента и других строительных материалов.

Выходящий из печи газ поступает через газоотсекатель (8) в электрофильтры (9) и (10), для очистки от унесенной из печи пыли. Электрофильтры работают под напряжением 40 000–80 000 В. Во избежание конденсации фосфора температура в электрофильтрах поддерживается на уровне 280–300°C. С этой целью электрофильтры и газоходы заключены в футерованные кожухи, в которые подаются горячие дымовые газы, получаемые сжиганием в специальной топке части печного газа после выделения из него фосфора.

После электрофильтров очищенный печной газ с температурой 250–300°C поступает в конденсаторы фосфора (13), представляющие собой вертикальные стальные башни, орошаемые водой. Охлаждаемый газ движется снизу вверх по спиральной траектории и охлаждается в результате испарения разбрызгиваемой форсунками водой. Первый конденсатор орошается оборотной водой, охлаждаемой в градирне. Температура газа на выходе из первого конденсатора составляет 27°C. Для повышения степени конденсации фосфора второй конденсатор орошается водой, захлажденной в парожеткторной установке (14) при этом температура газа снижается с 27 до 17°C. Общая степень конденсации фосфора составляет 99,95%. Сконденсировавшийся фосфор подается на склад, оборудованный стальными резервуарами емкостью 300 м³; в которых фосфор хранится под слоем воды. Перевозку фосфора осуществляют в железнодорожных цистернах из нержавеющей стали с паровой рубашкой. Его перевозят в застывшем состоянии под слоем воды. Перед разгрузкой цистерну разогревают паром, после чего жидкий фосфор выгружают из цистерны передавливанием горячей водой.

Печной газ, содержащий до 85% СО, удаляется из конденсаторов с помощью газодувки (15). Он используется в качестве топлива для обогрева конденсаторов, при термической подготовке сырья, или сжигается на «свече» (16).

Выход фосфора составляет около 86%, так как часть его теряется со шлаком, феррофосфором, с отходящими газами, с пылью и сточными водами.

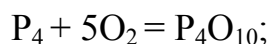
В зависимости от качества исходного сырья и способа его подготовки расходные коэффициенты по сырью и энергии на тонну

продукта колеблются в следующих пределах: фосфатное сырье – 10,5–13,5 т, кремнистое сырье – 0,50–2,80 т, кокс – 1,5–2,5 т. Расход электроэнергии составляет – 14 000–15 000 кВт·ч. В качестве побочных продуктов образуется шлак в количестве 9,5–10 т, феррофосфор – 0,15–0,18 т, печной газ – 2500–2800 м³, пыль – 0,2 т и шлам – 0,15 т.

Таким образом, производство фосфора относится к числу энергоемких и материалоемких производств, поэтому себестоимость фосфора весьма велика и определяется стоимостью сырья и электроэнергии. По этим причинам элементарный фосфор используется только для получения продуктов высокой чистоты – термической фосфорной кислоты, кормовых, пищевых и технических фосфатов.

2.4. Производство термической фосфорной кислоты

Производство термической фосфорной кислоты состоит из двух стадий – окисление элементарного фосфора кислородом воздуха и гидратация образующегося фосфорного ангидрида:



Обе эти реакции практически необратимы и сопровождаются значительным выделением тепла. Количество тепла, выделяющегося при сжигании 1 кг фосфора, составляет 23 614 кДж, при гидратации образующегося фосфорного ангидрида – 3035 кДж. Теоретическая температура, развивающаяся при сжигании фосфора в воздухе, при стехиометрическом соотношении компонентов составляет 3500°C. В практических условиях во избежание образования низших оксидов сжигание фосфора проводят при двукратном избытке воздуха, при этом температура сжигания снижается до 1800°C. В связи с высокой химической активностью фосфора процесс его окисления происходит самопроизвольно при контакте фосфора с воздухом. В промышленных условиях сжигание фосфора осуществляют путем распыления жидкого фосфора с помощью форсунок в потоке воздуха. При соприкосновении капель фосфора с воздухом они самовоспламеняются и горят ярким пламенем. В условиях двукратного избытка кислорода единственным

продуктом окисления фосфора является парообразный пентоксид фосфора P_4O_{10} . Для получения фосфорной кислоты он подвергается гидратации. Конечным продуктом реакции гидратации, протекающей в несколько стадий, является ортофосфорная кислота. Механизм реакции гидратации заключается в последовательном присоединении молекул воды к кольцеобразной молекуле P_4O_{10} , сопровождающимся разрывом связей $-P-OP-$ и образованием мета- и полифосфорных кислот, которые при понижении температуры превращаются в ортофосфорную кислоту. Схема гидратации фосфорного ангидрида представлена на рис. 4.

Первой ступенью гидратации является присоединении молекулы воды к фосфорному ангидриду с образованием ангидридо-кислоты $H_2P_4O_{11}$. Эта реакция происходит уже при температуре $\approx 800^\circ C$. При понижении температуры до $600-700^\circ C$ ангидридо-кислота гидратируется в тетраметафосфорную кислоту $H_4P_4O_{12}$. Третья ступень гидратации приводит к разрыву тетраметафосфатного кольца и образованию тетраполифосфорной кислоты $H_6P_4O_{13}$, которая при дальнейшем присоединении воды превращается последовательно в триполифосфорную, пиррофосфорную и ортофосфорную кислоту. Образование ортофосфорной кислоты происходит при температуре $200-230^\circ C$. Таким образом, для получения ортофосфорной кислоты в фосфорное пламя, образующееся при сгорании фосфора, необходимо ввести воду и понизить температуру до $60-80^\circ C$. Процесс гидратации фосфорного ангидрида протекает в газовой фазе с образованием парообразных фосфорных кислот, при конденсации которых образуются мельчайшие частицы туманообразной фосфорной кислоты, которые плохо абсорбируются и удаляются с отходящими газами. Для исключения потерь фосфорной кислоты и загрязнения окружающей среды необходима тонкая очистка отходящих газов от туманообразной фосфорной кислоты, которая осуществляется в электрофильтрах.

Таким образом, производство термической фосфорной кислоты включает следующие стадии: 1) сжигание жидкого фосфора; 2) охлаждение газов; 3) гидратацию и абсорбцию фосфорного ангидрида; 4) конденсацию и улавливание туманообразной фосфорной кислоты. Первые три стадии могут осуществляться в одном и том же аппарате – в башне сжигания фосфора. Последняя стадия – улавливание тумана фосфорной кислоты чаще всего осуществляется в электрофильтрах.

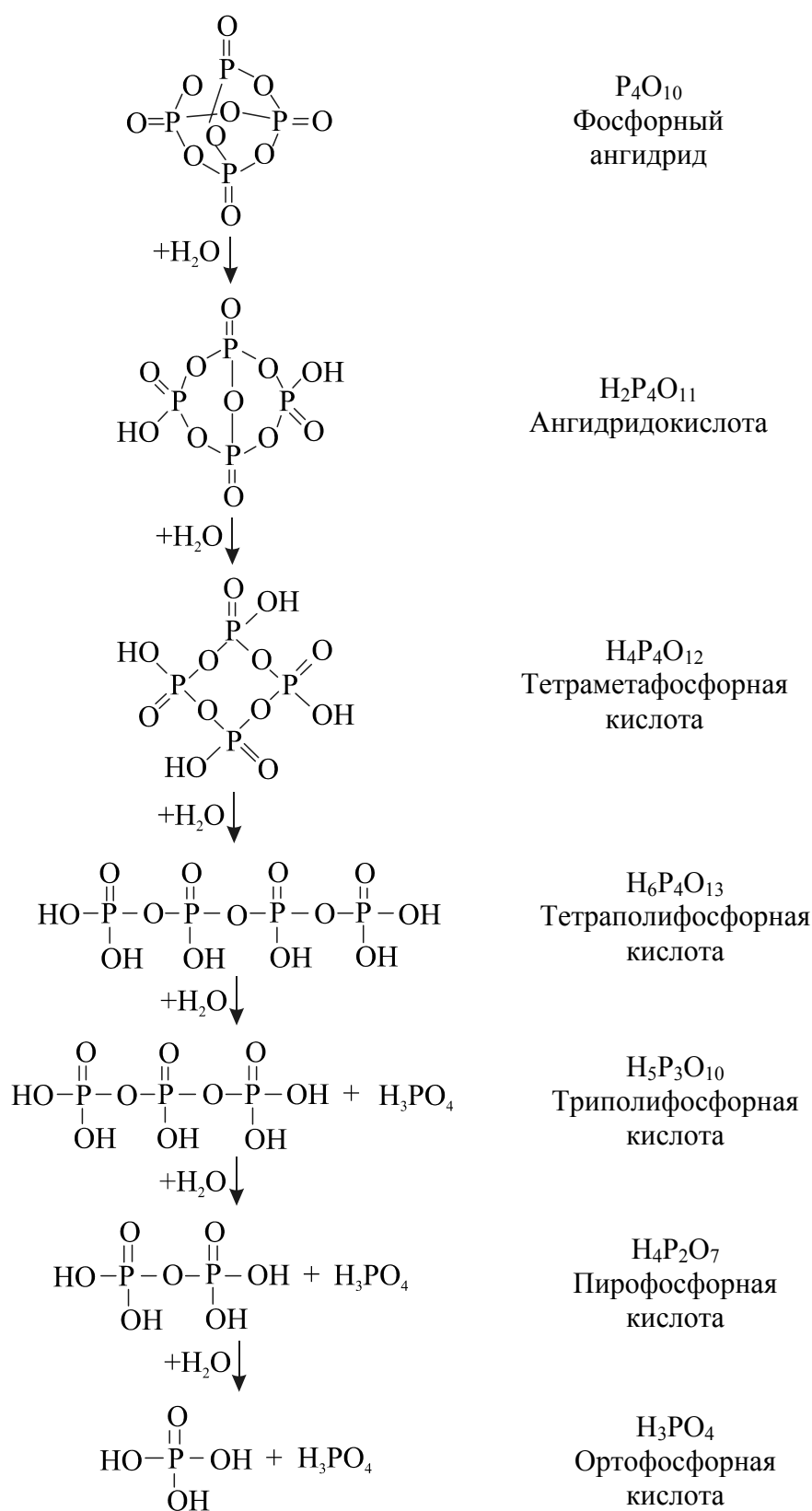


Рис. 4. Схема гидратации фосфорного ангидрида

Промышленные схемы производства термической фосфорной кислоты отличаются друг от друга по методу отвода теплоты сжигания фосфора и гидратации фосфорного ангидрида. По этому признаку фосфорнокислотные системы можно разделить на следующие группы:

1) испарительные системы, где охлаждение газов осуществляется за счет испарения воды, которая впрыскивается в фосфорное пламя;

2) циркуляционные системы, где охлаждение газов осуществляется циркулирующей фосфорной кислотой, которая охлаждается водой в выносных теплообменниках.

Недостатком испарительных систем является большой объем отходящих газов, образующихся при испарении воды в башне сжигания фосфора, что влечет за собой необходимость установки крупногабаритных электрофильтров для улавливания туманообразной фосфорной кислоты. Поэтому наибольшее распространение получили циркуляционные одно- и двухбашенные системы.

Технологическая схема получения термической фосфорной кислоты в циркуляционной однобашенной системе представлена на рис. 5.

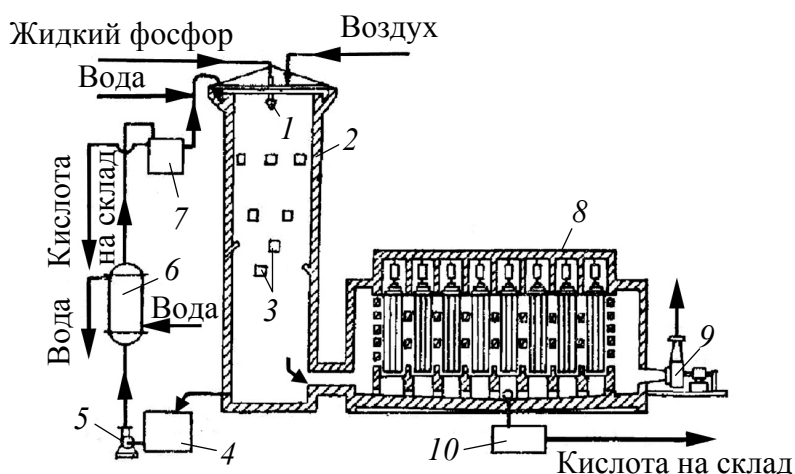


Рис. 5. Схема получения термической фосфорной кислоты в циркуляционной однобашенной системе:

- 1 – форсунка для фосфора; 2 – башня сжигания; 3 – выступы для разбрызгивания кислоты; 4 – сборник кислоты; 5 – насос; 6 – кожухотрубный теплообменник; 7 – расходомерный сборник; 8 – электрофильтр; 9 – хвостовой вентилятор; 10 – сборник коттрельной кислоты

Жидкий фосфор с помощью парожеторной форсунки (1) распыляется и сжигается в потоке воздуха в башне сжигания (2), имеющей форму усеченного конуса, перевернутого основанием вверх. Корпус башни изготавливается из стали и футеруется полиизобутиленом, диабазовой плиткой и графитизированными блоками. При производительности системы 1 т в час по сжигаемому фосфору диаметр башни в средней части составляет 1 м, а высота башни 13 м. В верхней части башни через распределительный желоб с помощью циркуляционного насоса (5) подается продукционная фосфорная кислота, охлажденная в теплообменнике (6) до температуры 40–50°C, и вода, предназначенная для гидратации фосфорного ангидрида. С помощью переливного устройства фосфорная кислота равномерно распределяется по периметру башни и стекает вниз в виде тонкой пленки. Благодаря конической форме башни стекающая пленка не отрывается от стенки башни, что предохраняет стенки от соприкосновения с горячим фосфорным пламенем и исключает возможность ее разрушения. Кроме того, кислота разбрызгивается внутри башни форсунками.

При двукратном избытке воздуха температура фосфорного пламени составляет 1800–2100°C. При контакте фосфорного пламени с орошаемой кислотой происходит охлаждение газа вследствие испарения воды.

При гидратации фосфорного ангидрида вначале образуется парообразная метафосфорная кислота, которая при дальнейшем охлаждении превращается в туманообразную ортофосфорную кислоту, последняя удаляется из башни вместе с отходящими газами. Во избежание потерь фосфорной кислоты и загрязнения окружающей среды осуществляется улавливание туманообразных частиц в электрофильтрах. За время стекания по высоте башни орошающая фосфорная кислота нагревается до 80–85°C, после чего собирается в сборнике (4), откуда насосом (5) подается на охлаждение в кожухотрубные теплообменники (6), где охлаждается до 40–50°C. После охлаждения часть кислоты направляется на склад, а большая часть возвращается на орошение башни. Кратность циркуляции кислоты составляет 80–100.

Газы в башне охлаждаются до 80–100°C. Они содержат до 50 г/м³ Р₂О₅ в виде тумана фосфорной кислоты. Для очистки от туманообразной фосфорной кислоты отходящие газы просасывают через электрофильтр (8) хвостовым вентилятором (9), после

чего выбрасывают в атмосферу. После очистки содержание P_2O_5 в газе не превышает 80 мг/м^3 . Общая степень улавливания составляет 99,9%. Кислоту, уловленную в электрофилт্রে через сборник (10), направляют на склад.

Техническая термическая фосфорная кислота содержит не менее 73% H_3PO_4 . Однако по описанной схеме с небольшими изменениями можно получать фосфорную кислоту любой концентрации вплоть до суперфосфорной, содержащей до 72–76% P_2O_5 .

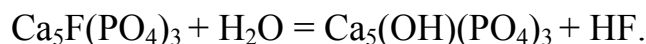
2.5. Производство термических фосфатов

Термическими фосфатами называют фосфорсодержащие удобрения и кормовые добавки, получаемые при высокотемпературной обработке природных фосфатов. К термическим фосфатам относятся обесфторенные фосфаты, получаемые спеканием или сплавлением природных фосфатов с кремнеземом, фосфорной кислотой, известняком в присутствии водяного пара; термофосфаты, получаемые при спекании природных фосфатов со щелочными соединениями – с содой, карбонатами кальция и кремнеземом; плавненные магниевые фосфаты, получаемые сплавлением природных фосфатов с силикатами магния или доломитом.

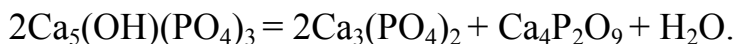
Во всех случаях при термической обработке природных фосфатов происходит разрушение кристаллической решетки кальцийфторапатита с образованием новых соединений, в результате чего фосфор переходит из неусвояемой формы в усвояемую. Однако водорастворимая форма P_2O_5 в таких удобрениях отсутствует, поэтому термофосфаты могут использоваться в качестве удобрений только на кислых почвах.

2.5.1. Производство обесфторенных фосфатов

Обесфторенные фосфаты получают путем термической обработки природных фосфатов водяным паром, сопровождающейся удалением из них фтора в виде смеси HF и SiF_4 . Процесс гидро-термической переработки фторапатита происходит в две стадии. В начале при $1400\text{--}1440^\circ\text{C}$ фтор замещается в кристаллической решетке фторапатита гидроксидом по реакции

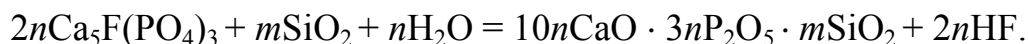
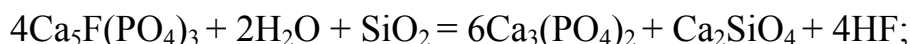


Затем под воздействием высокой температуры происходит разложение гидроксидапатита на три- и тетракальцийфосфат:



В результате разложения образуются лимоннорастворимые тетракальцийфосфат и α -трикальцийфосфат. Трикальцийфосфат существует в двух модификациях – α и β , точка взаимного перехода которых составляет 1180°C. Ниже этой температуры стабильна неусвояемая кристаллическая β -модификация, а выше 1180°C – усвояемая лимонно- и цитратно-растворимая аморфная α -модификация. Поэтому при медленном охлаждении продуктов реакции произойдет переход аморфной α -модификации в кристаллическую β -модификацию, в результате чего фосфор перейдет в неусвояемую форму. Для сохранения аморфной α -модификации необходимо осуществлять быстрое охлаждение спека (закалку). Однако температура и скорость превращения α -модификации в β -модификацию зависит от состава исходного сырья и наличия в нем примесей.

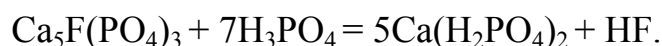
В присутствии кремнезема температура перехода α -формы в β -форму снижается, и скорость этого перехода настолько замедляется, что получаемый продукт не теряет своих ценных свойств даже при медленном охлаждении. В то же время скорость процесса обесфторивания увеличивается, так как кремнезем способствует разрушению кристаллической решетки кальцийфторапатита за счет образования силикатов и силикофосфатов кальция:



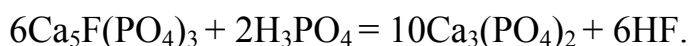
Для проведения этих реакций количество кремнезема, вводимого в состав шихты, составляет около 3% от массы кальцийфторапатита. Кремнезем всегда присутствует в составе природных фосфатов, поэтому в большинстве случаев добавка кремнезема в шихту не требуется. Процесс гидротермического обесфторивания природных фосфатов чаще всего осуществляется в барабанных вращающихся печах. При использовании

топлива, богатого водородом, например природного газа или мазута, специальной подачи водяного пара в печь не требуется, так как он содержится в необходимых количествах в продуктах горения топлива.

Для интенсификации процесса обесфторивания в состав шихты добавляют фосфорную кислоту, которая вступает во взаимодействие с кальцийфторапатитом с образованием дигидрофосфата кальция:



Впоследствии при термической обработке происходит дегидратация дигидрофосфата кальция с образованием мета- и полифосфатов кальция, которые реагируют с фторапатитом при более низких температурах. Конечным продуктом взаимодействия является α -трикальцийфосфат:



Количество добавляемой фосфорной кислоты составляет 70–80 кг P_2O_5 на 1 т продукта.

Технологическая схема производства обесфторенные фосфатов во вращающихся печах представлена на рис. 6.

Наибольшее применение в качестве исходного сырья для производства обесфторенных фосфатов получил Ковдорский апатит, содержащий 36% P_2O_5 , 51–53% CaO и не более 5% MgO . Апатитовый концентрат смешивается с пылью и разбавленной экстракционной фосфорной кислотой в двухвальном смесителе (6) при массовом соотношении $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 1,18\text{--}1,2$ и подвергается гранулированию на тарельчатом грануляторе (7). Увлажненные гранулы с влажностью 10–11% подают во вращающуюся барабанную печь диаметром 3,6 м и длиной 100 м. Обогрев печи осуществляется за счет сжигания природного газа. Температура обесфторивания составляет 1200–1250°C. Отходящие газы охлаждаются в котле-утилизаторе (9) до 160–200°C, очищаются от пыли в циклонах (8) и подаются на абсорбцию HF и SiF_4 . Обесфторенный фосфат охлаждается в рекуператорах до 180°C и поступает в бункер клинкера (14), откуда качающимся питателем (15) непрерывно загружается в шаровую мельницу (16), где измельчается до крупности частиц 0,15 мм. Измельченный продукт проходит холодильный барабан (17) и направляется на склад.

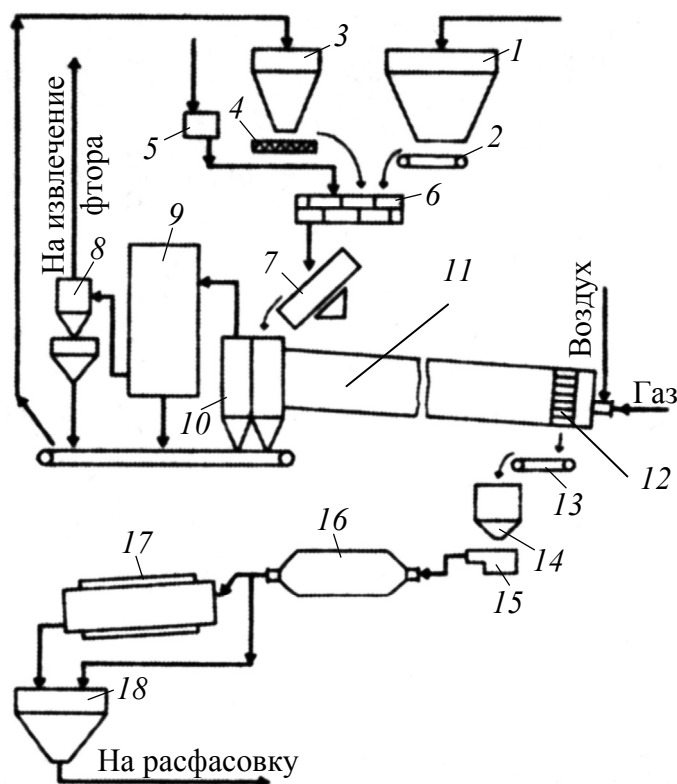


Рис. 6. Схема производства обесфторенных фосфатов во вращающейся печи:
 1 – бункер для апатита; 2 – весовой дозатор; 3 – бункер для пыли; 4 – винтовой питатель; 5 – дозатор фосфорной кислоты; 6 – двухвальный смеситель; 7 – тарельчатый гранулятор; 8 – циклон; 9 – котел-утилизатор; 10 – пыльная камера; 11 – вращающаяся печь; 12 – рекуператор; 13 – конвейер; 14 – бункер для клинкера; 15 – качающийся питатель; 16 – мельница; 17 – холодильный барабан; 18 – бункер склада готовой продукции

Производительность печи составляет 6 т в час. Кормовой обесфторенный фосфат содержит 41–42% P_2O_5 , 34% Ca^{2+} и не более 0,2% F. При использовании в качестве исходного сырья фосфоритов кормовые фосфаты содержат 28–29% P_2O_5 , 30% Ca^{2+} и не более 0,2% F. Фосфориты в отличие от апатитов содержат большое количество примесей, которые образуют легкоплавкие эвтектики, поэтому их обесфторивание проводят методом плавления при 1500–1600°C в энерготехнологических агрегатах – циклонных печах, комбинированных с паровыми котлами.

Жидкое или газообразное топливо и нагретый воздух подают в циклонную печь тангенциально. Фосфоритную руду подают так,

что она попадает на стенки, где плавится и стекает вниз. По выходе из печи плав быстро охлаждается водой. При этом образуются мелкие стекловидные гранулы, которые высушивают и разламывают в шаровой мельнице до крупности 0,15 мм.

Теплоту отходящих газов используют в паровом котле-утилизаторе и в теплообменнике для подогрева воздуха, где они охлаждаются до 200–300°C. Охлажденные газы очищают от пыли в электрофилтрах и направляют в абсорбционную систему для улавливания HF и SiF₄.

Полученный таким образом обесфторенный фосфат содержит 28–30% P₂O₅ и не более 0,1% фтора.

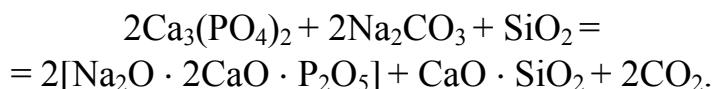
Основной областью применения обесфторенных фосфатов является животноводство, где они используются в качестве кормовых добавок для животных. В соответствии с ГОСТ 23-999–80 содержание фтора в кормовых добавках не должно превышать 0,2%, содержание мышьяка – не более 0,001%, свинца – не более 0,002%. Этим требованиям отвечают обесфторенные фосфаты, полученные из ковдорского апатита и из фосфоритов Кара-Тау.

2.5.2. Получение термических фосфатов

Термические фосфаты получают в результате спекания или сплавления природных фосфатов с различными добавками. Продукты спекания природных фосфатов с щелочными добавками называются термофосфатами, а продукты сплавления – плавленными фосфатами.

При термической обработке природных фосфатов в присутствии указанных добавок происходит разрушение кристаллической решетки кальцийфторапатита с образованием α-Ca₃(PO₄)₂ и других соединений, в которых фосфор находится в усвояемой форме по аналогии с производством обесфторенных фосфатов. Однако в минеральных удобрениях содержание фтора не регламентируется, поэтому температуры спекания и сплавления при производстве термических фосфатов, как правило, ниже, чем при производстве обесфторенных фосфатов.

В качестве щелочной добавки при производстве термофосфатов наибольшее применение получила сода. При спекании природных фосфатов с содой образуются смешанные натрийкальций-фосфаты переменного состава и ортосиликат кальция:



Фосфаты и силикат кальция образуют силикофосфаты типа $5\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$ или $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{SiO}_2$. Все эти соединения растворимы в лимонной кислоте и цитрате аммония, поэтому фосфор находится в них в усвояемой форме.

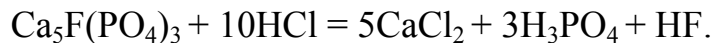
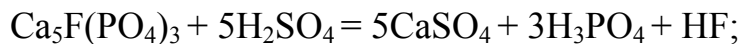
Производство термофосфатов заключается в спекании смеси природных фосфатов с содой во вращающихся печах при температуре 1100–1200°C с последующим охлаждением, дроблением и размолотом полученного клинкера до частиц с размером 0,15 мм.

При производстве плавеных фосфатов в качестве добавок используют силикаты магния, доломит и другие магниевые минералы, что позволяет снизить температуру плавления шихты до 1250–1350°C. Полученные расплавы по аналогии с производством обесфторенных фосфатов в циклонных печах охлаждают водой с получением стекловидных гранул, которые сушат и размалывают до 0,15 мм.

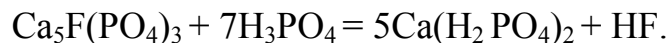
Таким образом, производство термических фосфатов является безотходным и отличается простотой технологических процессов и позволяет получать удобрения без затрат кислот, необходимых при других способах получения фосфорных удобрений. В качестве исходного сырья можно использовать любые низкокачественные фосфаты без обогащения. Получаемые продукты являются хорошими удобрениями в особенности на кислых почвах. Они содержат от 20 до 42% P_2O_5 , негигроскопичны, не слеживаются. Их применение дает дополнительный эффект, аналогичный известкованию почвы. Однако эти удобрения могут использоваться только на кислых почвах, а их производство является весьма энергоемким, так как процессы спекания и сплавления происходят при температуре выше 1000°C. По этим причинам производства термических фосфатов в Республике Беларусь и других странах СНГ отсутствуют. В то же время производство обесфторенных фосфатов организовано в России, Украине и Казахстане.

3. КИСЛОТНЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Основными недостатками термических методов переработки природных фосфатов является высокая энергоемкость процессов и невозможность получения водорастворимых удобрений. Такие удобрения могут быть получены только на основе фосфорной кислоты, однако из-за высокой стоимости термическая фосфорная кислота для производства удобрений не применяется. Этим недостатком лишены кислотные методы переработки природных фосфатов, которые основаны на том, что из всех минеральных кислот фосфорная кислота является наиболее слабой, поэтому она легко вытесняется из ее солей любыми минеральными кислотами при обычной температуре по реакциям:



Кроме того, природные фосфаты легко разлагаются и фосфорной кислотой с образованием дигидрофосфата кальция, в котором фосфор находится в водорастворимой форме:



В промышленных условиях для разложения природных фосфатов наибольшее применение получили серная, азотная и фосфорная кислоты. При разложении природных фосфатов серной кислотой образуется нерастворимый в воде сульфат кальция, который может быть легко выделен из суспензии методом фильтрации. После отделения и промывки сульфата кальция образуется фосфорная кислота, которая в отличие от термической получила название экстракционной фосфорной кислоты. Однако при кислотном разложении природных фосфатов наряду с кальцийфтор-апатитом разлагаются и большинство примесей, входящих в состав руды, которые переходят в жидкую фазу. Поэтому в отличие от термической экстракционная фосфорная кислота содержит большее количество примесей, в связи с чем она может использоваться только для производства удобрений. В зависимости

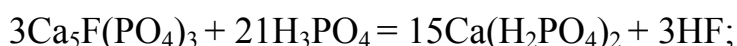
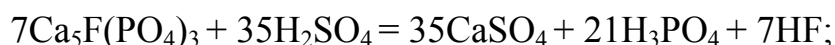
от количества серной кислоты при разложении природных фосфатов могут быть получены фосфорные удобрения (простой суперфосфат) или экстракционная фосфорная кислота. В первом случае количество вводимой серной кислоты составляет 70–80% от стехиометрического, при этом сульфат кальция не выделяется из реакционной смеси, он входит в состав удобрения. Образующаяся фосфорная кислота взаимодействует с неразложившимся апатитом с получением дигидрофосфата кальция. Во втором случае количество серной кислоты составляет 100% из расчета полного связывания кальция в сульфат кальция, а образовавшийся сульфат кальция выделяют из суспензии методом фильтрации.

При разложении природных фосфатов фосфорной кислотой образуется фосфорное удобрение (двойной суперфосфат), основным компонентом которого является дигидрофосфат кальция. Это удобрение не содержит балластных примесей, поэтому содержание P_2O_5 в двойном суперфосфате в 2–3 раза больше, чем в простом.

При азотнокислотном разложении природных фосфатов образуются фосфорная кислота и нитрат кальция, который полностью растворяется в воде, поэтому выделить фосфорную кислоту из азотнокислотной вытяжки невозможно, в связи с чем азотнокислотное разложение природных фосфатов используется только для производства комплексных удобрений.

3.1. Производство простого суперфосфата

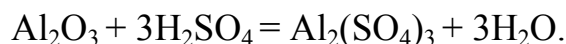
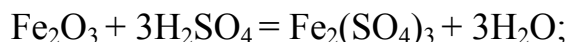
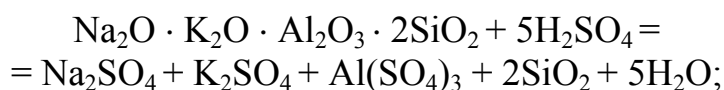
Простым суперфосфатом называют фосфорное удобрение, которое получают путем разложения природных фосфатов серной кислотой. При этом количество серной кислоты составляет 70–80% от стехиометрического, рассчитанного на полное связывание кальция в виде $CaSO_4$. При смешении природных фосфатов с серной кислотой образуется фосфорная кислота, которая вступает во взаимодействие с непрореагировавшим кальцийфторапатитом с образованием дигидрофосфата кальция по реакциям:



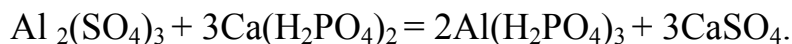
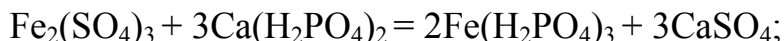
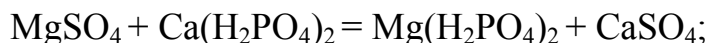
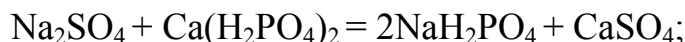
Упрощенное суммарное уравнение реакции получения простого суперфосфата можно представить в следующем виде:



Судя по этим реакциям на первой стадии реагирует 70% кальцийфторапатита, а на второй – оставшиеся 30%. Таким образом, простой суперфосфат представляет собой смесь сульфата и дигидрофосфата кальция. Наряду с кальцийфторапатитом происходит разложение и других минералов, содержащихся в фосфатном сырье в качестве примесей – нефелина, кальцита, доломита, соединений железа и алюминия по реакциям:



Сульфаты натрия, калия, магния, железа и алюминия растворимы в воде, поэтому они вступают в обменные реакции с дигидрофосфатом кальция:



Дигидрофосфаты железа и алюминия растворимы в воде, но существуют только в кислой среде. По мере расходования фосфорной кислоты они превращаются в средние фосфаты:

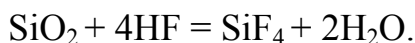


Средние фосфаты железа и алюминия в воде нерастворимы, поэтому часть фосфора переходит из водорастворимой формы в нерастворимую. Этот процесс называется ретроградацией усвояемых форм фосфора. По этим причинам содержание оксидов железа и алюминия в фосфатном сырье лимитируется. Для того

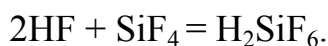
чтобы предотвратить ретроградацию, суммарное содержание Fe_2O_3 и Al_2O_3 в сырье не должно превышать 12% от содержания P_2O_5 .

Дигидрофосфат магния хорошо растворим в воде, поэтому он полностью переходит в жидкую фазу, увеличивая степень нейтрализации фосфорной кислоты. Кроме того, дигидрофосфат магния сильно гигроскопичен, поэтому в присутствии фосфатов магния качество удобрений снижается, вследствие чего содержание оксида магния в фосфатном сырье также лимитируется и не должно превышать 8% от содержания P_2O_5 .

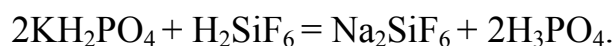
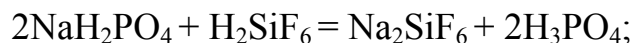
Фтористый водород, выделяющийся при разложении фосфатов вступает в реакцию с кремнеземом, содержащимся в фосфатном сырье с образованием SiF_4 .



Часть тетрафторида кремния выделяется в газовую фазу, а вторая часть реагирует с HF в жидкой фазе с образованием гексафторкремниевой кислоты:

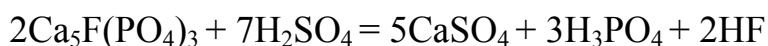


В свою очередь гексафторкремниевая кислота реагирует с солями натрия, калия с образованием нерастворимых кремнефторидов:



Таким образом суперфосфат представляет собой сложную смесь соединений, состоящих из твердой и жидкой фазы. В состав твердой фазы входят CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, кремнегель $\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$ и неразложившиеся минералы. Доля твердой фазы составляет 65–72%, в том числе 50–55% CaSO_4 . Жидкая фаза состоит из водного раствора фосфорной кислоты, насыщенного дигидрофосфатом кальция. В качестве примесей в жидкой фазе присутствуют ионы Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , SiF_6^{2-} , SO_4^{2-} и др.

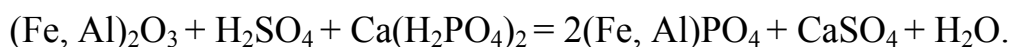
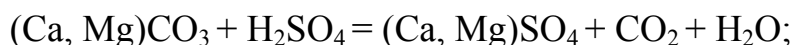
Норму расхода серной кислоты рассчитывают исходя из состава фосфатного сырья по стехиометрическим уравнениям реакции. При переработке апатитового концентрата в соответствии с суммарным уравнением реакции



на 3 моля P_2O_5 в апатитовом концентрате расходуется 7 молей серной кислоты, на 1 массовую часть P_2O_5 расходуется 1,61 массовой

части серной кислоты. Следовательно, при содержании P_2O_5 в апатитовом концентрате 39,4% P_2O_5 расход серной кислоты на 100 кг апатита составит $39,4 \cdot 1,61 = 63,4$ кг. Для ускорения процесса разложения практическую норму расхода серной кислоты увеличивают до 68–72 кг на 100 кг апатита.

При переработке фосфоритов учитывают расход серной кислоты на разложение примесей: на 1 моль CO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 расход серной кислоты составляет 1 моль каждого компонента исходя из реакции:



Таким образом, расход серной кислоты в массовых долях на одну массовую часть P_2O_5 составляет 1,61; на одну массовую часть CO_2 , Fe_2O_3 и Al_2O_3 соответственно 2,23; 0,61 и 0,96 массовых частей.

Суммарный расход серной кислоты на 100 кг фосфорита можно рассчитать по уравнениям:

$$M_{H_2SO_4} = C_{P_2O_5} \cdot 1,61 + C_{CO_2} \cdot 2,23 + C_{Fe_2O_3} \cdot 0,61 + C_{Al_2O_3} \cdot 0,96.$$

В большинстве случаев для ускорения процесса разложения берут избыток серной кислоты 5–10% от стехиометрического количества.

Скорость процесса разложения природных фосфатов зависит от концентрации серной кислоты, температуры и поверхности контакта реагирующих компонентов. Эта зависимость в общем виде выражается уравнением, характерным для гетерогенных процессов, протекающих в системе жидкость – твердое тело:

$$V = K \cdot F \cdot \Delta c,$$

где V – количество разложившегося сырья в единицу времени; K – коэффициент скорости реакции; F – поверхность контакта фаз; Δc – движущая сила процесса, представляющая собой разность концентраций ионов водорода в жидкой фазе и у поверхности раздела фаз.

Таким образом, для увеличения скорости разложения необходимо увеличивать концентрацию серной кислоты, температуру и поверхность контакта фаз. Зависимость скорости разложения природных фосфатов от концентрации серной кислоты представлена на рис. 7.

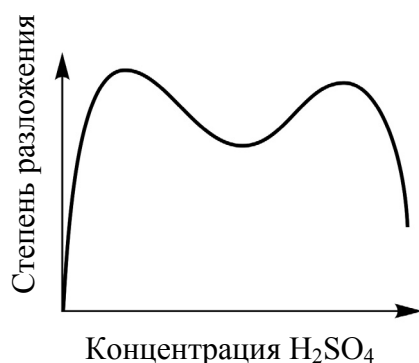


Рис. 7. Зависимость скорости разложения природных фосфатов от концентрации серной кислоты

На кривой зависимости скорости разложения фосфатов от концентрации серной кислоты имеются два максимума и один минимум. Такой характер зависимости объясняется особенностями протекания этой реакции, связанными с тем, что при разложении фосфатов из одной твердой фазы образуется вторая твердая фаза (сульфат кальция), которая отлагается на поверхности зерен неразложившегося фосфата и создает пленку продуктов реакции, препятствующую диффузии ионов водорода из объема жидкой фазы к поверхности зерен неразложившегося фосфата. Таким образом, процесс разложения протекает в диффузионной области, а лимитирующей стадией процесса становится скорость диффузии ионов водорода через пленку продуктов реакции. Диффузионное сопротивление пленки продуктов реакции будет зависеть от размера кристаллов сульфата кальция — чем мельче размеры кристаллов, тем больше сопротивление и меньше скорость разложения. Размер кристаллов сульфата кальция зависит от степени пересыщения жидкой фазы, а степень пересыщения зависит от растворимости сульфата кальция в серной кислоте — чем меньше растворимость, тем больше степень пересыщения и тем мельче размеры кристаллов сульфата кальция.

Исходя из этого характер зависимости скорости разложения природных фосфатов от концентрации серной кислоты можно объяснить следующим образом. С увеличением концентрации разбавленной серной кислоты и с уменьшением концентрации крепких растворов активность серной кислоты возрастает, что приводит к увеличению скорости разложения. Однако, начиная с некоторых концентраций кислоты (малых и больших), увеличивается

степень пересыщения жидкой фазы сульфатом кальция, что приводит к уменьшению размеров кристаллов и увеличению диффузионного сопротивления продуктов реакции. Поэтому скорость реакции уменьшается, достигает минимума, после чего начинает снова расти. Поэтому общая зависимость скорости разложения от концентрации серной кислоты изображается кривой, имеющей два максимума и один минимум. Положение максимумов зависит от вида фосфатного сырья, времени и температуры разложения. В практических условиях процесс разложения необходимо вести при концентрациях серной кислоты, соответствующей первому или второму максимуму. Однако в области первого максимума концентрация серной кислоты мала и с ней вводится большое количество воды, и вместо твердого продукта образуется несхватывающаяся суспензия. В области второго максимума концентрация серной кислоты составляет 62–65%, поэтому в результате разложения за счет кристаллизации сульфата и фосфата кальция образуется сухой рассыпчатый продукт. Именно эта концентрация и является оптимальной при получении простого суперфосфата. Однако при непрерывном питании смесителя фосфатом и серной кислотой и непрерывном удалении смеси в смесителе находится постоянный объем пульпы, содержащей в жидкой фазе раствор фосфорной кислоты, которая разбавляет вводимую серную кислоту. Это позволяет увеличить концентрацию исходной серной кислоты до 68–69,5% без уменьшения скорости разложения.

Для уменьшения степени пересыщения жидкой фазы сульфатом кальция в смесителе осуществляется интенсивное перемешивание суспензии, для чего используются трех-, четырехкамерные смесители с переточными устройствами. Время пребывания суспензии в смесителе в зависимости от вида используемого сырья изменяется в пределах от 2 до 7 мин. Для апатитового концентрата – 5–7 мин, для фосфоритов – 2–3 мин. Это связано с тем, что образующийся сульфат кальция быстро кристаллизуется, что приводит к увеличению содержания твердой фазы и загустеванию суспензии. Поэтому дальнейшее разложение фосфатов серной и фосфорной кислотами происходит без перемешивания массы в суперфосфатной камере.

Вторым фактором интенсификации процесса разложения является повышение температуры, приводящее к увеличению коэффициента скорости реакции по уравнению Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где K_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации, кДж/моль; T – температура.

Для процессов, протекающих в кинетической области, повышение температуры на 10°C приводит к увеличению скорости реакции в 2–4 раза. В диффузионной области температурный коэффициент увеличения скорости реакции значительно меньше, чем в кинетической, однако и в этом случае повышение температуры приводит к увеличению скорости процессов. Оптимальная температура процесса разложения фосфатов серной кислотой в смесителе составляет $110\text{--}115^\circ\text{C}$, в суперфосфатной камере – $115\text{--}120^\circ\text{C}$. Эта температура достигается за счет теплового эффекта реакций и за счет предварительного подогрева серной кислоты до $50\text{--}70^\circ\text{C}$. Повышение температуры выше оптимальной приводит к быстрому пресыщению жидкой фазы сульфатом кальция, к уменьшению размеров кристаллов CaSO_4 и к увеличению диффузионного сопротивления продуктов реакции.

Для увеличения поверхности соприкосновения реагирующих компонентов природные фосфаты подвергаются тонкому измельчению, однако с увеличением тонкости помола резко возрастают энергетические затраты и снижается производительность размольного оборудования.

Поэтому для получения простого суперфосфата в качестве исходного сырья используются флотационные концентраты, крупность частиц которых характеризуется остатком на сите с диаметром отверстий $0,16$ мм. Величина этого остатка для апатитового концентрата не должна превышать $11,5\%$, для фосфоритов – 14% . Именно до такой крупности измельчают природные фосфаты перед флотационным обогащением для полного раскрытия руды, поэтому на химических предприятиях дополнительное измельчение фосфатов не производится.

В описанных условиях первая стадия разложения фосфатов – его взаимодействие с серной кислотой – протекает быстро и завершается в течение $30\text{--}45$ мин. При стехиометрической норме расхода серной кислоты расчетный коэффициент разложения фосфата в момент окончания первой стадии составляет 70% . При любой другой норме серной кислоты этот показатель рассчитывается по формуле

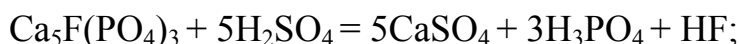
$$K = 70 \cdot n / n_0,$$

где n – фактическая норма расхода H_2SO_4 , в массовых частях на 100 мас. ч. фосфата; n_0 – стехиометрическая норма.

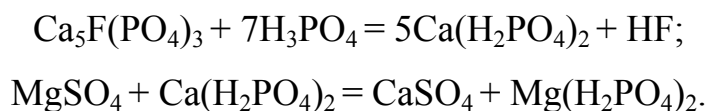
После полного израсходования серной кислоты начинается вторая стадия процесса – взаимодействие неразложившегося фосфата с фосфорной кислотой с получением дигидрофосфата кальция. При этом дигидрофосфат кальция переходит в жидкую фазу, по мере насыщения которой начинается кристаллизация дигидрофосфата кальция на зернах неразложившегося фосфата. Вследствие протекания этих процессов активность фосфорной кислоты непрерывно снижается, а толщина пленки продуктов реакции возрастает. Поэтому скорость разложения фосфатов с течением времени резко уменьшается и для завершения процесса разложения требуется очень длительное время – две-три недели. Такое время может быть достигнуто только при хранении суперфосфатной массы на складе. При этом склад выполняет функцию химического цеха.

С целью интенсификации процесса дозревания суперфосфата на складе температуру суперфосфатной массы необходимо снизить до 40–50°C. При понижении температуры происходит кристаллизация дигидрофосфата кальция $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ из жидкой фазы, в результате чего концентрация фосфорной кислоты растет, что и приводит к увеличению скорости разложения. Охлаждение суперфосфата на складе осуществляют распылением камерного продукта с помощью дисковых или барабанных разбрасывателей и периодическим перелопачиванием суперфосфатных куч с помощью грейферных кранов или экскаваторов.

Однако понижение температуры оказывает положительное влияние на скорость дозревания суперфосфата только при переработке фосфоритов, не содержащих в своем составе соединений магния. При использовании магнийсодержащих фосфоритов понижение температуры приводит к уменьшению скорости дозревания. Это объясняется тем, что в присутствии соединений магния разложение фосфоритов протекает в три стадии. На первой стадии идут реакции:

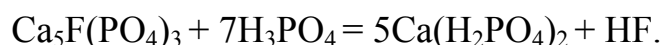


Во второй стадии образовавшаяся фосфорная кислота вступает во взаимодействие с непрореагировавшим фосфатом с получением дигидрофосфата кальция, который сразу же вступает в обменную реакцию с сульфатом магния:

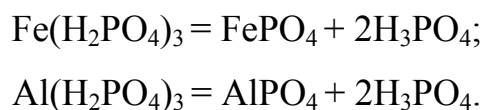


Вторая стадия завершается после полного превращения сульфата магния в дигидрофосфат. Растворимость дигидрофосфата магния в воде намного выше, чем дигидрофосфата кальция. Поэтому дигидрофосфат магния не кристаллизуется даже при охлаждении, а полностью остается в жидкой фазе. При этом степень нейтрализации фосфорной кислоты увеличивается и активность жидкой фазы уменьшается.

В третьей фазе происходит разложение оставшегося фосфатного сырья раствором фосфорной кислоты, содержащим дигидрофосфат магния:



Степень нейтрализации фосфорной кислоты зависит от содержания MgO в исходном сырье и может достигнуть 50%. Поэтому в присутствии соединений магния скорость дозревания суперфосфата на складе резко падает, а понижение температуры приводит к замедлению скорости дозревания. Оптимальная температура дозревания суперфосфата на складе в присутствии соединений магния составляет 65–70°C, а время дозревания увеличивается. По этим причинам содержание MgO в фосфатном сырье лимитируется и не должно превышать 6–8% от содержания P₂O₅. В присутствии соединений железа и алюминия в исходном сырье на стадии складского дозревания суперфосфата по мере уменьшения концентрации фосфорной кислоты происходит ретроградация водорастворимых форм P₂O₅ за счет протекания реакций:



Для предотвращения ретроградации содержание оксидов полупроводников металлов в исходном сырье не должно превышать 10–12% от содержания P₂O₅.

Скорость дозревания суперфосфата на складе зависит от нормы расхода серной кислоты – с увеличением нормы расхода H_2SO_4 скорость дозревания существенно возрастает, что подтверждается данными, представленными на рис. 8.

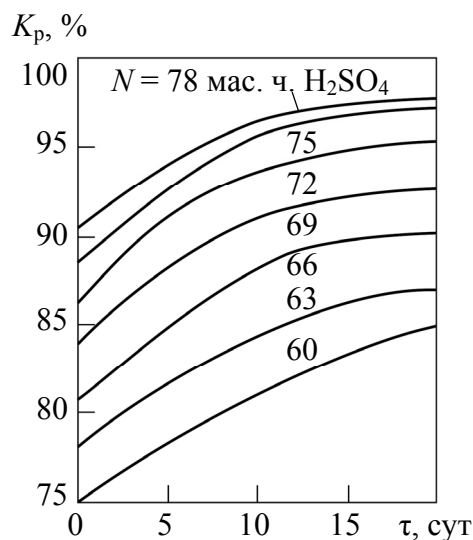
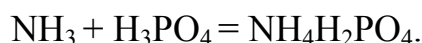
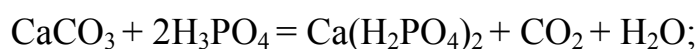


Рис. 8. Зависимость дозревания суперфосфата из апатита от времени и расхода серной кислоты

Это объясняется изменением состава жидкой фазы суперфосфата за счет уменьшения степени нейтрализации фосфорной кислоты. Однако при высоких нормах расхода серной кислоты суперфосфат после складского дозревания содержит большое количество свободной фосфорной кислоты и не затвердевает. Поэтому оптимальная норма расхода серной кислоты при переработке апатитового концентрата составляет 69–70 мас. ч. на 100 мас. ч. концентрата. При оптимальных условиях производства суперфосфата из апатитового концентрата (норма расхода H_2SO_4 – 69–70 мас. ч. на 100 мас. ч. концентрата, концентрация H_2SO_4 – 68%, время смешивания реагентов – 6 мин, время вызревания в камере – 1 ч), коэффициент разложения сырья в камерном суперфосфате составляет 83–85%, а после складского дозревания в течение 20 сут при температуре 40–50°C коэффициент разложения возрастает до 92–93%. При этом среднесуточный прирост усвояемой P_2O_5 в первые 5 сут составляет 0,3%, в следующие 5 сут – 0,2%, а в последующие 10 сут – 0,045%. Общий прирост усвояемости P_2O_5 за 20 сут составляет около 2%.

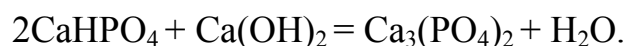
Вызревший суперфосфат содержит до 5,5% свободной P_2O_5 в виде непрореагировавший фосфорной кислоты. Такой продукт обладает высокой гигроскопичностью, слеживаемостью. Фосфорная кислота уменьшает всхожесть семян и вызывает коррозию оборудования. Поэтому после складского дозревания суперфосфат обрабатывают нейтрализующими добавками, в качестве которых используют фосфоритную или костяную муку, мел, известняк, известь или аммиак. При этом свободная фосфорная кислота вступает во взаимодействие с нейтрализующими добавками по реакции:



В результате нейтрализации улучшаются физические свойства суперфосфата, однако при значительном снижении кислотности возможно уменьшение содержания водорастворимого P_2O_5 за счет образования $CaHPO_4$:



При избытке нейтрализующих добавок происходит превращение P_2O_5 в неусвояемую форму:



По этим причинам процесс нейтрализации проводят так, чтобы содержание свободного P_2O_5 в готовом продукте составляло 2–2,5%. Во избежание местной ретроградации необходимо очень тщательное перемешивание суперфосфата с нейтрализующими добавками.

После складского дозревания и нейтрализации суперфосфата образуется порошкообразный продукт с влажностью 11–12%. Такой продукт обладает неудовлетворительными физико-механическими свойствами. При транспортировке, хранении и внесении в почву он слипается, а в зимний период смерзается, что затрудняет его использование. Поэтому перед отправкой потребителям суперфосфат подвергают гранулированию и сушке. Основным промышленным методом гранулирования суперфосфата является процесс окатывания в барабанных вращающихся грануляторах. Гранулятор представляет собой полый вращающийся барабан диаметром 1,2–1,4 м, длиной 7,5 м, установленный под наклоном 3° . Скорость вращения барабана составляет 7,5 об/мин.

В верхний конец барабана непрерывно загружается нейтрализованный суперфосфат. Для нормального ведения процесса гранулирования суперфосфат дополнительно увлажняют до 16–18% путем тонкого распыления воды в объеме барабана через форсунки.

При такой влажности суперфосфат приобретает пластические свойства. При вращении барабана влажные частицы суперфосфата соударяются друг с другом и в результате механического воздействия жидкая фаза из частиц суперфосфата вытесняется наружу.

При этом мельчайшие частицы суперфосфата склеиваются друг с другом с образованием сферических гранул. В результате окатывания происходит постепенное укрупнение гранул до частиц с диаметром 1–4 мм. Оптимальный режим гранулирования: влажность шихты – 14–18%, коэффициент заполнения барабана – 25%, время пребывания шихты в грануляторе – 10–12 мин. При соблюдении этих условий выход товарной фракции гранул с размером частиц 1–4 мм составляет 80–84%. Однако сформировавшиеся гранулы на выходе из барабана имеют низкую механическую прочность. Поэтому для повышения механической прочности гранулы подвергаются сушке. При сушке по мере удаления влаги происходит кристаллизация солей из насыщенных растворов, частицы суперфосфата срашиваются друг с другом и прочность гранул возрастает. Оптимальная влажность высушенных гранул должна составлять не более 5%. Сушка суперфосфата осуществляется в барабанных вращающихся сушилках методом прямотока – горячие дымовые газы с температурой 600–650°C контактируют с холодными влажными гранулами на входе в сушильный барабан. При этом за счет мгновенного испарения воды температура дымовых газов быстро снижается, благодаря чему исключается перегрев гранул выше 105°C, так как при более высокой температуре наблюдается дегидратация дигидрофосфата кальция и переход фосфора в водонерастворимую форму. Температура дымовых газов на выходе из сушилки составляет 100–120°C, температура продукта – 90–105°C. Остаточное содержание влаги в продукте не более 5%. Гранулированный суперфосфат после сушки имеет полидисперсный состав – в нем присутствуют гранулы с размером частиц менее 1 мм и более 4 мм. Поэтому для выделения товарной фракции гранул с размером частиц от 1 до 4 мм гранулированный суперфосфат подвергается классификации на двухситном грохоте –

верхнее сито имеет диаметр отверстий 4 мм, нижнее – 1 мм. При этом суперфосфат разделяется на 3 фракции – с верхнего сита отбирается фракция с размером частиц более 4 мм. Эта фракция подвергается дроблению на валковой дробилке и возвращается на классификацию. С нижнего сита отбирается товарная фракция с размером частиц 1–4 мм, которая после охлаждения отправляется на склад. Частицы с размером менее 1 мм проваливаются через нижнее сито и возвращаются на грануляцию в виде ретура. При соблюдении норм технологического режима процесса гранулирования выход товарной фракции составляет 80–85%, а количество возвратного ретура не превышает 20%.

Технологическая схема производства простого суперфосфата. В промышленных условиях производство простого суперфосфата состоит из следующих стадий: смешение фосфатного сырья с серной кислотой, созревание суперфосфата в камере, дозревание суперфосфата на складе, нейтрализация суперфосфата, гранулирование суперфосфата, сушка гранул, классификация гранулированного суперфосфата на двухситном грохоте, охлаждение товарной фракции и отправка на склад, очистка отходящих газов от пыли и соединений фтора.

Технологическая схема производства порошкообразного суперфосфата представлена на рис. 9.

Апатитовый концентрат или фосфоритную муку из склада с помощью транспортера (1) подают в расходный бункер (2), откуда системой транспортеров направляют в бункер весового дозатора (7). Схема весового дозатора представлена на рис. 10.

Весовой дозатор представляет собой ленточный транспортер (1), натянутый на барабаны (2). Рабочая часть транспортера опирается на весовой ролик (3), который связан системой рычагов с весовым коромыслом (5). Вес ленты с находящимся на ней фосфатом уравнивается грузом (6). С помощью регулирующей заслонки (4) устанавливают расход фосфата, поступающего на ленту дозатора из бункера так, чтобы коромысло весов с грузом слабо колебалось около среднего положения. При отклонении от этого положения производят регулировку питания заслонкой.

Серная кислота (рис. 9) из резервуара (13), насосом (14) закачивается в напорный бак (15), разбавляется водой до концентрации 68–69% и через концентратомер (19) и щелевой расходомер (20) направляется в смеситель (10).

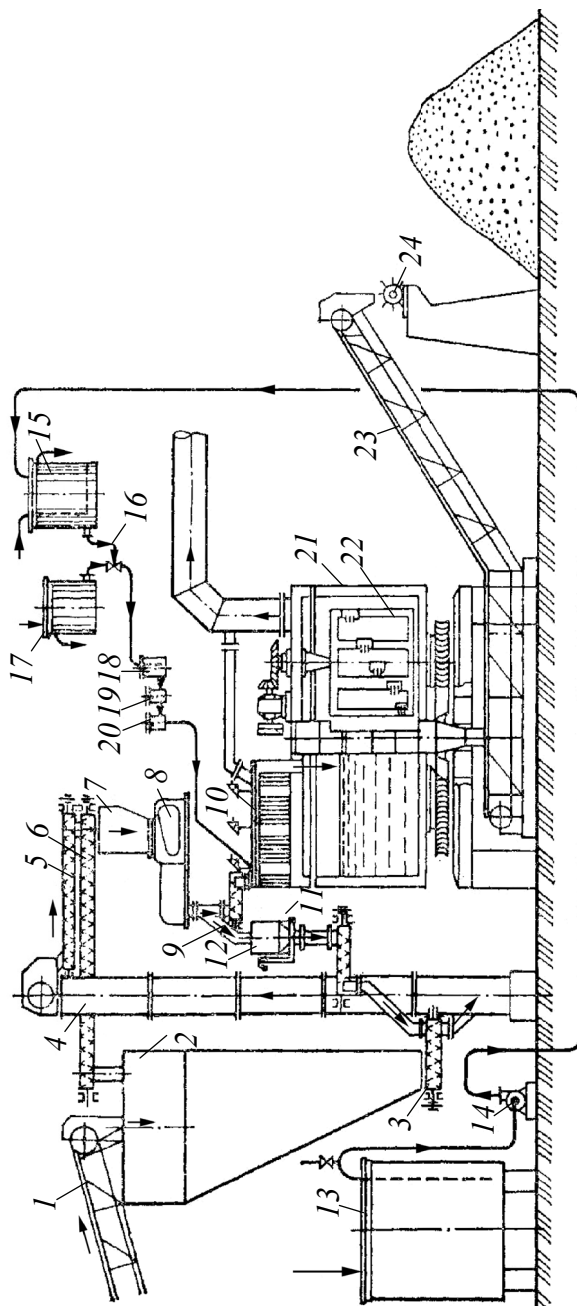


Рис. 9. Схема производства суперфосфата:

1 – транспортер для апатитового концентрата; 2 – бункер; 3 – шнековый питатель; 4 – ковшовый элеватор; 5 и 9 – шнеки; 6 – обратный шнек для избытка апатитового концентрата; 7 – бункер весового дозатора; 8 – весовой дозатор; 10 – смеситель; 11 – контрольные весы для проверки весового дозатора; 12 – бункер контрольных весов; 13 – резервуар для серной кислоты; 14 – центробежный кислотный насос; 15 – напорный бак для кислоты; 16 – бак для воды; 17 – напорный бак для воды; 18 – газоотделитель для оксидов азота, выделяющихся при разбавлении башенной серной кислоты; 19 – концентратомер для кислоты; 20 – щелевой расходомер кислоты; 21 – суперфосфатная камера; 22 – фрезер; 23 – транспортер камерного суперфосфата; 24 – разбрасыватель суперфосфата на складе

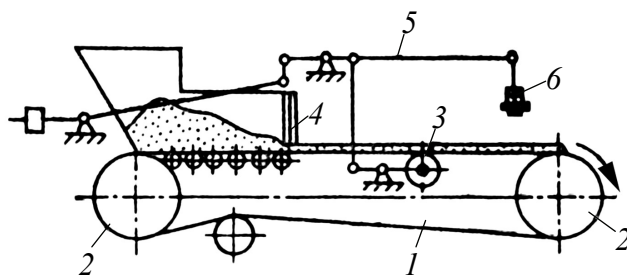


Рис. 10. Схема весового дозатора:
 1 – ленточный транспортер; 2 – барабан;
 3 – весовой ролик; 4 – регулирующая заслонка;
 5 – коромысло весов; 6 – груз

На суперфосфатных заводах смешение фосфатов с серной кислотой осуществляется в вертикальных трех- или четырехкамерных смесителях непрерывного действия (рис. 11).

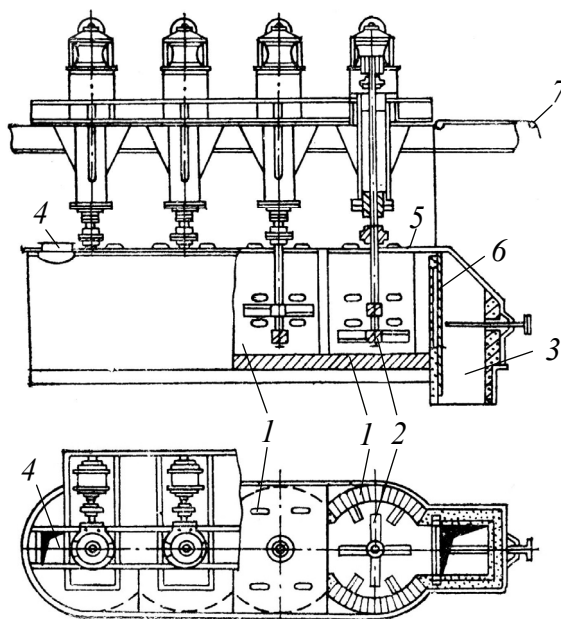


Рис. 11. Четырехкамерный смеситель:
 1 – сообщающиеся камеры; 2 – мешалки;
 3 – переливная коробка; 4 – входное отверстие;
 5 – съемная крышка; 6 – чугунный шибер;
 7 – трос ручной лебедки для подъема
 и опускания шибера

Объем суспензии в смесителе регулируют с помощью шибера (6) так, чтобы обеспечить время пребывания суспензии в смесителе 5–7 мин для апатитового концентрата или 2–3 мин для фосфорита.

При увеличении времени пребывания может произойти загустевание суспензии за счет кристаллизации сульфата кальция. Из смесителя суспензия непрерывно перетекает в суперфосфатную камеру, устройство которой представлено на рис. 12.

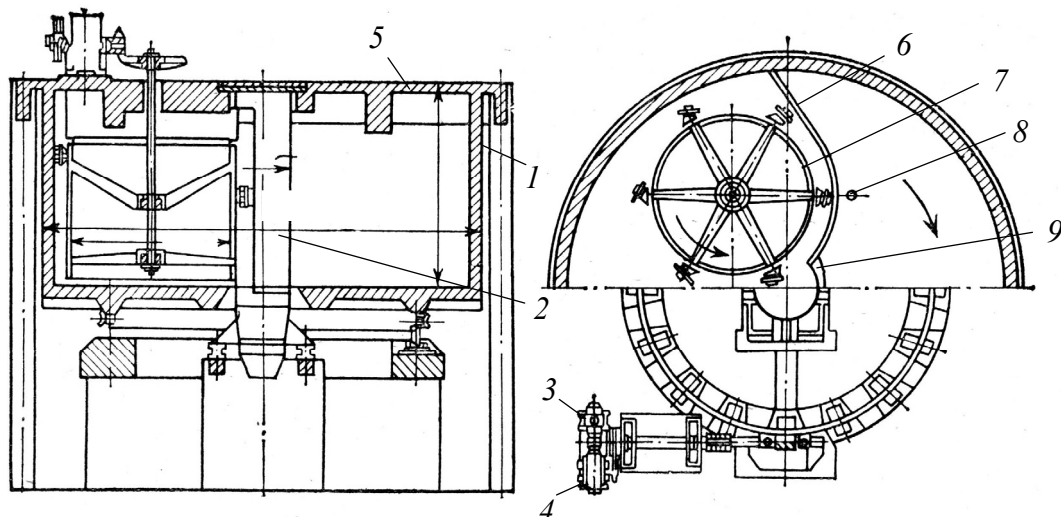


Рис. 12. Непрерывно действующая суперфосфатная камера:
 1 – цилиндрический корпус камеры; 2 – центральная труба;
 3 – электромотор; 4 – редуктор; 5 – крышка камеры;
 6 – перегородки; 7 – фрезер; 8 – место подачи суспензии;
 9 – эксцентрик

Суперфосфатная камера представляет собой вертикальный железобетонный цилиндр, имеющий стальной кожух и футеровку из диабазовой плитки. Диаметр камеры составляет 7,1 м, высота 2,9 м. Камера опирается на 16 роликовых опор, на которых она вращается вокруг неподвижной чугунной трубы (2), проходящей через сальниковые уплотнения в днище камере. Вращение осуществляется с помощью электромотора (3) через редуктор (4). Скорость вращения камеры составляет 1 оборот за 1,5–2 ч. Направление вращения показано стрелкой. Железобетонная крышка камеры (5) неподвижна. К крышке камеры подвешена неподвижная чугунная перегородка (6), примыкающая к центральной трубе и отделяющая зону загрузки суспензии от зоны выгрузки суперфосфата. Около этой перегородки со стороны выгрузки находится фрезер (7), представляющий собой вращающуюся на вертикальном валу стальную конструкцию («карусель»), на которой укреплены крылья с ножами

из хромистого чугуна. Фрезер подвешен к крышке камеры и вращается в направлении, противоположном вращению камеры, со скоростью 8–10 об/мин.

Суспензия из смесителя поступает в камеру по трубе, вставленной в отверстие (8) крышки. По мере вращения камеры суперфосфатная масса схватывается и затвердевает за счет кристаллизации CaSO_4 и $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и подходит к фрезерам готовой для выгрузки. Коэффициент разложения в камерном суперфосфате составляет 83–85%.

За один оборот фрезер срезает слой суперфосфата толщиной 5–25 мм. Срезанный ножами фрезера суперфосфат попадает в центральную трубу через имеющуюся в ней широкую щель и падает на ленточный транспортер, который транспортирует его на склад. Производительность стандартной камеры диаметром 7,1 м и высотой 2,9 м при частоте вращения один оборот за 80–90 мин составляет 40–50 т в час.

При подаче на склад суперфосфат охлаждают, разбрасывая его. Для этой цели применяют быстро вращающийся горизонтальный барабан с продольными лопастями. Падая на наружную поверхность барабана, суперфосфат отбрасывается лопастями и разбивается на мелкие частицы, которые оседают в кучу и охлаждаются окружающим воздухом до 30–60°C. Суперфосфат хранится на складе в нескольких кучах. Внутри куч происходит доразложение непрореагировавшего фосфата, в результате чего температура внутри куч повышается. Для охлаждения суперфосфата он пересыпается из одной кучи в другую с помощью грейферных кранов или элеваторов. Срок вылеживания суперфосфата на складе составляет 2–3 недели. За это время коэффициент разложения фосфатного сырья возрастает до 92–94%. Содержание свободной P_2O_5 в складском суперфосфате составляет 5,0–5,5%, влажность продукта – 11–12%. Такой суперфосфат обладает плохими физическими свойствами – он слеживается, замазывает весовые устройства, зависает в бункерах, уменьшает всхожесть семян и вызывает коррозию оборудования. С целью улучшения физических свойств суперфосфата он подвергается нейтрализации, гранулированию и сушке. Технологическая схема получения гранулированного суперфосфата представлена на рис. 13.

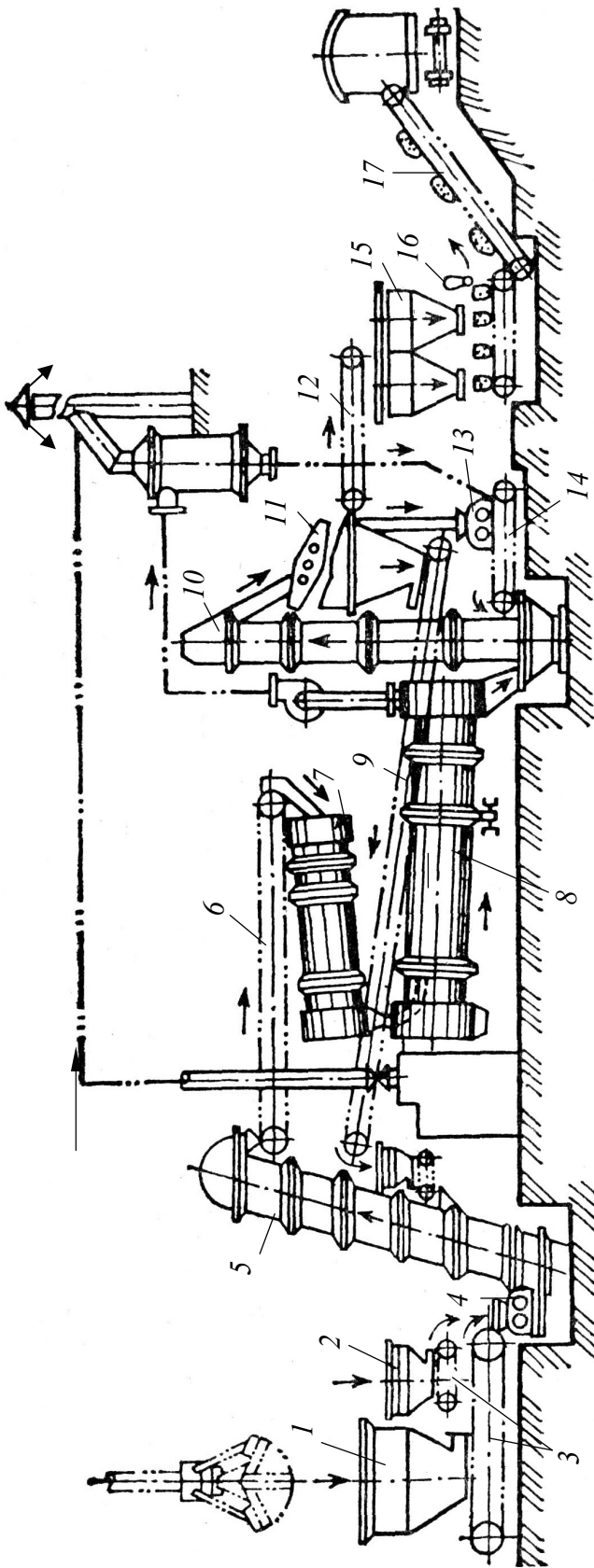


Рис. 13. Схема получения гранулированного суперфосфата:

- 1 – бункер для суперфосфата; 2 – бункер для нейтрализующей добавки;
 3 – ленточные питатели; 4 – валковая дробилка; 5 и 10 – элеваторы;
 6 – транспортер гранулятора; 7 – гранулятор; 8 – сушильный барабан;
 9 – возвратный транспортер; 11 – грохот; 12 – транспортер готового продукта;
 13 – дробилка; 14 и 17 – транспортеры; 15 – бункер для готового продукта;
 16 – зашивочная машина

В соответствии с этой схемой складской суперфосфат и нейтрализующие добавки из бункеров (1) и (2) по ленточным питателям (3) поступают в валковую дробилку (4), где измельчаются и перемешиваются. Затем смесь поступает в элеватор (5), куда также непрерывно подается ретур – мелкая фракция гранулированного суперфосфата, возвращающаяся после рассева на грохотах. Полученная смесь транспортером (6) подается в гранулятор (7), представляющий собой вращающийся барабан диаметром 1,4 м и длиной 7,5 м. Скорость вращения барабана составляет 7,5 об/мин. Для формирования гранул внутрь барабана с помощью форсунок подается вода в количестве, обеспечивающем влажность смеси 16–18%. Образовавшиеся влажные гранулы поступают в сушильный барабан (8) диаметром 2,2 м и длиной 14 м, вращающийся со скоростью 5 об/мин, где высушиваются до влажности 3–5%.

Температура продукта на выходе из сушилки на должна превышать 105°C во избежание дегидратации дигидрофосфата кальция с образованием нерастворимых в воде пиро- и метафосфатов кальция. Поэтому сушка суперфосфата осуществляется прямотоком – горячие дымовые газы с температурой 600–650°C соприкасаются с холодными влажными гранулами, что уменьшает опасность перегрева продукта. Температура дымовых газов на выходе из сушилки составляет 100–120°C. Высушенный продукт элеватором (10) подается на двухситный грохот (11). Диаметр отверстий верхнего сита – 4 мм, нижнего – 2 мм. С верхнего сита отбираются гранулы с размером более 4 мм. Они поступают в дробилку (13) и после измельчения транспортером (14) возвращаются в элеватор, подающий материал на рассев. С нижнего сита отбирается товарная фракция с размером частиц 2–4 мм и транспортером (12) подается в бункера готового продукта (15). Мелкая фракция с размером частиц менее 2 мм проваливаются через нижнее сито и поступает на ретурный транспортер (9), смешивается с влажным суперфосфатом и возвращается на грануляцию.

Гранулированный простой суперфосфат обладает хорошими физическими свойствами. Он не гигроскопичен, не слеживается, и фосфор из него легко усваивается растениями на всех видах почв. Однако наряду с положительными свойствами простой суперфосфат имеет и ряд существенных недостатков.

1. Простой суперфосфат относится к малоцентрированным удобрениям, так как содержит большое количество балласта в виде

сульфата кальция, который образуется при разложении природных фосфатов серной кислотой. По этим причинам содержание P_2O_5 в готовом продукте в два раза меньше, чем в исходном фосфатном сырье и не превышает 14–21% в зависимости от вида фосфатного сырья.

2. Производство простого суперфосфата связано с выделением в газовую фазу токсичных примесей в виде HF_4 и SiF_4 . Предельно допустимая концентрация соединений фтора в приземном слое атмосферы составляет $0,005 \text{ мг/м}^3$, в связи с чем требуется очень тщательная очистка отходящих газов от фтористых соединений, которая осуществляется абсорбционным методом путем поглощения HF и SiF_4 водой или щелочными растворами.

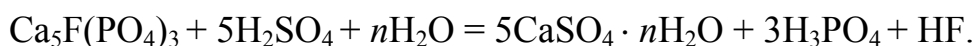
3. Производство простого суперфосфата связано с необходимостью длительного складского дозревания продукта, которое продолжается в течение 2–3 недель. Это требует сооружения огромных складов, кроме того, на стадии складского дозревания происходят неорганизованные выбросы соединений фтора в атмосферу, которые практически невозможно уловить. Это приводит к загрязнению окружающей среды и создает антисанитарные условия для обслуживающего персонала.

По этим причинам производство простого суперфосфата потеряло свое первоначальное значение и практически прекращено. Все вновь строящиеся заводы предусматривают выпуск более концентрированных удобрений – двойного суперфосфата, аммофоса и тройных комплексных удобрений. Для производства этих удобрений необходимо использовать фосфорную кислоту, которая получается путем сернокислотного разложения природных фосфатов.

3.2. Производство экстракционной фосфорной кислоты

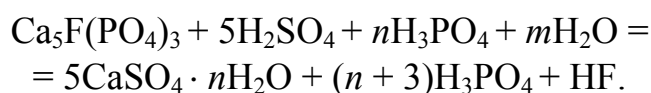
Основной областью применения фосфорной кислоты является производство концентрированных фосфорных и комплексных удобрений, масштабы производства которых исчисляются миллионами тонн в год. Минеральные удобрения должны иметь невысокую стоимость, поэтому применение термической фосфорной кислоты для их производства экономически не выгодно.

По этим причинам основным промышленным методом производства фосфорной кислоты, используемой для получения удобрений, является экстракционный метод, основанный на разложении природных фосфатов серной кислотой по реакции



Образовавшийся сульфат кальция нерастворим в воде и выпадает в осадок, поэтому для выделения фосфорной кислоты полученная суспензия подвергается фильтрации с последующей тщательной промывкой осадка сульфата кальция водой во избежание потерь фосфорной кислоты.

Таким образом в процессе экстракции необходимо получать подвижную суспензию сульфата кальция в фосфорнокислом растворе, которую возможно перемешивать и перекачивать насосами по трубопроводам. Однако при смешении природного фосфата с концентрированной серной кислотой образуется густая суспензия, разделить которую практически невозможно. Для обеспечения подвижности суспензии массовое соотношение между жидкой и твердой фазами в ней (Ж : Т) должно составлять от 1,7 : 1 до 2,5 : 1. С этой целью в состав суспензии добавляют «раствор разбавления», который получают путем смешения части продукционной фосфорной кислоты с промывными водами, образующимися при промывке сульфата кальция. Таким образом разложение природных фосфатов происходит смесью водных растворов серной и фосфорной кислот по суммарному уравнению:



Одновременно с фосфатами кальция серной кислотой разлагаются и примеси, входящие в состав фосфатного сырья, – нефелин, карбонаты и силикаты кальция и магния, соединения железа и алюминия по реакциям, описанным в предыдущей теме при рассмотрении технологии получения простого суперфосфата.

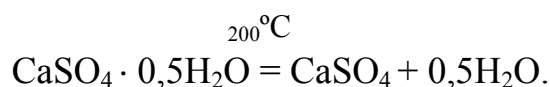
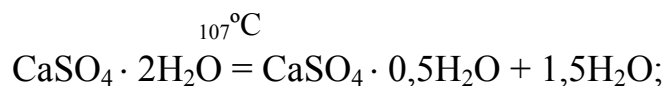
В результате протекания этих реакций в жидкую фазу наряду с фосфорной кислотой переходят гексафторкремневая кислота, фосфаты магния, железа и алюминия, в связи с чем экстракционная фосфорная кислота содержит большое количество примесей, ухудшающих качество получаемых удобрений. Для уменьшения содержания примесей к качеству фосфатного сырья предъявляются

жесткие требования – содержание оксидов полуторных металлов не должно превышать 10–12% от содержания P_2O_5 , содержание MgO должно быть не более 8% от содержания P_2O_5 . В фосфатном сырье лимитируется также и содержание карбонатов, так как при их разложении выделяется CO_2 , который вызывает интенсивное вспенивание суспензии, что приводит к уменьшению рабочего объема реакторов и к нарушению работы насосов. Допустимое содержание карбонатов в пересчете на CO_2 не должно превышать 8% от содержания P_2O_5 .

По этим причинам в качестве исходного сырья для получения экстракционной фосфорной кислоты используют флотационные концентраты с минимальным размером частиц 0,15–0,16 мм. Разложение таких концентратов в смесях серной и фосфорной кислот при интенсивном перемешивании протекает с достаточно высокой скоростью и завершается в течение 1–1,5 ч.

Однако, при выборе оптимального технологического режима лимитирующим фактором является не скорость разложения фосфатов, а скорость кристаллизации и роста кристаллов кристаллогидратов сульфата кальция, форма и размер которых должны обеспечивать хорошую фильтруемость слоя материала и эффективную отмывку его от фосфорной кислоты минимальным количеством воды для получения более концентрированной фосфорной кислоты. Исходя из этого оптимальная продолжительность процесса экстракции в зависимости от вида сырья и режима его переработки изменяется в пределах от 4 до 8 ч, что обеспечивается подбором соответствующего объема экстракторов.

Таким образом, основой для выбора технологических параметров процесса экстракции является свойства системы $CaSO_4-H_3PO_4-H_2O$. В этой системе сульфат кальция может кристаллизоваться в трех формах – безводного ангидрита $CaSO_4$ и двух кристаллогидратов – полугидрата $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ и дигидрата или гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При нагревании гипса на воздухе под атмосферным давлением происходит его дегидратация по схеме



Эти превращения являются обратимыми, поэтому при охлаждении происходит гидратация ангидрита и полугидрата до гипса.

В растворах фосфорной кислоты температура фазовых переходов уменьшается за счет дегидратирующего действия H_3PO_4 . Температуры и концентрации фосфорной кислоты, при которых кристаллизуются указанные модификации сульфата кальция, определяются растворимостью в фосфорной кислоте. В качестве примера на рис. 14 представлена изотерма растворимости различных модификаций сульфата кальция в зависимости от концентрации фосфорной кислоты при температуре 80°C .

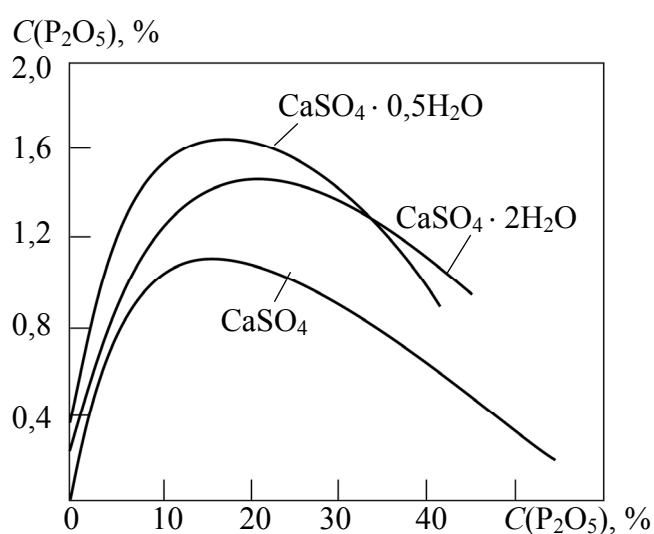


Рис. 14. Изотермы растворимости сульфата кальция в фосфорной кислоте при 80°C

Представленные данные показывают, что с увеличением концентрации фосфорной кислоты растворимость всех трех модификаций сульфата кальция возрастает, достигает максимума при концентрации фосфорной кислоты 16–22% P_2O_5 , а затем начинает снижаться. Минимальной растворимостью при 80°C обладает ангидрит, который и является равновесной стабильной фазой. Другие модификации сульфата кальция являются метастабильными и с течением времени превращаются в ангидрит. Наибольшей растворимостью при температуре 80°C вплоть до концентрации фосфорной кислоты 33,3% P_2O_5 обладает полугидрат, следовательно он и является первой кристаллизующейся фазой. Однако с течением времени полугидрат превращается в гипс, а последний дегидратируется до ангидрита.

При концентрации фосфорной кислоты выше 33,3% наибольшей растворимостью обладает гипс, однако с течением времени он превращается вначале в полугидрат, а последний дегидратируется до ангидрита. Эти превращения протекают очень медленно путем растворения менее стабильной модификации и одновременной кристаллизации из растворов более стабильной.

В чистых растворах фосфорной кислоты с концентрацией 10–25% P_2O_5 при $80^\circ C$ полугидрат, являющийся первой кристаллизующейся фазой, превращается в гипс за 1–5 ч. Образовавшийся гипс существует в виде метастабильной фазы в течение нескольких суток. Следовательно, при концентрации P_2O_5 25–30% и температуре $80^\circ C$ осадок будет представлен метастабильным дигидратом, а не ангидритом.

На рис. 15 приведены схемы превращений различных модификаций сульфата кальция в фосфорной кислоте различной концентрации при различных температурах.

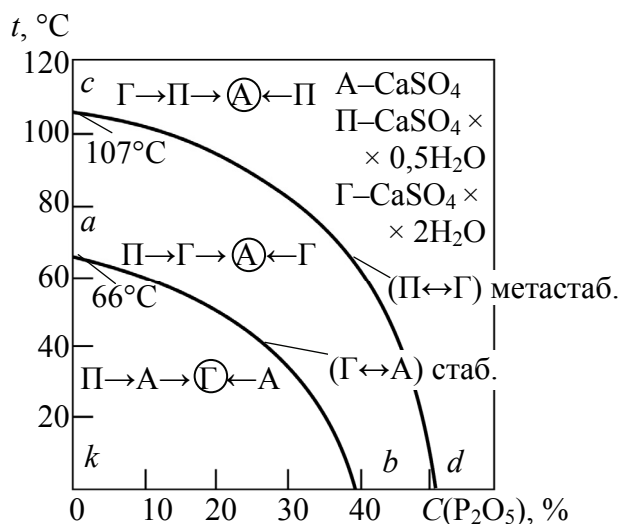


Рис. 15. Схема превращения кристаллогидратов сульфата кальция в растворах фосфорной кислоты при различных температурах

Стабильными твердыми фазами в системе $CaSO_4-H_3PO_4-H_2O$ являются гипс (ниже правой ab) и ангидрит (выше этой кривой). В области, расположенной над кривой cd полугидрат, который в большинстве случаев является первой кристаллизующейся фазой, превращается в ангидрит. Это превращение при $80^\circ C$ в растворах с концентрацией больше 33,3% P_2O_5 протекает очень медленно

в течение от нескольких суток до месяца. Дегидратация гипса до полугидрата в аналогичных условиях завершается в течение нескольких часов. В области между кривыми *ab* и *cd* стабильной фазой также является ангидрит, но здесь полугидрат превращается вначале в гипс, с последующей дегидратацией до ангидрита. Таким образом, степень гидратации сульфата кальция в реальных условиях эксплуатации не соответствует стабильным формам, а зависит от конкретных условий осуществления процесса. Практическая степень гидратации сульфата кальция в зависимости от температуры и концентрации фосфорной кислоты характеризуется данными, представленными на рис. 16.

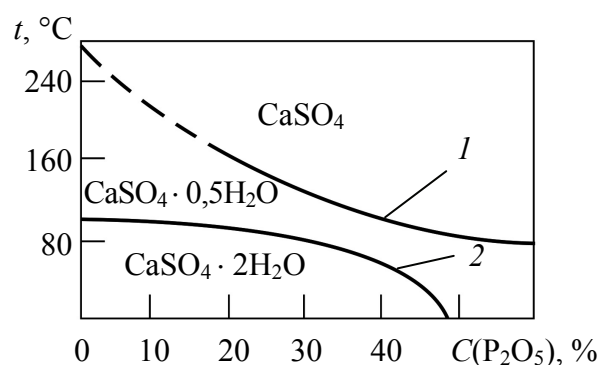


Рис. 16. Области существования кристаллогидратов сульфата кальция в условиях производства фосфорной кислоты сернокислотным методом

В области ниже кривой 2 сульфат кальция кристаллизуется в виде дигидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выше кривой 1 — в виде ангидрита CaSO_4 , а между этими линиями — в виде полугидрата $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. В соответствии с этим различают три режима экстракции — дигидратный, полугидратный и ангидритный. Дигидратный режим осуществляют при температуре $65\text{--}80^\circ\text{C}$. При этом получают фосфорную кислоту с концентрацией до $30\text{--}32\%$ P_2O_5 . Полугидратный режим осуществляют при температурах $90\text{--}105^\circ\text{C}$, получая фосфорную кислоту с концентрацией до 50% P_2O_5 . Ангидритный режим требует повышения температуры выше 105°C . При этом появляется возможность получать фосфорную кислоту с концентрацией выше 50% . Однако при этих условиях наблюдается активная коррозия оборудования и ангидрит кристаллизуется в виде мелких кристаллов, которые плохо фильтруются и трудно

отмываются водой. Поэтому ангидридный режим не нашел промышленного применения. В то же время все большее применение находят двухстадийные комбинированные методы получения фосфорной кислоты, в частности полугидратно-дигидратный метод. На первой стадии процесс разложения осуществляется в полугидратном режиме при 90–105°C. После завершения процесса разложения суспензию фильтруют с получением фосфорной кислоты с концентрацией до 50%, а полугидрат сульфата кальция смешивают с серной кислотой и промывными водами, охлаждают суспензию до 50–60°C и перекристаллизовывают его в дигидрат. Такие способы позволяют получать концентрированную фосфорную кислоту (до 50% P₂O₅) при высокой степени использования сырья, которое достигается за счет двухстадийного разложения фосфатного сырья и получения крупнокристаллического осадка гипса.

При всех режимах экстракции основное внимание уделяют стадии кристаллизации сульфата кальция, стремясь получить крупнокристаллический осадок, так как от размера кристаллов зависит производительность фильтрационного оборудования. Форма и размеры кристаллов сульфата кальция зависят от температуры, концентрации фосфорной кислоты, степени пресыщения жидкой фазы сульфатом кальция и условий снятия этого пересыщения, от соотношения концентраций ионов Ca²⁺ и SO₄ в жидкой фазе, от наличия примесей магния, алюминия и фтора в фосфатном сырье и других факторов.

Максимальное пресыщение жидкой фазы сульфатом кальция наблюдается при избытке ионов кальция, поэтому для получения крупнокристаллического осадка гипса в дигидратном режиме необходимо, чтобы мольное соотношение SO₃ : CaO в жидкой фазе было по возможности постоянным и поддерживалось в пределах 1,5–4,0. В полугидратном режиме необходимо поддерживать высокое пресыщение жидкой фазы сульфатом кальция, что способствует образованию шарообразных сростков кристаллов CaSO₄ · 0,5H₂O, поэтому соотношение SO₃ : CaO в жидкой фазе должно быть близким к стехиометрическому. Во всех случаях процесс разложения проводят при избытке серной кислоты. В дигидратном режиме концентрация серной кислоты в жидкой фазе составляет 1,5–2,5% в пересчете на H₂SO₄, в полугидратном – 0,8–1,2%. Поддержание оптимального сульфатного режима в процессе экстракции является важным условием достижения высокой

степени извлечения P_2O_5 , так как при снижении концентрации сульфатов в жидкой фазе уменьшается скорость и степень разложения фосфатов, одновременно возрастает внедрение фосфатов кальция в кристаллическую решетку сульфата кальция, обусловленную близостью ионных радиусов SO_4^{2-} и HPO_4^{2-} , благодаря чему происходит «захват P_2O_5 » и возрастают потери P_2O_5 с осадком сульфата кальция. Повышение избытка серной кислоты снижает захват P_2O_5 , но вызывает кристаллизацию сульфата кальция на поверхности зерен фосфата с образованием плотных шламовых покровов, препятствующих диффузии кислоты к поверхности зерен фосфата и уменьшающих скорость разложения.

Кристаллизация сульфата кальция должна осуществляться при минимальном пресыщении жидкой фазы, что достигается интенсивным перемешиванием суспензии и ее рециркуляции, т. е. возвратом в зону разложения прореагировавшей суспензии, благодаря чему в зону разложения вводится затравка кристаллов сульфата кальция, поэтому новые зародыши кристаллов не образуются, а кристаллизация происходит на поверхности зерен уже сформировавшихся кристаллов.

На кристаллизацию сульфата кальция оказывают влияние и примеси соединений алюминия и фтора в жидкой фазе. Эти примеси образуют в растворе фторкомплексные ионы $(AlF_4)^{(3-n)+}$, которые сорбируются на гранях кристаллов сульфата кальция и изменяют их форму и размеры.

Таким образом для поддержания оптимальных режимов экстракции необходимо соблюдать следующие условия:

- достаточное время пребывания пульпы в экстракторе, которое составляет 4–8 ч;
- интенсивное перемешивание суспензии;
- поддержание оптимальной температуры в экстракторе за счет рециркуляции прореагировавшей охлажденной суспензии;
- поддержание оптимального сульфатного режима и соотношения жидкой и твердой фаз на уровне 1,7–2,5.

Необходимое время пребывания пульпы в экстракторе обеспечивается выбором соответствующего реакционного объема экстрактора. В качестве реакционного объема используют один, два или большее число реакторов, через которые реакционная суспензия медленно протекает при интенсивном перемешивании. Наибольшее применение в странах СНГ получила типовая схема

получения экстракционной фосфорной кислоты на апатитовом концентрате мощностью 110 000 т в год в пересчете на 100% P_2O_5 . Для достижения такой производительности объем экстрактора составляет 740–900 м³. Для реализации этой схемы применяют два типа экстракторов – прямоугольные восьмисекционные экстракторы объемом 740 м³ и круглые двухбачковые экстракторы объемом 900 м³. Устройство этих экстракторов показано на рис. 17, 18.

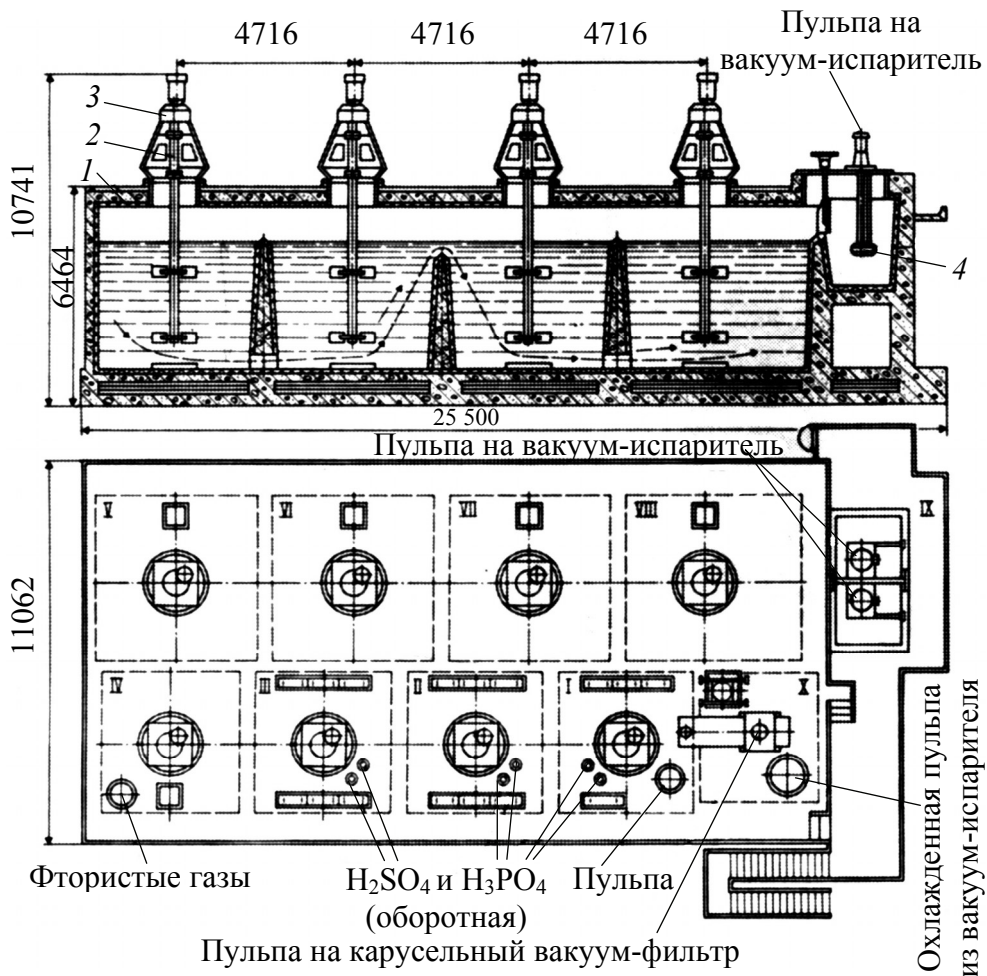


Рис. 17. Схема прямоугольного многосекционного экстрактора с железобетонным корпусом рабочей емкостью 740 м³:
1 – корпус; 2 – мешалка; 3 – привод мешалки; 4 – насос

Экстрактор рабочей емкостью 740 м³ (рис. 17) представляет собой железобетонный прямоугольный аппарат с плоским днищем с наружными размерами 25200×11060×6450 мм. Он футерован кислотоупорным силикатным кирпичом по подслою из эластичада

или полана и углеграфитовыми блоками. Крышка экстрактора защищена сталью 06ХН28МДТ.

Экстрактор разделен перегородками на 10 секций, из которых 8 – рабочих, девятая – карман для установки погружных насосов, подающих пульпу на охлаждение в вакуум-испаритель, десятая – распределительная емкость, из которой поступившую туда из вакуум-испарителя охлажденную пульпу направляют частично на фильтрацию, а в основном – в первую секцию. Одни перегородки между секциями имеют отверстия для перетока пульпы в последующую секцию у днища, а другие перегородки имеют меньшую высоту для перетока пульпы по верху. Вследствие этого пульпа передвигается вдоль экстрактора по отделениям зигзагообразно.

В каждой рабочей секции установлена двухъярусная турбинная мешалка из стали 06ХН28МДТ. Вал мешалки защищен гуммировкой. Частота вращения мешалок 72 об/мин, мощность электродвигателя каждой из мешалок 73,5 кВт.

Экстрактор рабочей емкостью 900 м³ (рис. 18) состоит из двух круглых баков, соединенных перетоком. Баки стальные, футерованные кислотоупорным силикатным кирпичом по подслою из полана и углеграфитовыми блоками. Крышки баков гуммированные или из стали 06ХН28МДТ. Наружные размеры каждого бака: диаметр 13 м, высота 5 м. Каждый бак имеет 6 винтовых мешалок из стали 06ХН28МДТ, расположенных по периферии, и одну пропеллерную, расположенную в центре. Частота вращения винтовых мешалок 112 об/мин⁻¹, а пропеллерной – 140 об/мин⁻¹, мощность электродвигателя каждой мешалки 55 кВт.

Фосфатное сырье, серную и оборотную фосфорную кислоты с помощью дозирующих устройств и насосов подают в первую секцию экстрактора. В эту же секцию возвращают большую часть суспензии из предпоследней или последней секции, что позволяет уменьшить пересыщение и улучшить условия кристаллизации сульфата кальция. Для поддержания оптимальной температуры циркулирующую суспензию охлаждают в вакуумиспарителе или путем продувки воздухом. Вторая часть суспензии из последней секции экстрактора направляется на фильтрацию и противоточную промывку сульфата кальция, которая осуществляется на наливных карусельных или ленточных вакуум-фильтрах. При фильтрации образуется основной фильтрат, представляющий собой производственную фосфорную кислоту и промывные воды. Часть

основного фильтрата отводят в качестве готового продукта, а вторую часть смешивают с промывными водами и возвращают на экстракцию в виде раствора разбавления.

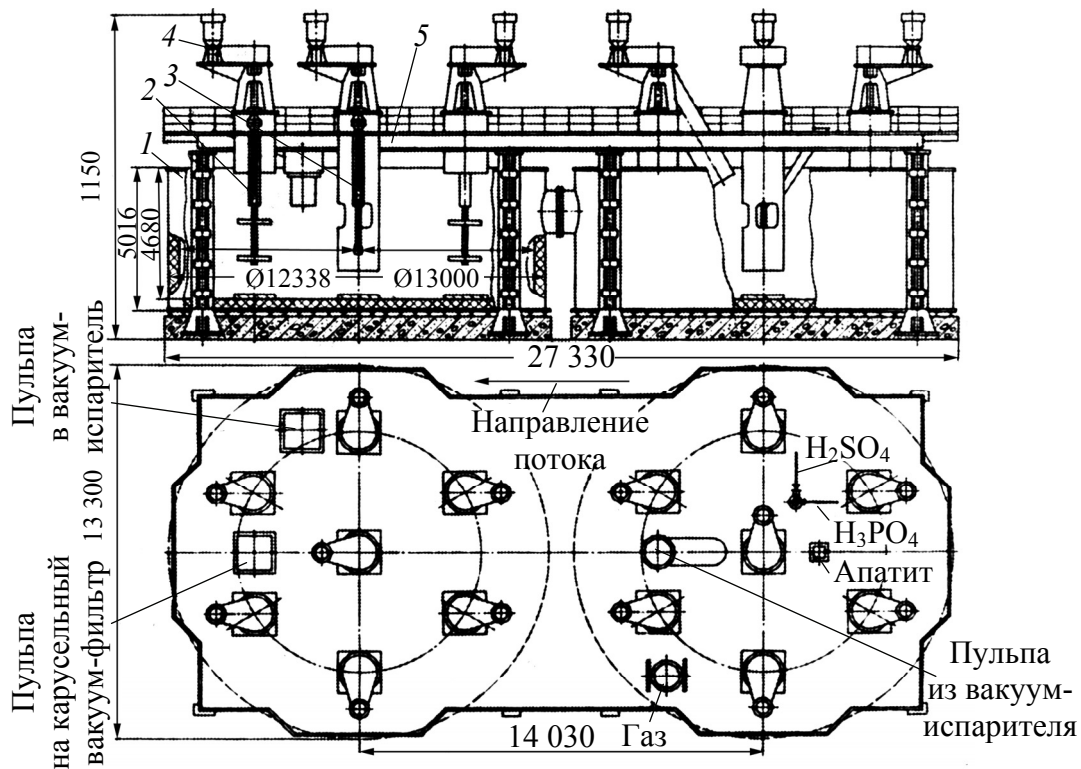


Рис. 18. Схема двухвакуумного экстрактора емкостью 900 м³:

1 – корпус; 2 – периферийная мешалка; 3 – центральная мешалка; 4 – привод мешалки; 5 – опорная металлоконструкция приводов мешалок

Наибольшее применение в типовой технологической схеме производства экстракционной фосфорной кислоты мощностью 110 000 т Р₂O₅ получил карусельный лотковый вакуум-фильтр К 100-15 К-2 с рабочей фильтрующей поверхностью 80 м² (общая поверхность – 105 м²). Конструкция фильтра показана на рис.19.

Он состоит из 24 отдельных лотков (ковшей) длиной 3,27 м, шириной 0,97 м у внутреннего и 1,92 м у наружного краев и глубиной 0,2 м (поверхность фильтрации 4,4 м²), на их днище на опорной решетке уложена фильтровальная ткань. Лотки установлены на каретках с колесиками, движущихся по круговым рельсам. При помощи двух шайб, образующих головку фильтра – подвижной (вращающейся вместе с лотками) и неподвижной, фильтраты отсасываются в соответствующие вакуум-сборники через эластичные шланги, соединяющие лотки с головкой фильтра. Обе

шайбы головки имеют ряд отверстий. Подвижная шайба вращается по неподвижной, и отверстия одной поочередно совпадают с отверстиями другой. При этом происходит попеременное сообщение лотков с соответствующими сепараторами, соединенными с отверстиями неподвижной шайбы. Так происходит последовательное отделение первого (основного) и других (промывочных) фильтров.

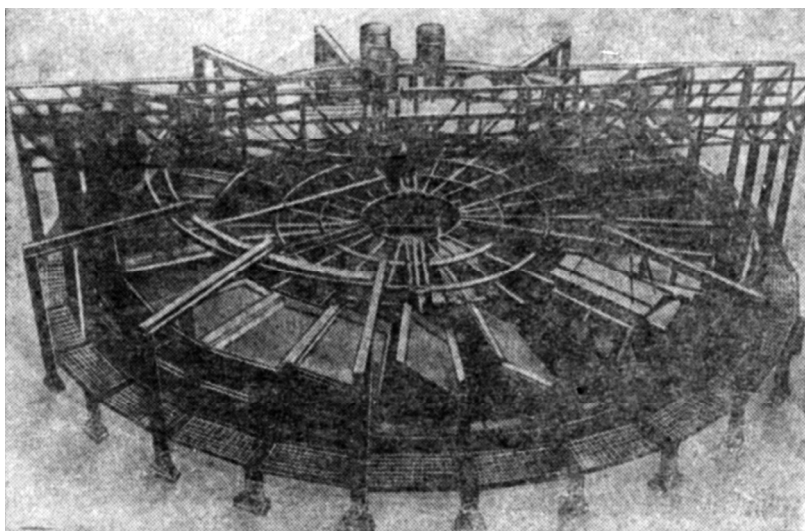


Рис. 19. Карусельный лотковый вакуум-фильтр

После того как лоток прошел зоны основной фильтрации и промывок, он с помощью направляющих опрокидывается для выгрузки фосфогипса. В этот момент отверстия в обеих шайбах головки совпадают с линией подачи воздуха от вентилятора, фосфогипс отдувается и падает в бункер. После промывки ткани сильной струей воды лоток вновь возвращается в первоначальное рабочее положение и соединяется с вентилятором, просасывающим через ткань воздух; при этом происходит подсушка фильтровальной ткани, после чего лоток подготовлен для заливки пульпы; далее цикл повторяется.

Таким образом, цикл каждого лотка состоит из фильтрования, обезвоживания осадка, двух и более промывок осадка с промежуточным его обезвоживанием, разгрузки фосфогипса и регенерации ткани. Во время фильтрования, промывки и обезвоживания осадка лоток соединен с источником вакуума, при разгрузке осадка – с нагнетателем воздуха, при сушке ткани и в период промывки ткани – с атмосферой.

Детали фильтра, соприкасающиеся с кислотой, изготовлены в основном из стали 06ХН28МДТ, а также из сталей 08Х21Н6М2Т и 10Х17Н13М2Т (для менее концентрированных более холодных фильтратов).

Фильтр делает один оборот за 2,34–14,08 мин (частота вращения 0,4280–0,0713 мин⁻¹), мощность электродвигателя привода фильтра 7,5 кВт, габаритные размеры фильтра: 19100×17700×4830 мм. Масса 112 т, в том числе 45 т составляют спецстали.

Наряду с карусельными фильтрами все большее применение находят ленточные вакуум-фильтры. Конструкция фильтра показана на рис. 20.

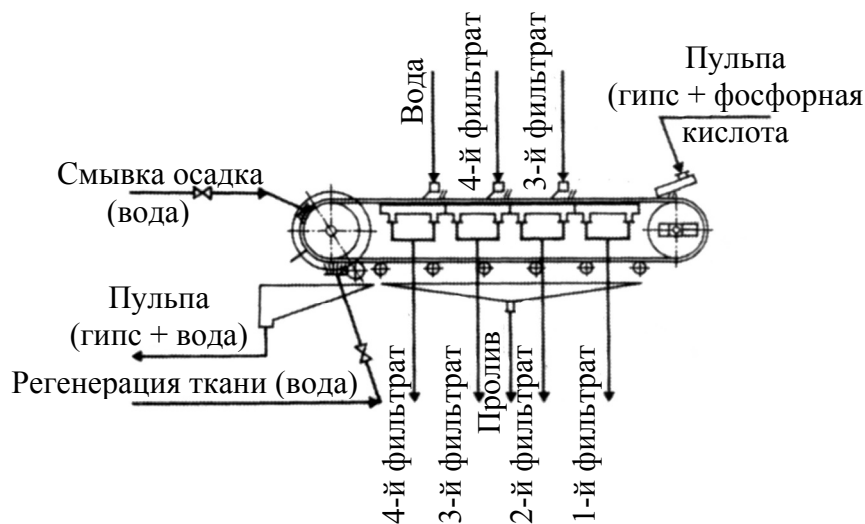


Рис. 20. Ленточный вакуум-фильтр

Ленточный фильтр состоит из двух барабанов, укрепленных на горизонтальной сварной металлической станине, на которых натянута бесконечная армированная резиновая лента.

Один из барабанов – ведущий, он соединен с приводным механизмом, другой – ведомый – натяжной. Их изготавливают из стали с гуммированной поверхностью. Ленту с рифленой поверхностью выполняют из специальных сортов резины. Она может двигаться со скоростью 3–8 м/с. Плоские борта ленты на верхнем горизонтальном участке специальными направляющими отгибаются вверх, в результате лента принимает форму желоба, наполняемого экстракционной пульпой, а далее промывными водами.

При движении ленты верхняя ее ветвь скользит по столу фильтра, состоящему из золотниковой решетки, вакуум-камер

и боковых направляющих. Лента на наружной поверхности имеет ребра с промежуточными канавками, образующими дренажную полость. На ребра укладывают фильтровальную ткань, осевые сквозные отверстия в ленте совпадают с отверстиями золотниковой решетки, по которой фильтрат проходит в вакуум-камеру. Ленту поддерживают опорные ролики. Натягивают ее винтовым устройством, смонтированным на оси натяжного барабана и на раме фильтра.

Пульпа фосфогипса поступает на фильтр из лотка, и по мере движения происходит отделение из нее жидкой фазы, промывка и осушка осадка. Он перемещается к ведущему барабану, где при повороте ленты растрескивается, отделяется от ткани и сбрасывается в транспортирующее устройство. Освобожденную от осадка фильтровальную ткань промывают водой (в современных конструкциях ткань при помощи системы роликов сходит с ленты и ее промывают с обеих сторон); промывают и резиновую ленту, освобожденную от ткани.

Ленточные вакуум-фильтры отличаются высоким съемом фильтрата и осадка, простотой конструкции, меньшим расходом спецстали, удобством обслуживания. Ленточный вакуум-фильтр с поверхностью фильтрации 80 м^2 имеет массу в 2,5 раза меньшую, чем карусельный вакуум-фильтр, занимает в 2,7 раза меньшую площадь, поэтому он находит все большее применение.

3.2.1. Технологическая схема получения экстракционной фосфорной кислоты дигидратным способом

В мировой практике производство экстракционной фосфорной кислоты базируется преимущественно на дигидратном способе, относительно простом и надежном в эксплуатации. Наиболее распространенная технологическая система имеет проектную производительность 110 тыс. т P_2O_5 в год (330–360 т/сут). Она включает однобаковый прямоугольный десятисекционный экстрактор с футерованным железобетонным корпусом (рабочий объем 740 м^3) или двухбаковый экстрактор (два соединенных верхним перетоком цилиндрических реактора), карусельный лотковый вакуум-фильтр с активной (находящейся под вакуумом) фильтрующей

площадью поверхности 80 м^2 (общая площадь поверхности – 100 м^2) и комплект вспомогательного оборудования. Имеется тенденция дальнейшего увеличения мощности систем экстракции с повышением рабочего объема экстракторов (свыше 1500 м^2) и площади фильтров (135 м^2 и более).

На рис. 21 изображена принципиальная схема производства фосфорной кислоты (28–32 % P_2O_5) из апатитового концентрата.

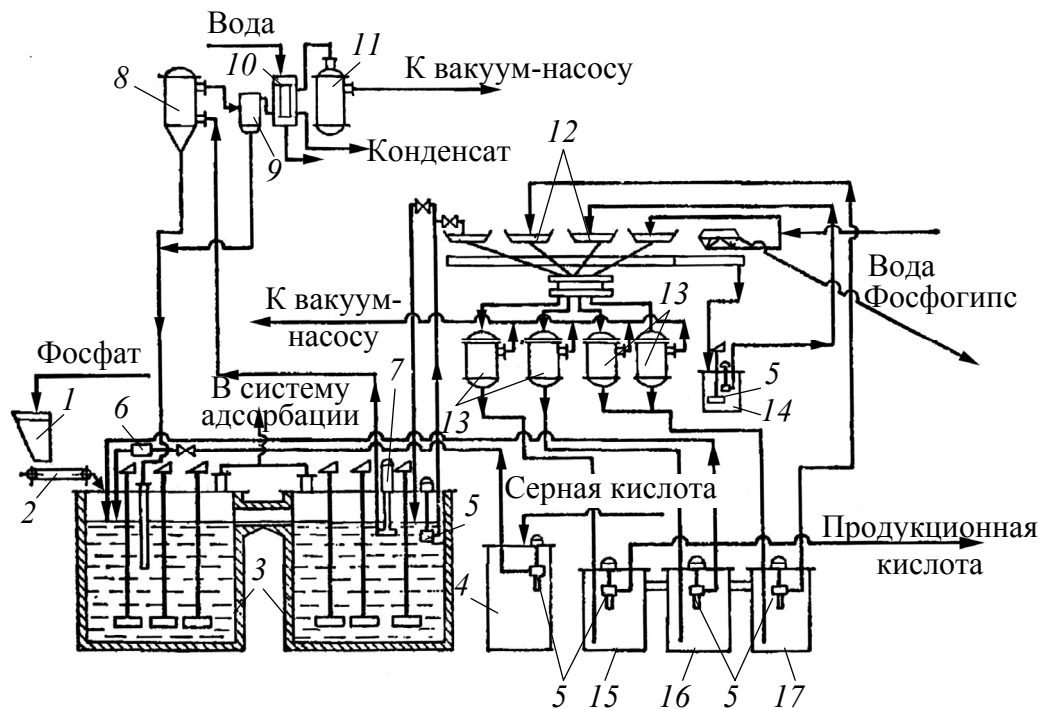


Рис. 21. Схема производства

экстракционной фосфорной кислоты в дигидратном режиме:

- 1 – бункер для фосфатного сырья; 2 – ленточный весовой дозатор; 3 – двухбаковый экстрактор; 4 – хранилище серной кислоты; 5 – погружные насосы; 6 – расходомер серной кислоты; 7 – циркуляционный погружной насос; 8 – испаритель; 9 – брызгоуловитель; 10 – конденсатор; 11 – барботажный нейтрализатор; 12 – лотки карусельного вакуум-фильтра; 13 – сепараторы (ресиверы); 14 – промежуточный сборник суспензии, образующейся при регенерации фильтровальной ткани; 15, 16, 17 – барометрические сборники для первого (основного) фильтрата (15), для оборотной фосфорной кислоты (16), для промывного фильтрата (17)

Разложение фосфата производят в экстракторе рабочим объемом около 900 м^3 (при коэффициенте заполнения 0,8). Экстрактор включает два цилиндрических реактора (диаметр 13 м, высота

5,5 м), изготовленных из хромоникельмолибденовой стали ЗИ-35 или из стали 3, защищенной кислотоупорными материалами. Каждый реактор оснащен одной центральной пропеллерной и восемью турбинными мешалками, расположенными по периферии. В первый реактор из бункера 1 через весовой дозатор 2 непрерывно вводят апатитовый концентрат. Сюда же с помощью погружных насосов подают обратную фосфорную кислоту из барометрического сборника 16, циркуляционную суспензию после вакуум-испарительной установки (кратность циркуляции 8–12 : 1) и серную кислоту. (Последнюю возможно частично или полностью вводить во второй реактор.) Соотношение между массами жидкой и твердой фаз, т. е. Ж : Т, суспензии, находящейся в экстракторе, поддерживают равным 1,7–2,5 : 1. Из первого реактора суспензия перетекает во второй, откуда основную ее часть мощными погружными насосами 7 (установлено 2 насоса производительностью по 600 м³/ч) подают в вакуум-испаритель 8. Последний представляет собой резервуар, где с помощью вакуум-насоса поддерживают пониженное давление. Вследствие этого поступающая в него жидкость оказывается перегретой и закипает, причем из нее выпаривается некоторое количество воды. Это приводит к понижению температуры на 3–5°С (резкое снижение температуры недопустимо). Газы из вакуум-испарителя через брызгоуловитель 9 отводят в поверхностный конденсатор 10, где конденсируются пары воды и улавливается часть соединений фтора. Окончательную очистку газа от фтора осуществляют в барботажном нейтрализаторе (вакуум-испарительная установка может включать также орошаемые башни для абсорбции фтористых газов).

Более простым является воздушное охлаждение за счет отвода из экстрактора больших количеств газовой фазы, содержащей водяной пар. При этом подача суспензии в вакуум-испарители на высоту 10–12 м с помощью мощных насосов не нужна, но усложняется очистка газов от фтора в системе абсорбции.

Продукционная суспензия поступает на карусельный лотковый фильтр, где гипс отделяется и промывается по трехфилтратной схеме. Фильтр с площадью активной поверхности 80 м² имеет лотки с габаритами: длина – 3,27 м, ширина – 0,97 м у внутреннего и 1,92 м у наружного края, глубина – 0,2 м. Фильтрующим материалом служат стойкие в фосфорной кислоте синтетические ткани – лавсановая и др.

Газожидкостная смесь разделяется в сепараторах, у которых с помощью вакуум-насоса поддерживается разрежение 65–85 кПа. Первый фильтрат Φ_1 отправляется в сборник готовой продукции, а часть его по переливу поступает в барометрический сборник оборотной кислоты 16. Сюда же поступает и второй фильтрат Φ_2 , полученный при промывке осадка третьим фильтратом Φ_3 . Фильтрат Φ_3 образуется при промывке осадка суспензией, получаемой при регенерации фильтровальной ткани (сборник 14), и свежей горячей (60–70°C) водой. Промытый гипс сбрасывается слотка в сборник, из которого в виде суспензии удаляется в отвал. Концентрация P_2O_5 в фильтрах: Φ_1 – 28–32%, Φ_2 – 22–25%, Φ_3 – 5–10%.

Предпочтительно использование для экстракции 93%-ной серной кислоты. При этом улучшается баланс воды в технологическом процессе – создается возможность ввести большее количество воды для промывки гипса. В результате уменьшаются потери фосфорной кислоты с фосфогипсом, идущим в отвал, и количество кислых сточных вод, которое необходимо обезвреживать.

Увеличение концентрации серной кислоты не изменяет содержание P_2O_5 в получаемой фосфорной кислоте, которое определяется оптимальными условиями кристаллизации гипса, рассмотренными выше. При использовании более концентрированной серной кислоты, однако, существенно возрастает (вследствие увеличения теплоты разбавления) количество теплоты, которое требуется отводить.

При получении фосфорной кислоты дигидратным способом выделение фтора (преимущественно в виде SiF_4) в газовую фазу невелико – 3–5% от содержания в фосфатном сырье (около 80% переходит в продукционную кислоту, 15–17% – в фосфогипс). Соответственно концентрация фтора в отводимых из экстрактора газах, в зависимости от способа охлаждения и производительности вентилятора, составляет 0,2–2,5 г/м³. Установленные в цехах экстракции системы абсорбции предназначены преимущественно для очистки отбросных газов – образующиеся при этом слабые растворы H_2SiF_6 направляют на станцию нейтрализации или используют для отмывки фосфогипса.

Технологический выход P_2O_5 , т. е. степень перехода P_2O_5 из сырья в фосфорную кислоту ($K_{\text{вых}}$), составляет 95–96% при переработке апатита и колеблется в пределах 71–94% для разных сортов фосфорита:

$$K_{\text{вых}} = 100 - [P_2O_5_{\text{общ}}] \Gamma \cdot 100 / [P_2O_5_{\text{фосфата}}].$$

Здесь $P_2O_5_{\text{общ}}$ и $P_2O_5_{\text{фосфата}}$ – общее содержание P_2O_5 в фосфогипсе и сырье соответственно, %; Γ – гипсовое число, т. е. выход сухого фосфогипса на единицу фосфата.

Технологический выход обычно на 2–3% ниже коэффициента извлечения P_2O_5 в раствор ($K_{\text{извл}}$, %). Это объясняется неполной отмывкой фосфогипса от фосфорной кислоты:

$$K_{\text{извл}} = 100 - ([P_2O_5_{\text{общ}}] - [P_2O_5_{\text{вод}}]) \Gamma \cdot 100 / [P_2O_5_{\text{фосфата}}].$$

Здесь $P_2O_5_{\text{вод}}$ – содержание водорастворимого P_2O_5 в фосфогипсе.

Коэффициент отмывки гипса ($K_{\text{отм}}$, %) обычно составляет 97–99%:

$$K_{\text{отм}} = 100 - [P_2O_5_{\text{вод}}] \Gamma \cdot 100 \cdot 100 / ([P_2O_5_{\text{фосфата}}] K_{\text{извл}}).$$

Очевидно, что

$$K_{\text{вых}} = K_{\text{извл}} K_{\text{отм}} / 100.$$

Товарный выход P_2O_5 в кислоту (с учетом механических потерь) при дигидратном режиме экстракции составляет 93–95%, соответственно на 1 т продукционной P_2O_5 затрачивается 2,73–2,65 т апатита (1075–1045 кг P_2O_5) и 2,48–2,45 т моногидрата серной кислоты (при стехиометрической норме на связывание CaO , т. е. 0,915 т на 1 т апатита). Расходные коэффициенты при переработке фосфоритов больше, чем при переработке апатита: по фосфату в 1,5–2,3 раза; по P_2O_5 , содержащемуся в фосфате, 1,02–1,27 раза; по серной кислоте в 1,2–1,7 раза.

Стоимость сырья в общих затратах при производстве экстракционной фосфорной кислоты составляет 70–80%.

Экстракционная фосфорная кислота, полученная из апатита дигидратным способом, содержит (%): P_2O_5 – 25–32; SO_3 – 1,8–2,8; CaO – 0,1–0,4; Al_2O_3 – 0,3–0,4; Fe_2O_3 – 0,3–0,5; F – 1,7–2.

Очистка кислоты от фтора может быть произведена осаждением H_2SiF_6 солями натрия, калия, бария. При этом, однако, получают низкокачественные кремнефторидные соли, загрязненные сульфатом кальция и фосфатными соединениями. Предпочтительнее извлечение фтора при концентрировании фосфорной кислоты, значительно облегчающее ее последующую переработку в удобрения.

Как сказано выше, на 1 т перерабатываемого природного фосфата образуется до 1,6 т фосфогипса. Проблема утилизации этого отхода пока окончательно не решена. Его вывозят и перекачивают

в виде водной суспензии за пределы завода и складировать на специально отведенных участках-накопителях.

Фосфогипс содержит небольшие количества недоотмытой фосфорной кислоты; он может применяться для гипсования солонцовых почв или перерабатываться в штукатурный алебастр и в литые строительные детали. Термическим разложением в составе цементной шихты его можно превратить в цементный клинкер и в диоксид серы; таким путем можно регенерировать серную кислоту, затраченную на разложение фосфата. Фосфогипс может также служить источником сульфат-иона (взамен серной кислоты) при получении сульфата аммония. Однако пока эти методы не нашли широкомасштабного распространения и с их помощью утилизируют лишь небольшое количество фосфогипса. Организация его переработки – неотложная технико-экономическая и экологическая задача.

3.2.2. Получение экстракционной фосфорной кислоты полугидратным и полугидратно-дигидратным способами

Разработка полугидратных способов явилась результатом поиска путей получения концентрированной фосфорной кислоты непосредственно в процессе экстракции. Практика их освоения показала, что они обладают как достоинствами (высокая интенсивность реакторного и фильтрационного оборудования, повышение концентрации продукционной кислоты до 35–48% P_2O_5 , уменьшение массы отбросного сульфатного осадка), так и недостатками (повышенная агрессивность реакционных сред, увеличение потерь P_2O_5 и фтора, зарастание поддона вакуум-фильтра и тракта удаления схватившимся в результате частичной гидратации нестабильным полугидратным осадком).

В настоящее время эксплуатируются две схемы полугидратного процесса. Основным является процесс, осуществляемый идентично описанному выше дигидратному с введением всех реагентов в первую секцию реактора. Осаждение полугидрата протекает при содержании в жидкой фазе 35–38% P_2O_5 и 1–1,5% SO_3 , температуре 95–105°C. Другой вариант включает предварительное разложение апатита в 3–4-кратном избытке концентрированной

(45–48% P_2O_5) фосфорной кислоты (смеси первого фильтрата и циркулирующей суспензии) при 95–105°C; образовавшаяся суспензия, содержащая монокальцийфосфат, обрабатывается затем 92–93%-ной серной кислотой. Аппаратурное разделение стадий разложения апатита и кристаллизации полугидрата позволяет достигать высокой степени вскрытия сырья (на 97–98,5%) и получать концентрированную (45–48% P_2O_5) производственную кислоту, содержащую, %: CaO – 0,2–0,4; SO_3 – 0,5–0,8; (Fe, Al) $_2O_3$ – 1,0–1,2; F – 1,0–1,1 или 0,2–0,3 (при обесфторивании жидкой фазы пульпы содой).

В полугидратных процессах приходится отмывать водой и удалять из цеха нестабильный осадок сульфата кальция. Но переход его в дигидрат, особенно при добавке в водную суспензию небольшого количества стабилизатора (например, Ca(OH) $_2$), происходит медленно, что позволяет удалять его с помощью гидротранспорта, т. е. перекачивать суспензию по трубам. Вследствие более высоких температуры и концентрации P_2O_5 в жидкой фазе, в полугидратных процессах степень выделения фтора в газовую фазу значительно больше, чем в дигидратных и составляет 15–50 %; его возможно утилизировать. В целом технологический выход P_2O_5 в полугидратных процессах на 1–2% меньше, чем в дигидратных, соответственно уменьшается и товарный выход.

В последнее время в мировой практике нашли широкое распространение полугидратно-дигидратные процессы, позволяющие достигать очень высокого (98–98,5%) выхода P_2O_5 в кислоту и получать отбросный гипс с небольшим (менее 0,1%) содержанием водорастворимого P_2O_5 , пригодный для последующей переработки. В отличие от полугидратного способа, где путем поддержания высокой температуры стремятся осадить стабильный, медленно гидратирующийся полугидрат, в комбинированных процессах условия гидратации целенаправленно регулируют, добиваясь выделения крупнокристаллического (200–500 × × 40–80 мкм) гипса с небольшим содержанием захваченного P_2O_5 . Первые варианты комбинированного процесса включали осаждение полугидрата при смешении фосфорита с оборотной фосфорной и серной кислотами при 90–95°C, охлаждение суспензии до 50–65°C и гидратацию полугидрата с введением затравочных кристаллов гипса, серной кислоты и активного диоксида кремния для связывания фторид-ионов, которые в сочетании с ионами Al $^{3+}$ замедляют оводнение. Длительность гидратации – 5–16 ч, осадок

после отмывки содержит 1,8–1,9 моль H_2O на 1 моль $CaSO_4$, 0,3% общего P_2O_5 (в дигидратном процессе 0,5–1,5%) и всего 0,02–0,08 % водорастворимого P_2O_5 . Поскольку осаждение полугидрата и его гидратация осуществляется в растворах примерно одинакового состава, описанный способ позволяет получать фосфорную кислоту концентрации не более 32% P_2O_5 . На производство 1 т P_2O_5 затрачивается 2,95 т фосфорита (1,03 т P_2O_5 ; 2,72 т H_2SO_4), 0,25 т пара, 160 кВт·ч электроэнергии.

Более перспективны разработанные в последние годы полугидратно-дигидратные способы с промежуточным отделением продукционной кислоты. Осаждение полугидрата осуществляется при 85–95°C в растворах концентрации 40–50 % P_2O_5 , суспензию фильтруют, центрифугируют или отстаивают, отбирая в качестве продукции концентрированную кислоту; осадок репульпируют в растворах, содержащих 10–25% P_2O_5 и 5–10% H_2SO_4 , и осуществляют гидратацию полугидрата при 55–75°C.

При производстве полугидратным и полугидратно-дигидратным способами концентрированной (35–50% P_2O_5) фосфорной кислоты абсорбцию фтористых газов, представляющих собой смесь SiF_4 с небольшим количеством HF , осуществляют с получением продукционной гексафторкремниевой кислоты. В этом случае концентрация фтора в газах достигает 2–10 г/м³, для его извлечения применяют камеры с разбрызгивающими валками, абсорберы с плавающей шаровой (АПН) или кольцевой (АПКН) насадкой, абсорберы Вентури. Последние просты по устройству, могут эксплуатироваться при высоких скоростях газа (20–30 м/с), обладают небольшим гидравлическим сопротивлением (400–600 Па) и нашли широкое применение.

3.2.3. Концентрирование фосфорной кислоты

Для производства двойного суперфосфата, аммофоса, нитроаммофоски требуется фосфорная кислота концентрацией 45–55% P_2O_5 , а для получения полифосфатов аммония и жидких удобрений – 72–83% P_2O_5 . В таких случаях экстракционную фосфорную кислоту подвергают выпариванию. Так как над чистой фосфорной кислотой любых концентраций (вплоть до 98%-ной H_3PO_4) пар состоит только из воды, теоретически выпариванием можно получить растворы очень высокой концентрации. Практически выпарка

осложняется коррозией материалов аппаратуры, которая сильно увеличивается с повышением температуры и концентрации кислоты. Кроме того, выпарку затрудняет выделение осадков – содержащихся в кислоте примесей, растворимость которых с увеличением концентрации кислоты уменьшается. Осадки инкрустируют греющие поверхности, ухудшая теплопередачу.

На отечественных системах экстракции проектной мощностью 110 тыс. т P_2O_5 в год для концентрирования кислоты от 28–30 до 52–55% P_2O_5 обычно устанавливают 3–4 однокорпусных вакуум-выпарных аппарата (рис. 22) с выносной греющей камерой, обогреваемой паром ($130^\circ C$).

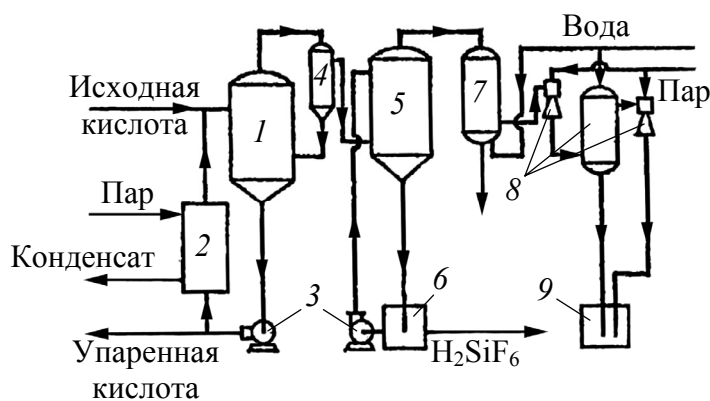


Рис. 22. Схема вакуум-выпарной установки для концентрирования фосфорной кислоты:

- 1 – корпус выпарного аппарата (испаритель); 2 – греющая камера; 3 – циркуляционные насосы; 4 – брызгоуловитель;
- 5 – абсорбер фтористых газов (промывная башня);
- 6 – барометрический сборник раствора H_2SiF_6 ;
- 7 – поверхностный конденсатор; 8 – двухступенчатая эжекторная установка; 9 – барометрический бак (затвор)

С помощью вакуум-насоса внутри аппарата поддерживается разрежение $\sim 0,09$ МПа. Это позволяет осуществлять выпаривание при сравнительно низких ($80\text{--}90^\circ C$) температурах. Корпус аппарата гуммирован, нагревательная камера графитовая (графитовые блоки с просверленными каналами для кислоты и пара, площадь теплообменной поверхности ~ 158 м²). Для уменьшения инкрустации нагревателя процесс осуществляют при интенсивной принудительной циркуляции (кратность циркуляции 100–150) концентрированной кислоты, непрерывно добавляя к ней слабую кислоту. Благодаря этому концентрация циркулирующего раствора

после смешения мало изменяется. Растворимость примесей в такой кислоте значительно меньше, чем в исходной. Поэтому при смешении содержащиеся в слабой кислоте примеси кристаллизуются. Их предпочтительно вначале отделять в отстойнике и лишь после этого направлять в выпарной аппарат. Упаренную кислоту отбирают из циркуляционного контура непрерывно.

На внутренних поверхностях греющих трубок отлагаются примеси, состоящие из сульфата кальция и кремнефторидов. Это требует частых промывок аппарата водой – через трое суток. При более длительной работе инкрустации становятся плотными, и их приходится удалять механическим способом с последующей промывкой греющей поверхности 4–5%-ным раствором H_2SiF_6 ; очищенный от фтора водяной пар отсасывается с помощью двухступенчатой парожекторной установки, снабженной барометрическим конденсатором.

Упаренная кислота (полученная из апатита) имеет плотность 1650 – 1750 кг/м³, ее примерный состав, %: P_2O_5 – 52–54, SO_3 – 3,4–4,2; $(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ – 1,2–1,3; SiO_2 – 0,1–0,4; F – 0,5–0,8.

Для выпарки экстракционной фосфорной кислоты используют также барботажные концентраторы – камеры из кислотоупорного материала, в которых выпаривание производится при барботаже через поверхностный слой кислоты горячих топочных газов. Теплопередающая поверхность здесь отсутствует, теплопередача осуществляется при непосредственном соприкосновении горячих газов и кислоты; при этом выделяющиеся осадки остаются во взвешенном состоянии и выносятся из аппарата вместе с кислотой, которая затем очищается отстаиванием. Топочные газы вводятся в камеру с температурой 650–900°C и остывают в ней до 110–120°C, нагревая кислоту почти до этой же температуры. Особенно интенсивно работают концентраторы с погружным горением природного газа; погружные горелки выполняют из графита. Уходящий из барботажных концентраторов и аппаратов с погружным горением газ уносит значительное количество тумана фосфорной кислоты, который необходимо уловить в электрофильтрах. При очистке отходящих газов, содержащих 8,5–9 г/м³ фтора (после разбавления воздухом перед электрофильтром – около 3 г/м³). Получают растворы H_2SiF_6 с высоким содержанием P_2O_5 ; использование их затруднено. Образование тумана, кроме того, увеличивает потери P_2O_5 и является причиной загрязнения окружающей среды.

Такие аппараты большей частью применяются для получения суперфосфорной кислоты – в этом случае на выпарку подают растворы 54–55% концентрации P_2O_5 (после вакуум-упарки). Для этой цели возможно использование и вакуум-выпарных аппаратов при подаче в греющую камеру пара высокого давления (~3 МПа).

Фосфорная кислота, полученная экстракцией из небогатых фосфоритов, содержащих соединения магния (доломит), при выпарке обычным способом до концентрации 37–38% P_2O_5 после охлаждения ниже 30–40°C загустевает и теряет текучесть. Причиной этого является разложение при выпарке $MgSiF_6$ с удалением газообразного SiF_4 и образованием коллоидного раствора MgF_2 ; при его охлаждении система загустевает в вязкую малоподвижную массу (гель). Добавка к выпариваемой кислоте активного диоксида кремния (например, кремнегеля) облегчает химическое взаимодействие MgF_2 с фосфорной кислотой – при повышенной температуре идет реакция



в результате которой фтор удаляется в виде SiF_4 и образуется растворимый мономagneзийфосфат. Это позволяет выпаривать кислоту до концентрации 50–53% P_2O_5 без ее последующего загустевания.

3.2.4. Очистка фосфорной кислоты

Экстракционная фосфорная кислота содержит ряд примесей, основными из которых являются соединения железа, алюминия, магния, кальция, натрия, кремния, фтора и серы.

В зависимости от направления использования этой кислоты и вида сырья, из которого она получена, определяют, от каких из указанных примесей и каким способом ее следует очищать.

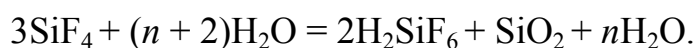
При использовании экстракционной фосфорной кислоты, полученной из апатитового концентрата вместо более дорогой термической, для производства технических фосфатов (например, синтетических моющих средств) и кормовых фосфатов ее необходимо очищать от соединений фтора.

Для производства любых форм фосфорсодержащих удобрений не требуется очистка кислоты, полученной из апатитового концентрата. Очистка же кислоты из каратауских фосфоритов от соединений магния (при переработке фосфоритной муки марки Р

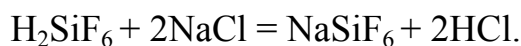
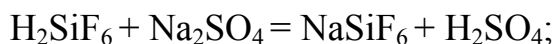
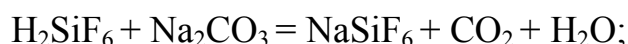
в кислоте содержится 2,4–3,0% MgO) даст возможность упаривать ее до тех же концентраций, что и кислоту, полученную из апатитового концентрата, а значит, также использовать ее для производства фосфорсодержащих удобрений любых форм, а не только аммофоса, который в настоящее время получают из неупаренной кислоты, содержащей 20–22% P₂O₅.

Существует несколько способов очистки экстракционной фосфорной кислоты.

1. Обесфторивание кислоты при ее концентрировании методом выпарки. При упаривании кислоты в вакуум-выпарных аппаратах до концентрации 52–55% степень выделения фтора в газовую фазу составляет 80–90%. Содержание фтора в упаренной кислоте составляет 0,5–0,8%. При выпарке в барабанных концентраторах с получением суперфосфорной кислоты с концентрацией 70–76% P₂O₅ остаточное содержание фтора уменьшается до 0,05–0,15%. Эта же задача может быть решена путем продувки упаренной фосфорной кислоты горячим воздухом или дымовыми газами в колонном аппарате или добавке в ее состав активного кремнезема. В обоих случаях очистка отходящих газов от соединений фтора осуществляется путем абсорбции водой с получением гексафторкремневой кислоты:



2. Осаждение соединений фтора в виде труднорастворимых соединений – кремнефторидов натрия или калия. В качестве осадителей используются растворимые соли натрия – сода, сульфат или хлорид натрия. При этом происходят реакции:



Образующийся кремнефторид натрия выпадет в осадок, так как его растворимость при 20°C составляет 0,78%. При избытке осадителя степень выделения фтора существенно возрастает, и остаточная концентрация фтора в кислоте снижается до 0,5–0,1% при увеличении избытка осадителя до 150–300%.

При использовании в качестве осадителей поташа или других солей калия степень выделения фтора существенно возрастает, так

как растворимость в воде кремнефторида калия значительно ниже, чем кремнефторида натрия.

В качестве осадителей наибольшее применение получила сода или смесь соды с жидким стеклом. Поташ из-за высокой стоимости промышленного применения не получил. В результате осаждения образуется мелкодисперсный осадок NaSiF_6 , который выделяют из жидкой фазы методом отстаивания или фильтрации на фильтпрессах. Для интенсификации этих процессов в состав суспензии вводят флокулянты.

Обессульфачивание фосфорной кислоты осуществляют путем осаждения ионов SO_4^{2-} солями кальция, стронция или бария:



Наиболее высокая степень очистки от ионов SO_4^{2-} достигается при использовании в качестве осадителей солей стронция или бария, так как растворимость сульфата стронция и бария намного меньше, чем растворимость сульфата кальция.

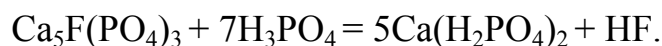
С использованием метода осаждения разработаны и внедрены в промышленность способы получения триполфосфата натрия на основе экстракционной фосфорной кислоты.

3. Очистка кислоты с использованием органических растворителей основана на экстрагировании ими фосфорной кислоты из ее водных растворов с последующим отделением экстракта от остальной части «грязной кислоты» отстаиванием и выделением очищенной кислоты из растворителей путем реэкстракции водой или дистилляцией. В качестве растворителей используют различные органические соединения – метилизобутилкетон, изобутанол, трибутилфосфат, изопропиловый спирт, ацетон, триалкиламин и др. Исходную упаренную кислоту смешивают с растворителем при температуре 25–40°C. В результате большая часть фосфорной кислоты переходит в органическую фазу. При этом примеси, содержащиеся в исходной кислоте, остаются в водной фазе. После разделения органической и водной фаз очищенную кислоту отделяют от растворителя промывкой водой с последующим отстаиванием. Выход очищенной кислоты составляет 70%, остальную часть – «грязную кислоту» – используют в производстве удобрений.

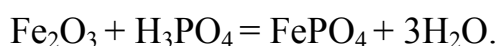
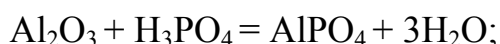
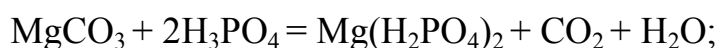
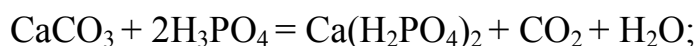
Содержание примесей в очищенной кислоте не превышает 0,01%, поэтому она используется для производства технических, кормовых и после дополнительной очистки – пищевых фосфатов вместо термической фосфорной кислоты.

3.2.5. Производство двойного суперфосфата

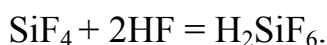
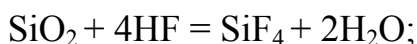
Двойной суперфосфат получают путем разложения природных фосфатов экстракционной фосфорной кислотой. При этом фторапатит вступает во взаимодействие с фосфорной кислотой с образованием дигидрофосфата кальция по реакции



Одновременно с фторапатитом разлагаются и примеси, содержащиеся в природных фосфатах:



Выделяющийся фтористый водород реагирует с кремнеземом с образованием тетрафторида кремния и гексафторкремниевой кислоты:



При этом часть фтора выделяется в газовую фазу в виде SiF_4 , а большая его часть остается в составе готового продукта в виде H_2SiF_6 и кремнефторидов.

Стехиометрическую норму расхода фосфорной кислоты рассчитывают по указанным реакциям, зная состав исходного сырья.

Для производства двойного суперфосфата норму расхода фосфорной кислоты выражают количеством P_2O_5 в виде фосфорной кислоты на 100 массовых частей фосфата.

С учетом указанных реакций на 1 моль CaO в фосфатном сырье расходуется 2 моля H_3PO_4 или 1 моль P_2O_5 . Следовательно, на 1 мас ч. CaO расходуется:

$$\frac{142}{56} = 2,54 \text{ мас. ч. } P_2O_5.$$

На 1 массовую часть MgO расходуется

$$\frac{142}{40} = 3,55 \text{ мас. ч. } P_2O_5.$$

На 1 массовую часть Al₂O₃ расходуется

$$\frac{142}{102} = 1,39 \text{ мас. ч. } P_2O_5.$$

На 1 массовую часть Fe₂O₃ расходуется

$$\frac{142}{160} = 0,89 \text{ мас. ч. } P_2O_5.$$

Однако часть P₂O₅ при получении двойного суперфосфата вносится с исходным сырьем, и эту часть P₂O₅ необходимо вычесть из расчетной нормы расхода. Таким образом, зная состав фосфатного сырья, можно рассчитать стехиометрическую норму расхода термической фосфорной кислоты в пересчете на P₂O₅ по уравнению

$$H^\circ = 2,54 \cdot C_{CaO} + 3,55 \cdot C_{MgO} + 1,39 \cdot C_{AlO_3} + 0,89 \cdot C_{Fe_2O_3} - C_{P_2O_5}.$$

где H[°] – норма расхода фосфорной кислоты, мас. ч. P₂O₅; C_{CaO}, C_{MgO}, C_{AlO₃}, C_{Fe₂O₃} – содержание соответствующих оксидов в сырье, мас. %; C_{P₂O₅} – содержание P₂O₅ в фосфате, мас. %;

Однако экстракционная фосфорная кислота содержит в своем составе серную кислоту, а также растворимые соли Mg(H₂PO₄)₂, Fe(H₂PO₄)₃, Al(H₂PO₄)₃, поэтому при расчете нормы расхода экстракционной фосфорной кислоты необходимо вводить соответствующие поправки.

Норму расхода экстракционной фосфорной кислоты, содержащей, %: P₂O₅ – x, CaO – x₁, MgO – x₂, Al₂O₃ – x₄, Fe₂O₃ – x₄ и SO₃ – x₅ рассчитывают по формуле

$$H_c = \frac{H \cdot x}{x - 2,54 \cdot x_1 - 3,55 \cdot x_2 - 1,39 \cdot x_3 - 0,89 \cdot x_4 + 1,78 \cdot x_5},$$

где H_c – норма расхода экстракционной фосфорной кислоты, массовых частей P₂O₅ на 100 массовых частей фосфатов.

Фазовый состав продуктов взаимодействий кальцийфторапатита с фосфорной кислотой можно установить с использованием диаграммы растворимости в системе CaO–P₂O₅–H₂O. Изотерма растворимости в этой системе при температуре 25°C представлена на рис. 23.

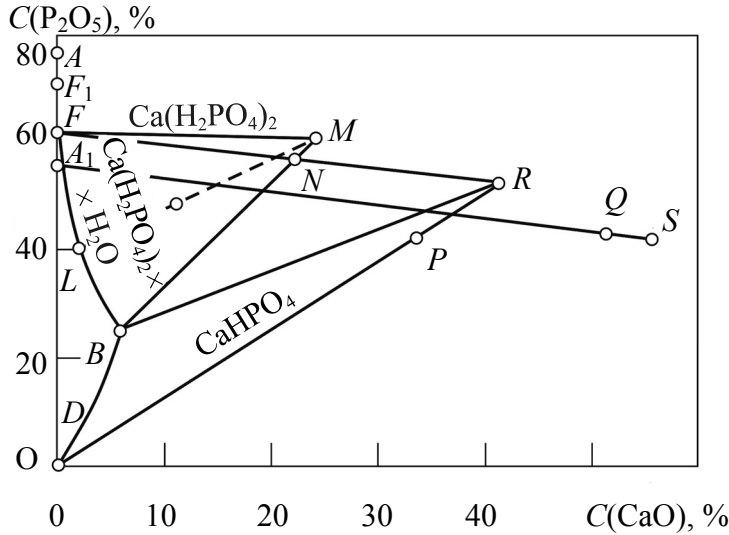
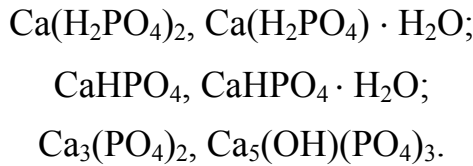


Рис. 22. Изотерма растворимости системы CaO–P₂O₅–H₂O при 25°C:
 M – Ca(H₂PO₄)₂; N – Ca(H₂PO₄)₂ · H₂O; R – CaHPO₄; P – CaHPO₄ · H₂O;
 Q – Ca₃(H₂PO₄)₂ · H₂O; S – Ca₅(PO₄)₃ · OH

В этой системе существуют следующие соли:



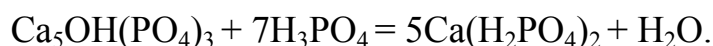
Состав и свойства этих солей представлены в табл. 8.

Таблица 8

Состав и свойства фосфатных солей кальция

Химическая формула	Массовое содержание оксида, %			ПР	Точка на поле диаграммы
	P ₂ O ₅	CaO	H ₂ O крист.		
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	60,65	23,96	–	7,2 · 10 ⁻²	M
Ca(H ₂ PO ₄) · H ₂ O	56,3	22,3	7,1	6,0 · 10 ⁻⁴	N
CaHPO ₄	52,2	41,12	0	1,5 · 10 ⁻⁷	R
CaHPO ₄ · H ₂ O	41,2	32,6	20,9	2,6 · 10 ⁻⁷	P
Ca ₃ (PO ₄) ₂	45,8	54,2	0	1,2 · 10 ⁻²⁹	Q
Ca ₅ (OH)(PO ₄) ₃	42,4	55,8	0	37 · 10 ⁻⁵⁸	S

На приведенной изотерме точка *O* изображает состав воды. В этой точке концентрации CaO и P_2O_5 равны нулю. Точки, лежащие на осях абсцисс и ординат, характеризуют состав двухкомпонентных систем $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$, причем точка *A* соответствует 100%-ной H_3PO_4 . В ней концентрация P_2O_5 составляет 72,4%. Точки в поле диаграммы характеризуют составы трехкомпонентных систем. Кривая *FB* является геометрическим местом точек, характеризующих состав растворов, насыщенных дигидрофосфатом кальция, кривая *BD* изображает состав растворов, насыщенных гидрофосфатом кальция. Точка *B* изображает состав раствора, насыщенного обеими солями. Треугольник *FBN* изображает поле кристаллизации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, треугольник *RBD* – поле кристаллизации CaHPO_4 . Треугольник *NBR* соответствует полю совместной кристаллизации двух твердых солей – $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaHPO_4 . Точка *S* соответствует составу гидроксидапатита $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$. Процесс растворения гидроксидапатита в фосфорной кислоте, состав которой соответствует точке *A*₁, изображается лучом растворения *A*₁*S*, который по правилу соединительной прямой соединяет точку, соответствующую составу исходной фосфорной кислоты *A*₁ и точку состава гидроксидапатита *S* прямой линией. При смешении гидроксидапатита с фосфорной кислотой происходит его разложение по уравнению



Образовавшийся дигидрофосфат кальция вначале переходит в жидкую фазу с образованием ненасыщенного раствора. По мере протекания реакции концентрация $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в растворе увеличивается и достигает насыщения в точке пересечения луча растворения с линией раствора *FR*, насыщенного по $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. При дальнейшем растворении образующийся дигидрофосфат кальция кристаллизуется, а состав раствора постепенно изменяется по линии *FB*. Процесс кристаллизации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ изображается лучом кристаллизации, который соединяют точки, отвечающие составу насыщенного раствора и составу соли. Для насыщенного раствора, состав которого характеризуется точкой *L*, луч кристаллизации $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изображается линией *LN*. Зная состав пересыщенного раствора (например, точка *E*), легко найти состав насыщенного маточного раствора. Для этого через точки состава $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{N}$ и состава пересыщенного раствора *E* проводят

луч кристаллизации до пересечения с линией насыщения BF по правилу соединительной прямой. Точка пересечения L будет характеризовать состав насыщенного маточного раствора. Доля кристаллов $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ по правилу рычага равна отношению отрезков $LE : EN$. Таким образом, по мере растворения гидроксид-апатита в фосфорной кислоте с концентрацией выше 30% P_2O_5 состав раствора будет изменяться по линии FB , и в твердую фазу будет выделяться дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В точке B раствор насытится обеими солями и в дальнейшем будет происходить совместная кристаллизация двух солей $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и CaHPO_4 . Однако по достижении точки B в практических условиях процесс разложения прекращается.

При использовании фосфорной кислоты низкой концентрации (20–25%) первой кристаллизующейся солью будет CaHPO_4 , которая нерастворима в воде, и фосфор из нее будет усваиваться только на кислых почвах. Поэтому для получения двойного суперфосфата используют фосфорную кислоту с концентрацией выше 28% P_2O_5 .

При увеличении температуры растворимость дигидрофосфата кальция растет, а гидрофосфата кальция уменьшается. Поэтому в практических условиях разложение природных фосфатов фосфорной кислотой проводят при температуре 60–115°C.

Процесс разложения природных фосфатов фосфорной кислотой является типичным гетерогенным процессом, протекающим в системе жидкость – твердое тело, поэтому для его интенсификации так же, как и при производстве простого суперфосфата, необходимо увеличивать концентрацию фосфорной кислоты, температуру и поверхность контакта фаз при интенсивном перемешивании суспензии.

В качестве исходного сырья для получения двойного суперфосфата используются флотационные концентраты с максимальным размером частиц 0,15–0,16 мм. В некоторых случаях для увеличения поверхности контакта фаз осуществляют дополнительное измельчение сырья до крупности частиц 0,074 мм.

При выборе концентрации фосфорной кислоты необходимо учитывать то, что процесс разложения природных фосфатов фосфорной кислотой состоит из двух стадий. Первая стадия начинается в момент смешения природного фосфата с фосфорной кислотой и завершается в момент образования насыщенного раствора

по дигидрофосфату кальция. Вторая стадия начинается в момент образования насыщенного раствора и завершается по достижении полного разложения фосфата.

На этой стадии происходит кристаллизация дигидрофосфата кальция на зернах неразложившегося фосфата с образованием пленки продуктов реакции, которая препятствует диффузии ионов водорода из объема жидкой фазы к поверхности неразложившегося фосфата. По мере протекания реакции концентрация фосфорной кислоты в жидкой фазе уменьшается, а толщина пленки продуктов реакции увеличивается. Поэтому скорость разложения с течением времени резко уменьшается, и для завершения второй стадии требуется очень длительное время, составляющее 15–30 сут. Но даже столь длительное время не обеспечивает полного разложения фосфатов. Обычно коэффициент разложения не превышает 85–90%.

Кинетические закономерности процесса разложения фосфатов для обеих стадий существенно различаются.

На рис. 24 представлена изохрона растворения апатита в частично нейтрализованных растворах фосфорной кислоты при различной степени нейтрализации для первой стадии процесса при температуре 40°C. Для сопоставления на этом же рисунке приведена изотерма растворимости в системе CaO–P₂O₅–H₂O при температуре 40°C (линия ABC).

Представленные данные показывают, что с повышением концентрации фосфорной кислоты независимо от степени ее нейтрализации скорость разложения вначале возрастает, достигает максимума при концентрации 25–30% P₂O₅, после чего начинает снижаться. Положение максимума по концентрации фосфорной кислоты совпадает с положением эквотонической точки *B* на диаграмме растворимости системы CaO–P₂O₅–H₂O при температуре 40°C. В этой точке концентрация ионов кальция в жидкой фазе максимальна, следовательно, движущая сила диффузии этих ионов в растворе также наибольшая. Это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией разложения является диффузия ионов кальция от поверхности зерен фосфата в объем жидкой фазы. Следовательно, оптимальная концентрация фосфорной кислоты для осуществления первой стадии разложения составляет 25–30%. Однако первая стадия процесса протекает с достаточно высокой скоростью и завершается в течение 20–30 мин. При этом коэффициент

разложения природных фосфатов не превышает 10–20%. Поэтому определяющее влияние на скорость разложения природных фосфатов в производстве двойного суперфосфата оказывает вторая стадия процесса, сопровождающаяся кристаллизацией $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \times \text{H}_2\text{O}$ из насыщенного раствора на поверхности зерен неразложившегося фосфата с образованием пленки продуктов реакции, препятствующей диффузии ионов водорода.

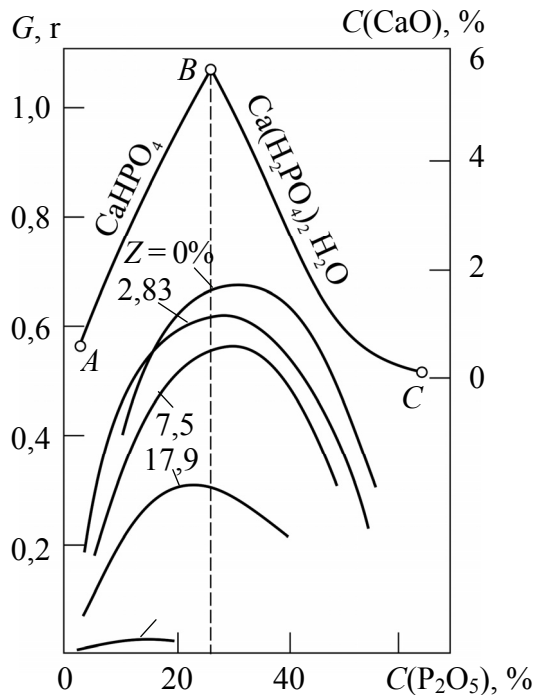


Рис. 24. Сопоставление изохрон растворения апатита в частично нейтрализованных растворах фосфорной кислоты (при различной степени нейтрализации) с изотермой системы $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ при 40°C (кривая *ABC*)

Изохроны растворения апатита для второй стадии процесса в зависимости от концентрации фосфорной кислоты представлены на рис. 25.

Представленные данные показывают, что оптимальная концентрация фосфорной кислоты для осуществления второй стадии процесса составляет 47–48% P_2O_5 , что требует использования упаренной экстракционной фосфорной кислоты. Таким образом, условия разложения природных фосфатов фосфорной кислотой на первой и второй стадиях различны. Для первой стадии целесообразно

использовать разбавленную фосфорную кислоту с концентрацией не выше 30% P_2O_5 , а для второй стадии – концентрированную с концентрацией выше 48% P_2O_5 . Создать такие условия в одном и том же аппарате практически невозможно. Поэтому в промышленности существуют два различных способа производства двойного суперфосфата – камерный и поточный. В камерном способе стремятся создать наиболее благоприятные условия для протекания второй стадии процесса, так как именно эта стадия лимитирует весь процесс. С этой целью разложение природных фосфатов осуществляют упаренной экстракционной фосфорной кислотой с концентрацией 52–54% P_2O_5 .

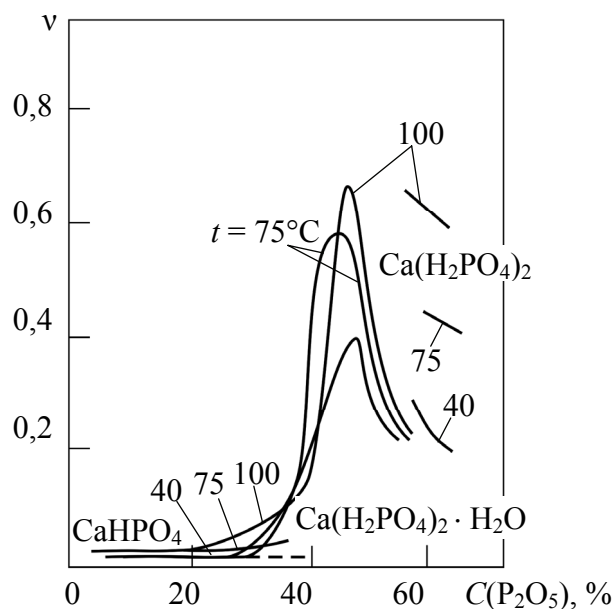


Рис. 25. Изохроны растворения апатита в насыщенных растворах $CaO-P_2O_5-H_2O$ при 40, 75 и 100°C

При этом по мере протекания реакции образуется загустеваящая суспензия, которая с течением времени схватывается и затвердевает в рассыпчатый продукт за счет кристаллизации дигидрофосфата кальция, поэтому окончательное разложение фосфатов происходит в твердой фазе на стадии складского дозревания.

По технологическому режиму и аппаратурному оформлению производство двойного суперфосфата камерным методом полностью аналогично производству простого суперфосфата. Оно состоит из следующих стадий.

1. Смешение природных фосфатов с упаренной экстракционной фосфорной кислотой в трех-, четырехкамерном смесителе. Время смешивания составляет 5–6 мин во избежание загустевания суспензии.

2. Созревание суперфосфатной массы в камере при температуре 100–110°C в течение 1–1,5 ч. При этом коэффициент разложения фосфата составляет 60–70%.

3. Дозревание суперфосфата на складе в течение 15–30 сут при температуре 40–60°C, при этом коэффициент разложения равен 80–85%, содержание P_2O_5 своб составляет 8–9 мас. %.

4. Нейтрализация суперфосфата путем смешения с нейтрализующими добавками. Содержание P_2O_5 своб после нейтрализации составляет 1,8–2,2 мас. %.

5. Гранулирование суперфосфата путем окатывания в барабанном вращающемся грануляторе при увлажнении до 15–18%.

6. Сушка гранул в барабанной сушилке до остаточной влажности 3–4%.

7. Классификация гранул путем просеивания на двухситном грохоте с целью выделения товарной фракции с размером гранул 1–4 мм.

В зависимости от качества фосфатного сырья готовый продукт содержит 43–49% P_2O_5 усв, 3–4% H_2O , статическая прочность гранул не менее 1,8 МПа, содержание товарной фракции 1–4 мм не менее 80%, рассыпчатость 100%.

С учетом полной аналогии технологии получения двойного суперфосфата камерным методом с производством простого суперфосфата этот метод имеет те же недостатки, что и производство простого суперфосфата, а именно необходимость применения концентрированной фосфорной кислоты, длительное складское дозревание суперфосфата, сопровождающееся выделением фтористых газов в атмосферу, что приводит к загрязнению окружающей среды вредными примесями и создает антисанитарные условия труда для обслуживающего персонала.

По этим причинам камерный метод производства двойного суперфосфата на современных предприятиях практически не используется.

В настоящее время основными методами получения двойного суперфосфата являются бескамерные поточные методы. В бескамерных

методах тонкоизмельченные фосфориты обрабатывают при 50–100°C в течение 1,5–2 ч 28–36%-ной экстракционной фосфорной кислотой P_2O_5 , что в наибольшей степени соответствует оптимальным условиям для первой стадии процесса разложения. Но такая низкая начальная концентрация фосфорной кислоты неблагоприятна для протекания второй стадии процесса, так как в указанных условиях раствор насыщается гидрофосфатом кальция или смесью $CaHPO_4$ и $Ca(H_2PO_4) \cdot H_2O$, которые кристаллизуются на поверхности зерен неразложившегося фосфата и препятствуют диффузии ионов водорода, поэтому дальнейшее разложение фосфата практически не идет. Коэффициент разложения природных фосфатов практически не зависит от начальной концентрации фосфорной кислоты, от температуры и времени разложения и составляет 50–60%. При этом образуется незагустевающая суспензия, которая легко перекачивается насосами. Для завершения процесса разложения и получения готового продукта образовавшаяся суспензия подвергается сушке и гранулированию. При сушке суспензии происходит испарение воды, в результате чего концентрация фосфорной кислоты в жидкой фазе повышается, и система переходит в область, равновесную с дигидрофосфатом кальция за счет растворения пленки гидрофосфата кальция. При этом реакционная поверхность обновляется, скорость реакции увеличивается и процесс разложения завершается с образованием дигидрофосфата кальция. После сушки и гранулирования коэффициент разложения природных фосфатов возрастает до 85–90%, содержание P_2O_5 _{усв} составляет 46–49%, P_2O_5 _{своб} – 8–10%, содержание влаги – 3,5–4,0%. Для снижения свободной кислотности полученные гранулы подвергаются нейтрализации тонкоизмельченным мелом или костяной мукой, или аммиаком, в результате чего содержание P_2O_5 _{своб} снижается до 3,5–4%.

В современных схемах производства двойного суперфосфата поточным методом процессы сушки суспензии, доразложения фосфатов и гранулирование продукта осуществляется в одном и том же аппарате – барабанном грануляторе-сушилке (аппарат БГС). Технологическая схема получения двойного суперфосфата поточным методом с использованием аппарата БГС представлена на рис. 26.

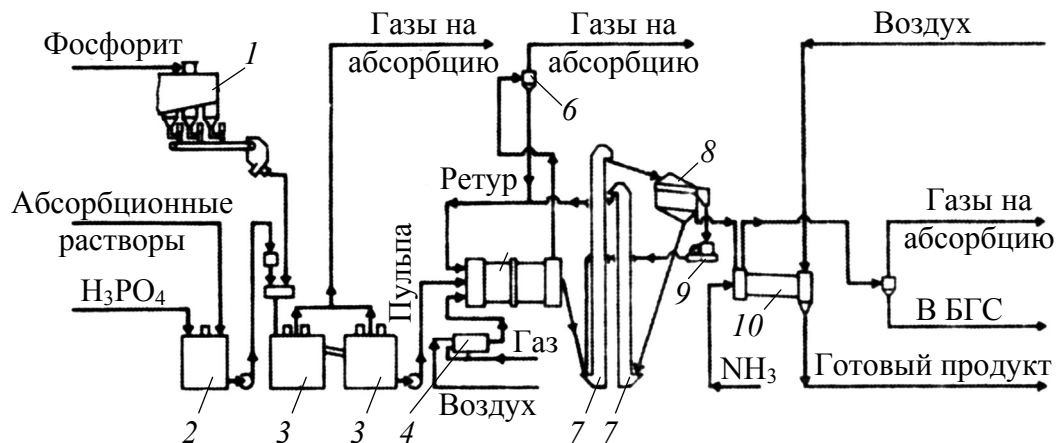


Рис. 26. Схема получения гранулированного двойного суперфосфата поточным методом с аппаратом БГС:

1 – бункер; 2 – сборник; 3 – реакторы; 4 – топка; 5 – аппарат БГС; 6 – циклон; 7 – элеваторы; 8 – грохот; 9 – дробилка; 10 – аммонизатор

В качестве исходного сырья для получения двойного суперфосфата поточным методом используются легкоразлагаемые фосфориты. Для интенсификации процесса разложения они подвергаются дополнительному измельчению до крупности 0,074 мм. Измельченный фосфорит из бункера (1) с помощью весового дозатора загружается в смеситель, куда из бака (2) с помощью насоса и расходомера дозируется экстракционная фосфорная кислота с концентрацией 28–36%. Из смесителя суспензия непрерывно поступает в реакторы (3), соединенные переточным устройством. Объем реакторов должен обеспечивать суммарное время пребывания суспензии в течение 60–90 мин. Процесс разложения происходит при 70–90°C при интенсивном перемешивании суспензии. За это время коэффициент разложения фосфата составляет 50–60%. Образовавшаяся суспензия с помощью насоса подается в аппарат БГС (5), в который из топки (4) поступают дымовые газы с температурой 550–600°C. Температура отходящих газов из БГС составляет 115–130°C. Отходящие газы очищаются от пыли в циклонах (6) и отправляются на абсорбцию от фтористых соединений.

Суспензия из реакторов распыляется сжатым воздухом с помощью пневматических форсунок на завесу падающих гранул.

На поверхности гранул происходит испарение воды, доразложение фосфата и кристаллизация дигидрофосфата кальция, в результате чего гранулы укрупняются и высушиваются в потоке

дымового газа до остаточной влажности 3–4%. Сухие гранулы, выходящие из БГС при температуре 100–105°C, с помощью элеватора (7) подаются на двухситный грохот (8), на котором выделяется товарная фракция с размером 1–4 мм. Более крупная фракция подвергается измельчению в дробилке (9) и вновь возвращается на грохот. Мелкая фракция с размером частиц менее 1 мм возвращается в аппарат БГС в виде внешнего ретура. Ретурное число составляет 1–2. Таким образом, в аппарате БГС совмещаются 3 процесса: сушка суспензии, доразложение фосфатов и гранулирование суперфосфата. Коэффициент разложения фосфорита в высушенном суперфосфате достигает 80–85%, содержание свободной P_2O_5 составляет 9–10%. Для уменьшения свободной кислотности готовый продукт нейтрализуют во вращающемся барабане (10) тонкоизмельченным мелом или аммиаком. После нейтрализации содержание свободной P_2O_5 в продукте снижается до 4–5%. Содержание усвояемой P_2O_5 составляет 43–47%.

Аппарат БГС (рис. 27) представляет собой вращающийся барабан диаметром 4–5 м и длиной 12–30 м, установленный под наклоном к горизонту 3–4°, в котором теплоноситель, суспензия и высушенные гранулы движутся прямококом. Внутри барабана расположены устройства, создающие плотную завесу из высушенных гранул – приемно-винтовая и подъемно-транспортная насадка и обратный шнек, возвращающий часть высушенных гранул с конца аппарата в его переднюю часть в виде внутреннего ретура, что резко уменьшает количество внешнего ретура. Таким образом, основным преимуществом поточного метода производства двойного суперфосфата по сравнению с камерным является исключение стадии длительного складского дозревания, сопровождающегося неорганизованными выбросами соединений фтора в атмосферу, что приводит к загрязнению окружающей среды и создает антисанитарные условия труда для обслуживающего персонала.

В поточных методах производства степень выделения фтора в газовую фазу в виде смеси HF и SiF составляет 50–55%, причем основная масса фтора выделяется из аппарата БГС вместе с отходящими дымовыми газами. Эти газы подвергаются тщательной очистке от пыли в циклонах, после чего направляются на абсорбцию соединений фтора водой с образованием гексафторкремневой кислоты, которая используется для получения фтористых солей.

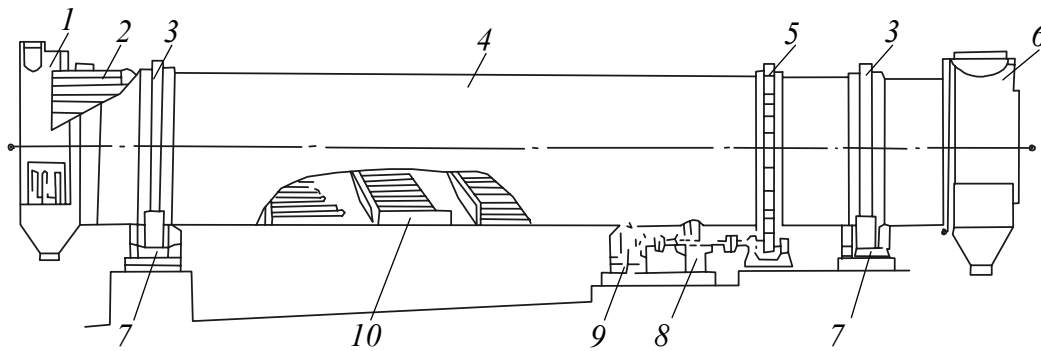


Рис. 27. Барабанный гранулятор-сушилка (БГС):
 1 – камера подачи топочных газов; 2 – лопасти передней части аппарата; 3 – бандажи; 4 – корпус; 5 – зубчатый венец;
 6 – выгрузочная камера; 7 – роликовые станины; 8 – редуктор;
 9 – электродвигатель; 10 – обратный шнек

Эти преимущества и обуславливают широкое применение поточных методов производства двойного суперфосфата по сравнению с камерным.

4. ПРОИЗВОДСТВО КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Комплексными минеральными удобрениями называются индивидуальные соли или смеси солей, содержащие в своем составе два или три питательных элемента: азот, фосфор, калий. По содержанию питательных элементов комплексные удобрения подразделяются на двойные NP, NK и PK удобрения и тройные, или полные, NPK-удобрения. К числу двойных удобрений относятся фосфаты аммония, нитрат калия и фосфаты калия. Эти вещества получают в результате химических реакций, протекающих при нейтрализации соответствующих кислот различными нейтрализующими добавками или в результате обменного взаимодействия различных солей в водных растворах. Тройные, или полные, удобрения получают двумя методами – либо путем механического смешивания простых односторонних удобрений, либо путем химического взаимодействия различных веществ, содержащих питательные элементы в водных растворах с последующим обезвоживанием, сушкой и гранулированием удобрений. В зависимости от способа получения комплексные удобрения подразделяются на смешанные и сложные. В смешанных удобрениях все питательные элементы содержатся в различных кристаллах или гранулах, поэтому при их внесении в почву нельзя добиться равномерного распределения питательных элементов по поверхности почвы.

В сложных удобрениях все три питательных элемента содержатся в одной грануле, благодаря чему улучшается их усвоение корневой системой растений и достигается более равномерное их распределение по поверхности почвы, поэтому сложные удобрения имеют существенные преимущества перед смешанными.

Качество комплексных удобрений оценивается по суммарному содержанию питательных элементов, по их соотношению и физико-механическим свойствам – гранулометрическому составу, прочности гранул, по гигроскопичности и слеживаемости. Все комплексные удобрения выпускаются только в гранулированном виде с крупностью гранул от 1 до 4 мм. Статическая прочность гранул составляет 2–3 МПа, рассыпчатость – 100%. Состав комплексных удобрений выражается двумя методами – массовым соотношением питательных элементов N : P₂O₅ : K₂O в долях единицы.

При этом за единицу принимается массовое содержание азота, а содержание P_2O_5 и K_2O выражается в долях единицы по отношению к содержанию азота. Например, удобрение марки 1 : 1,5 : 0,5, на одну массовую часть азота содержит 1,5 массовых частей P_2O_5 и 0,5 массовых частей K_2O . Однако при таком выражении состава удобрений нужно обязательно указывать суммарное содержание питательных элементов в массовых процентах. Так, если удобрение указанной марки содержит 39% питательных элементов, то содержание каждого питательного элемента составит: $N : P_2O_5 : K_2O = 12 : 18 : 9$. Тогда марку удобрения с соотношением $N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 1,5 : 0,5$ нужно дополнить суммарным содержанием питательных элементов, т. е. 39%. Поэтому в практических условиях марку комплексных удобрений чаще всего выражают соотношением питательных элементов, в массовых процентах, например: 12 : 12 : 14; 12 : 18 : 6 ; 16 : 16 : 16 ; 5 : 16 : 35 и т. д. Первая цифра означает содержание азота, вторая – содержание P_2O_5 , а третья – содержание K_2O в массовых процентах.

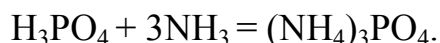
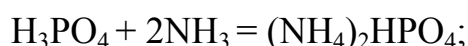
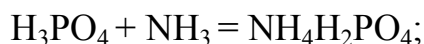
В том случае, если один из питательных элементов в составе удобрений отсутствует, его содержание обозначается нулем. Например, состав аммофоса выражают цифрами 12 : 52 : 0.

С учетом существенных преимуществ комплексных удобрений по сравнению с односторонними их производство развивается быстрыми темпами. В Республике Беларусь комплексные удобрения выпускаются на ОАО «Гомельский химический завод», с 2013 г. начат выпуск комплексных удобрений на ОАО «Беларуськалий».

4.1. Производство фосфатов аммония

4.1.1. Свойства фосфатов аммония

Фосфаты аммония образуются при нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком. В зависимости от количества аммиака образуются одно-, двух-, или трехзамещенные фосфаты аммония:



В технологии минеральных удобрений эти вещества получили следующие названия – моноаммонийфосфат (МАФ), диаммонийфосфат (ДАФ), триаммонийфосфат (ТАФ). Основные свойства этих соединений представлены в табл. 9.

Таблица.9

Свойства фосфатов аммония

Показатель	Фосфаты аммония		
	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$
Содержание, %:			
N	12,2	21,2	28,6
P_2O_5	61,8	53,8	48,3
Отношение N : P_2O_5	1 : 5,2	1 : 2,5	1 : 1,7
Температура плавления	192	разлагается	разлагается
Давление паров NH_3 , Па, при 100°C	0	667	85 600
Растворимость в воде при 25°C, г/100 г воды	41,6	72,1	17,7
pH 0,1M раствора	4,4	8,0	9,4

Представленные данные показывают, что фосфаты аммония являются безбалластными высококонцентрированными удобрениями, содержащими два питательных элемента – азот и фосфор. Наиболее концентрированным из них является триаммонийфосфат, в котором суммарное содержание N + P_2O_5 составляет 76,9%. Кроме того, в этом соединении наиболее благоприятное соотношение N : P_2O_5 , которое составляет 1 : 1,7. Однако триаммонийфосфат является термически неустойчивым соединением и в заметной степени разлагается уже при комнатной температуре, а при 100°C он разлагается полностью. Поэтому триаммонийфосфат в промышленных условиях не выпускается.

Наибольшей термической устойчивостью обладает моноаммонийфосфат, так как равновесное давление паров аммиака над ним при 100°C равно нулю. Разложение диаммонийфосфата в заметной степени происходит уже при 70°C, что усложняет условия его сушки. По этим причинам в промышленных условиях в качестве удобрения выпускается смесь моно- и диаммонийфосфата, содержащая 90% МАФ и 10% ДАФ. Эта смесь получила название аммофоса. Аммофос обладает хорошими физико-механическими свойствами – он практически не гигроскопичен, не слеживается,

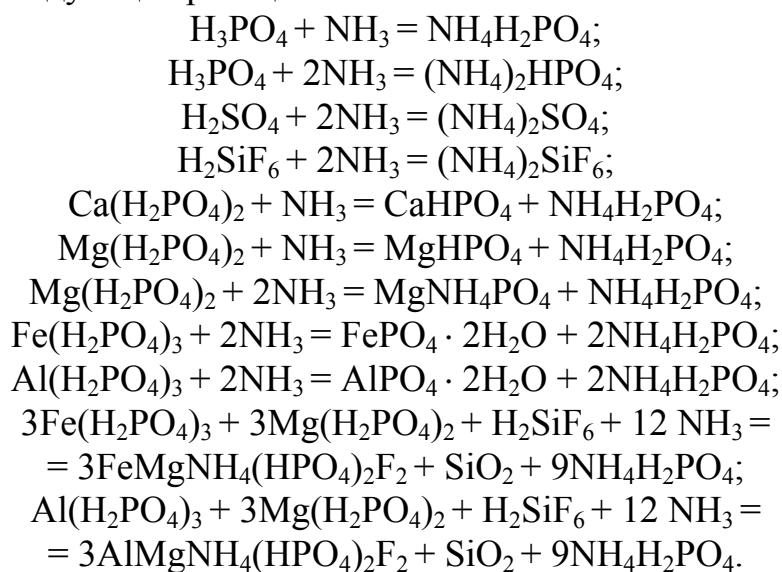
азот и фосфор содержатся в нем в усвояемой форме и легко усваиваются растениями на всех видах почв, поэтому производство аммофоса развивается бурными темпами и по масштабам выпускаемой продукции превышает объем производства двойного суперфосфата.

4.1.2. Физико-химические основы производства аммофоса

Исходным сырьем для производства аммофоса служат экстракционная фосфорная кислота и газообразный аммиак. Экстракционная фосфорная кислота содержит большое количество примесей – избыточную серную кислоту, гексафторкремневую кислоту, соединения кальция, магния, железа, алюминия, фториды и кремнефториды металлов.

Соединения кальция в исходной кислоте содержатся в виде $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$ (жидкая фаза) и $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (твердая фаза), соединения магния – в виде $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (жидкая фаза), MgSO_4 , $\text{MgSiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (твердая фаза). Соединения железа и алюминия – в виде $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ и $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ (жидкая фаза), $(\text{Fe}, \text{Al})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (твердая фаза).

При производстве аммофоса с заданным соотношением между $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ экстракционную фосфорную кислоту нейтрализуют газообразным аммиаком до $\text{pH} = 4\text{--}4,5$. При этом происходят следующие реакции:



В результате нейтрализации образуется часть водорастворимых соединений – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, которые переходят в жидкую фазу, и часть водонерастворимых соединений – CaHPO_4 , MgHPO_4 , $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также комплексные фторфосфаты железа, алюминия и магния, которые выпадают в осадок.

Степень выделения примесей в твердую фазу зависит от величины pH пульпы и характеризуется данными, представленными на рис. 28.

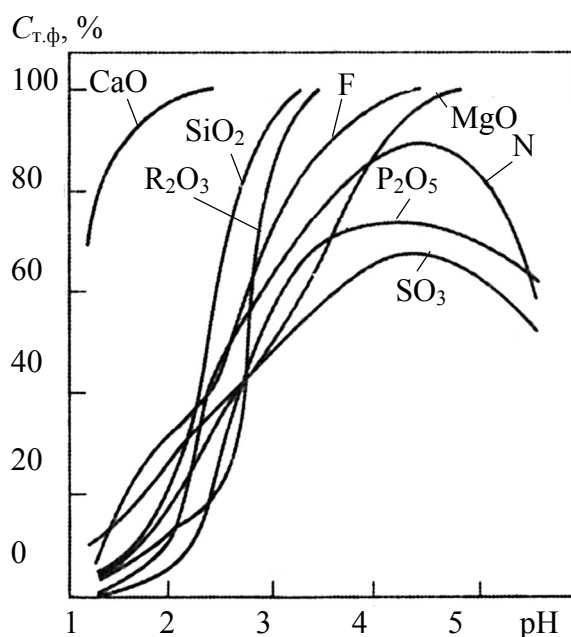


Рис. 28. Зависимость выделения компонентов в твердую фазу от pH суспензии

Представленные данные показывают, что максимальное выделение примесей, содержащихся в экстракционной фосфорной кислоте, в твердую фазу происходит при pH суспензии 4–4,5. Следовательно, при нейтрализации экстракционной фосфорной кислоты аммиаком образуется суспензия, реологические свойства которой зависят от концентрации кислоты. При нейтрализации неупаренной фосфорной кислоты образуются незагустевающие текущие суспензии, а при использовании упаренной кислоты в результате нейтрализации суспензии загустевают и теряют текучесть.

Это накладывает особые требования при выборе технологических параметров и аппаратного оформления процессов. Независимо

от концентрации фосфорной кислоты принципиальная схема получения аммофоса включает следующие стадии, представленные на рис. 29.

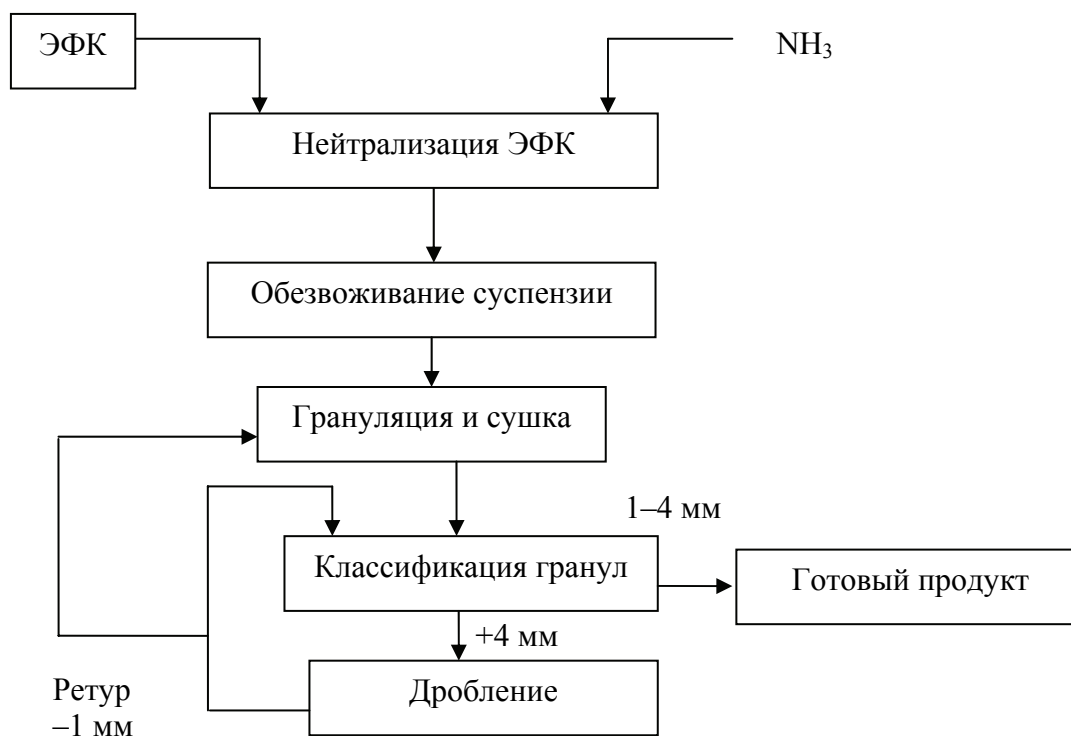


Рис. 29. Принципиальная схема производства аммофоса

Реакции нейтрализации являются практически необратимыми, поэтому выход продукта будет определяться кинетическими факторами.

Процесс нейтрализации является типичным гетерогенным процессом, протекающим в системе газ – жидкость. Для интенсификации таких процессов необходимо увеличивать концентрацию фосфорной кислоты, температуру и поверхность контакта реагирующих фаз. При выборе концентрации фосфорной кислоты необходимо учитывать реологические свойства получаемых суспензий. При использовании неупаренной экстракционной фосфорной кислоты образуются незагустевающие текущие суспензии, поэтому процесс нейтрализации осуществляется в одну ступень при соотношении $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,05-1,1$. При использовании упаренной экстракционной фосфорной кислоты суспензия загустевает вследствие кристаллизации фосфатов аммония и примесей при соотношении $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,6-0,7$. Поэтому

в данном случае процесс нейтрализации проводят в две стадии – на первой ступени до соотношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1-(0,6-0,7)$, а окончательная нейтрализация совмещается с процессом гранулирования аммофоса и осуществляется в барабанных аммонизаторах-грануляторах (аппаратах АГ). Необходимая температура процессов нейтрализации поддерживается главным образом за счет теплоты реакций и в зависимости от концентрации фосфорной кислоты составляет $100-150^\circ\text{C}$. Для развития поверхности контакта реагирующих фаз используется три типа аппаратов: емкостные барбатажные реакторы с перемешивающими устройствами, скоростные амонизаторы-испарители (аппараты САИ) и струйные трубчатые реакторы.

К недостаткам емкостных аппаратов с перемешивающими устройствами относятся их большой объем, высокая энергоемкость, сложность управления технологическим процессом и низкая надежность. Поэтому в современных схемах эти аппараты практически не используются.

Одним из наиболее эффективных аппаратов для нейтрализации фосфорной кислоты является аппарат САИ (рис. 30):

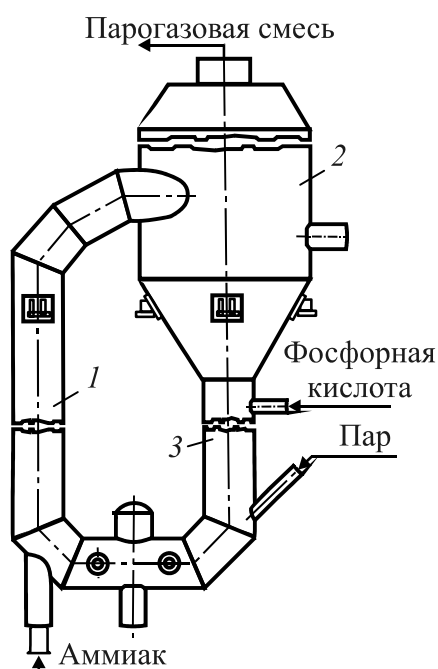


Рис. 30. Скоростной аммонизатор-испаритель:
1 – реакционная труба; 2 – сепаратор;
3 – циркуляционная труба

Этот аппарат состоит из реакционной и циркуляционной трубы и сепаратора. Фосфорная кислота непрерывно подается в реакционную трубу диаметром 0,6–0,8 м, в которую для поддержания необходимой температуры поступает также пар. В нижнюю часть реакционной трубы подается газообразный аммиак при соотношении $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,05\text{--}1,1$. При контактировании фосфорной кислоты с аммиаком происходит мгновенная реакция, сопровождающаяся большим выделением тепла, за счет чего суспензия вскипает и в ней образуются пузырьки пара, которые создают большую подъемную силу, благодаря чему суспензия по циркуляционной трубе поднимается вверх и попадает в сепаратор диаметром 2–2,6 м, где происходит отделение парогазовой смеси от нейтрализованной суспензии. Часть нейтрализованной суспензии выводится из аппарата и направляется на обезвоживание, сушку и грануляцию, а большая ее часть возвращается в реакционную трубу. Таким образом, процесс нейтрализации осуществляется при интенсивной циркуляции суспензии, причем теплота реакции используется не только для испарения воды, но и для перемешивания суспензии.

Таким образом, в аппаратах САИ затраты энергии на перемешивание суспензии исключаются, а интенсивность процесса возрастает. Однако аппараты САИ используются главным образом для нейтрализации неупаренной фосфорной кислоты.

Более простыми аппаратами, в которых может осуществляться нейтрализация фосфорной кислоты любой концентрации без загустевания суспензии являются струйные, или трубчатые, реакторы (рис. 31).

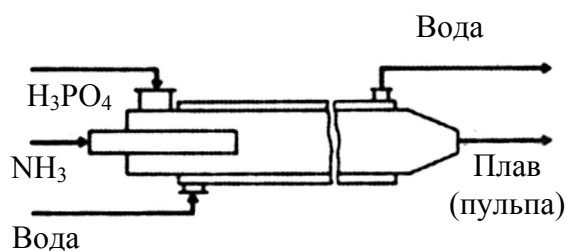


Рис. 31. Струйный реактор

Струйный реактор представляет собой аппарат типа труба в трубе. По внутренней трубе подается газообразный аммиак, а по внешней – фосфорная кислота. Принцип работы реактора основан

на интенсивном смешивании потока кислоты с газообразным аммиаком при высоких скоростях – до 100 м/с. При этом температура в реакторе может развиваться до 200°C, благодаря чему суспензия не загустевает даже при использовании суперфосфорной кислоты.

Основными достоинствами этих реакторов являются простота конструкции, малый реакционный объем и минимальные потери тепла.

При использовании упаренной экстракционной фосфорной кислоты процесс нейтрализации осуществляется в две стадии – на первой осуществляется частичная нейтрализация ЭФК при соотношении $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,0 : 0,6-0,7$, а окончательная нейтрализация совмещается с процессом гранулирования суспензии в аппаратах АГ – аммонизаторах-грануляторах (рис. 32):

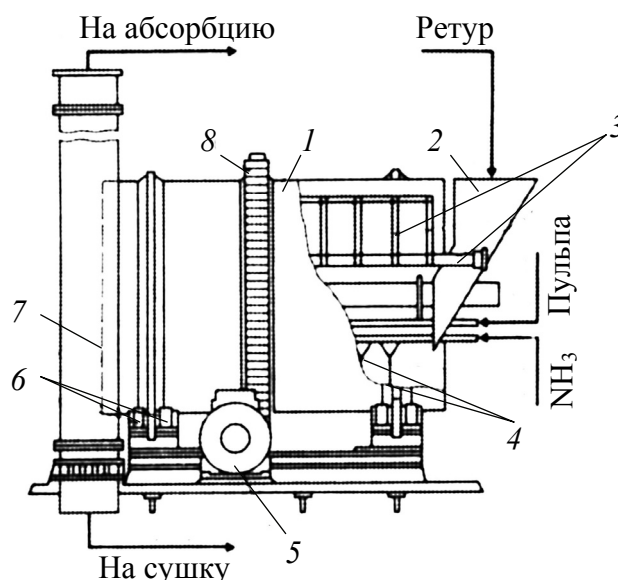


Рис. 32. Аммонизатор-гранулятор:

- 1 – корпус; 2 – течка для загрузки сыпучих компонентов;
- 3 – нож для очистки; 4 – распределители аммиака;
- 5 – привод; 6 – несущие и опорные ролики;
- 7 – подпорное кольцо; 8 – бандаж

Аммонизатор-гранулятор представляет собой полый вращающийся барабан диаметром 2–4 м и длиной 6–8 м, установленный под наклоном к горизонту 2–3°. Барабан вращается со скоростью 8–12 об/мин. В верхний конец барабана загружается ретур, в качестве которого используются мелкие фракции готового продукта

с размером частиц менее 1 мм, сюда же с помощью специальных распределителей подается частично нейтрализованная суспензия, а под слой гранул – жидкий аммиак до соотношения $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,05-1,1$. В аммонизаторе-грануляторе происходит донейтрализация фосфорной кислоты при температуре 80–90°C. Образовавшаяся аммофосная пульпа равномерно распределяется по сухому ретуру, при этом гранулы ретура многократно обволакиваются пульпой, и в результате кристаллизации солей увеличивается их размер и окатывание. Таким образом, в аммонизаторе-грануляторе происходит окончательная нейтрализация фосфорной кислоты, формирование гранул и частичная сушка продукта. Влажность гранул на выходе из аммонизатора-гранулятора составляет 2,5–3,5%. Окончательная сушка гранул осуществляется в барабанной сушилке.

Второй стадией производства аммофоса является обезвоживание суспензий, которое осуществляется методом выпарки или сушки. Выбор метода обезвоживания зависит от состава используемой экстракционной фосфорной кислоты. При производстве экстракционной фосфорной кислоты из апатитового концентрата в дигидратном режиме получают кислоту с концентрацией 28–30% P_2O_5 , которая не содержит соединений магния и поэтому легко упаривается до концентрации 52–55% P_2O_5 . На стадии выпарки в газовую фазу выделяется 80–90% фтора в виде смеси HF и SiF_4 , которые поглощаются водой с образованием гексафторкремниевой кислоты, используемой для производства фтористых солей. Поэтому при использовании апатитовой фосфорной кислоты процесс обезвоживания осуществляют методом предварительной выпарки ЭФК, а для производства аммофоса используют концентрированную фосфорную кислоту, содержащую 52–55% P_2O_5 и 0,7–0,8% F.

При производстве ЭФК из фосфоритов получают фосфорную кислоту, содержащую 22–24% P_2O_5 и значительное количество соединений магния. При выпарке эта кислота загустевает и теряет текучесть при концентрации 30–32% P_2O_5 , поэтому обезвоживание такой кислоты методом выпарки невозможно. В этом случае обезвоживание осуществляют путем испарения воды из нейтрализованных суспензий в вакуум-выпарных аппаратах или в сушилках различной конструкции.

В большинстве случаев окончательное обезвоживание суспензий совмещают со стадией грануляции и сушки продукта.

С учетом изложенного необходимо отметить, что в промышленности существует несколько схем производства аммофоса, отличающихся видом используемой кислоты, способом обезвоживания суспензии и гранулирования аммофоса.

При производстве аммофоса из фосфорной кислоты, получаемой из фосфоритов, наибольшее применение получили схемы, в которых обезвоживание нейтрализованной суспензии осуществляется методом сушки в распылительных сушилках или методом выпарки в вакуум-выпарной установке с последующей грануляцией и сушкой в аппарате БГС.

Вариант схемы производства аммофоса с использованием распылительной сушилки представлен на рис. 33. По этой схеме экстракционную 22–28%-ную фосфорную кислоту P_2O_5 нейтрализуют аммиаком в нескольких реакторах до $pH = 4,5–5,0$ при температуре 80–115°C. При этом образуется подвижная суспензия, часть ее (70–80%) из последнего реактора попадает в распылительную сушилку (5), где разбрызгивается с помощью форсунок в виде мелких капель. Сюда же подаются топочные газы при температуре 600–800°C. За счет мгновенного испарения воды температура газов снижается до 100–115°C. Отходящие газы подвергаются очистке от пыли в циклоне (6). Высушенный порошкообразный аммофос с влажностью 1% дозируется в шнековый смеситель (13), куда одновременно подается вторая часть суспензии (15–20%). Из смесителя влажные гранулы аммофоса поступают в окаточный барабан (14) и далее в барабанную сушилку (15). Высушенные гранулы рассеиваются на двухситном грохоте с выделением товарной фракции с размером частиц 1–4 мм. Мелкую фракцию с размером частиц менее 1 мм возвращают на грануляцию в виде ретура. Крупную фракцию с размером частиц более 4 мм подвергают дроблению в дробилке (10) с возвратом на рассев.

Представленная схема имеет существенные недостатки. Она очень сложна и включает в себя двухстадийную сушку продукта, что приводит к увеличению затрат топлива.

Поэтому большее распространение получили схемы с промежуточной упаркой нейтрализованной суспензии в многокорпусной вакуум-выпарной установке. Вариант такой схемы представлен на рис. 34.

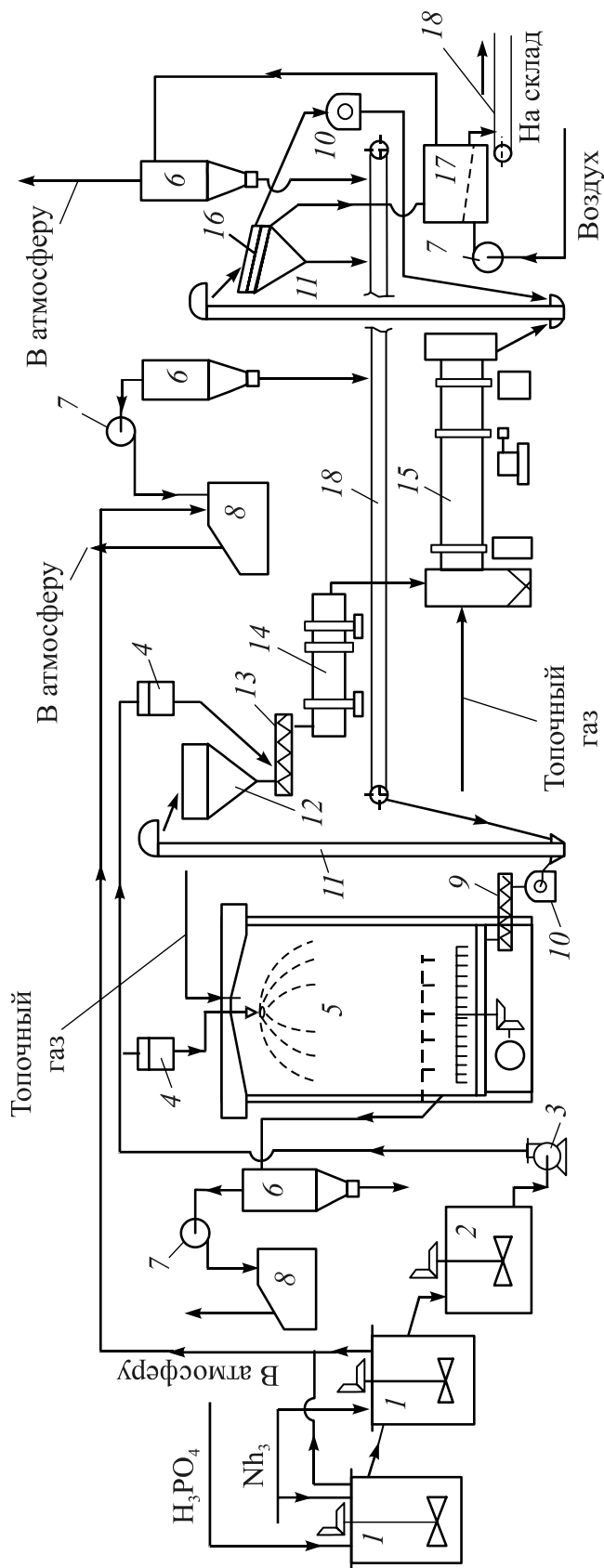


Рис. 33. Схема производства аммофоса с распылительной сушилкой:

- 1 – реактор-сатуратор; 2 – сборник суспензии; 3 – центробежный насос; 4 – дозатор суспензии;
 5 – распылительная сушилка; 6 – циклон; 7 – вентилятор; 8 – абсорбер; 9 – шнек; 10 – дробилка;
 11 – элеватор; 12 – бункер; 13 – двухвальный смеситель; 14 – окаточный барабан;
 15 – барабанная сушилка; 16 – двухситный грохот; 17 – холодильник КС; 18 – транспортер

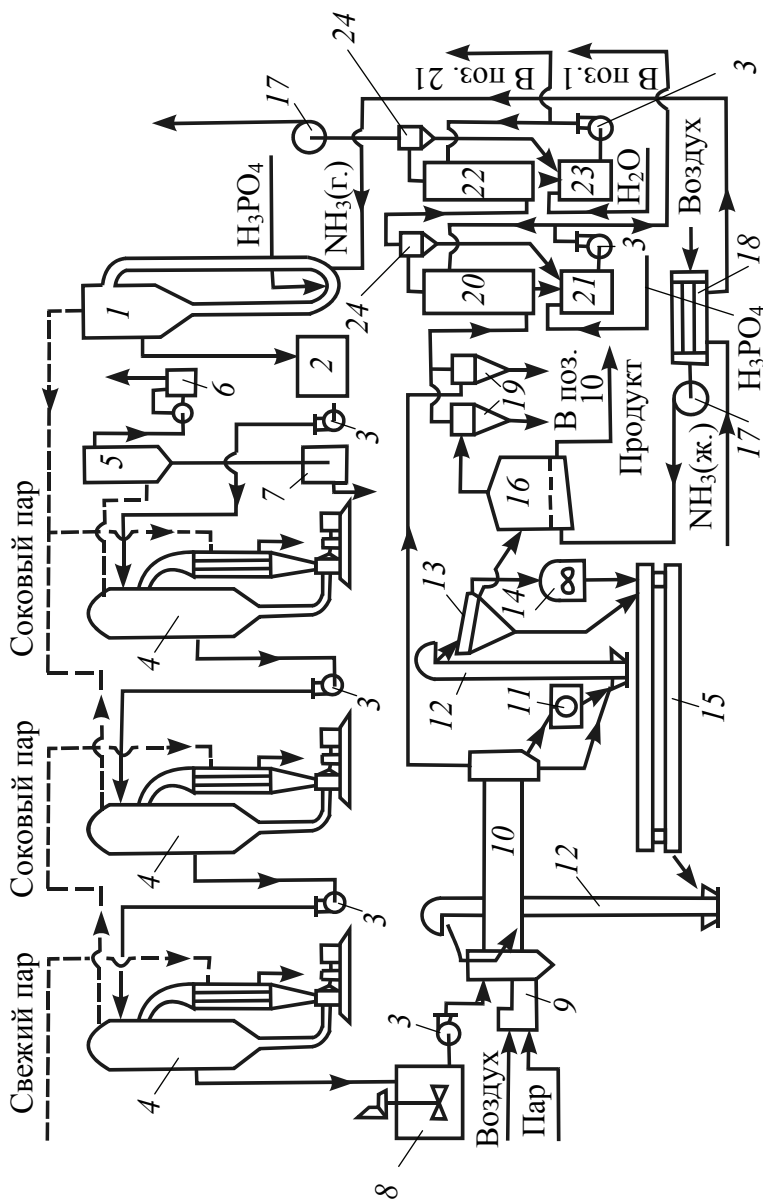


Рис. 34. Схема производства аммофоса с уларкой аммофосной суспензии и грануляцией в аппарате БГС:

1 – аппарат САИ; 2 – сборник; 3 – центробежный насос; 4 – выпарные аппараты; 5 – барометрический конденсатор; 6 – вакуум-насос; 7 – барометрический бак; 8 – сборник упаренной суспензии; 9 – топка; 10 – аппарат БГС; 11 – молотковая дробилка; 12 – элеватор; 13 – грохот; 14 – валковая дробилка; 15 – вибротранспортер; 16 – холодильник КС; 17 – вентилятор; 18 – испаритель жидкого аммиака (охладитель воздуха); 19 – циклоны; 20 – кислотный промыватель; газа; 21 и 23 – циркуляционные сборники; 22 – промыватель газа; 24 – брызгоуловители

Фосфорную кислоту (20–29% P_2O_5) нейтрализуют газообразным аммиаком до $pH = 5-5,5$ в аппаратах САИ (время пребывания 2–3 мин). Выделяющиеся при этом пары воды отводят в теплообменник, где они конденсируются, нагревая исходную кислоту. Аммофосную суспензию ($NH_3 : H_3PO_4 = 1,1$) концентрируют в трехкорпусной выпарной установке до остаточной влажности 18–25%; 1-й корпус работает под вакуумом, 2-й – при атмосферном, 3-й – при повышенном давлении. Свежий пар (0,3–0,6 МПа) подают в 3-й корпус, а 1-й и 2-й используют соковый пар. Далее суспензию с температурой 112–115°C высушивают и одновременно гранулируют в аппаратах БГС. После охлаждения и рассеивания продукта на грохоте мелкую фракцию с размером частиц менее 1 мм возвращают в аппарат БГС в качестве внешнего ретура. Общее количество ретура (мелочь и некоторая часть стандартного продукта) не превышает 1–2-кратного. Крупную фракцию направляют на дробление, а товарную охлаждают до 40–45°C и отправляют на склад.

При использовании экстракционной фосфорной кислоты, получаемой из апатитового концентрата, осуществляют предварительную ее выпарку до концентрации 52–55%, сопровождающуюся утилизацией фтора. Упаренная кислота подвергается двухстадийной нейтрализации в емкостных или трубчатых реакторах и в аммонизаторах-грануляторах. Окончательная сушка гранул осуществляется в барабанных сушилках до остаточной влажности 1%. Технологическая схема такого производства представлена на рис. 35.

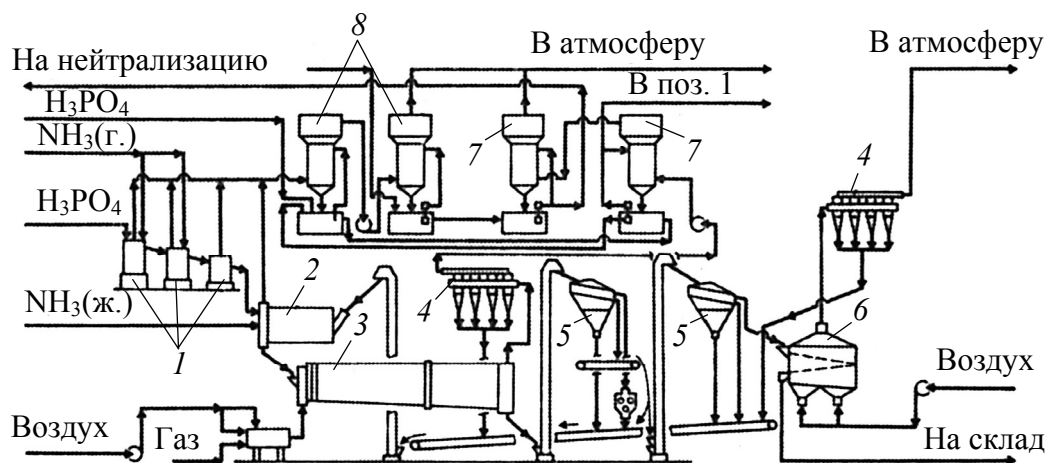


Рис. 35. Схема производства гранулированного аммофоса с аммонизатором-гранулятором:

- 1 – нейтрализатор; 2 – аммонизатор-гранулятор; 3 – сушильный барабан;
4 – циклоны; 5 – грохоты; 6 – охладитель гранул; 7, 8 – абсорберы

Упаренную фосфорную кислоту (52% P_2O_5) подают из хранилища в каскадно расположенные нейтрализаторы емкостного типа, оборудованные трехъярусными мешалками. Одновременно в нейтрализаторы поступают стоки от системы абсорбции, в результате чего концентрация фосфорной кислоты снижается до 47–48% P_2O_5 . Разбавление необходимо для обеспечения текучести пульпы. Фосфорную кислоту нейтрализуют газообразным аммиаком до мольного отношения $NH_3 : H_3PO_4 \sim 0,7$. Полученная в нейтрализаторах пульпа самотеком поступает в аммонизатор-гранулятор, где доамонизируется жидким аммиаком до $NH_3 : H_3PO_4 = 1,0–1,05$. Здесь же происходит смешение пульпы с ретуром и укрупнение гранул аммофоса за счет кристаллизации на поверхности солей, растворимость которых меняется в зависимости от рН пульпы. Влажность материала в грануляторе поддерживается в пределах 1–2% при помощи ретура, расход которого контролируют весами и дистанционно регулируют управляющей заслонкой.

Гранулированный продукт сушат в прямоточной барабанной сушилке дымовыми газами, получаемыми при сжигании топлива в выносной топке.

Высушенные гранулы рассеивают на вибрационных грохотах. Мелкую фракцию в качестве ретура возвращают в аммонизатор-гранулятор. Крупную фракцию направляют в валковую дробилку; измельченный продукт возвращают в процесс вместе с мелочью.

Товарную фракцию также частично используют в качестве ретура, остальную часть, соответствующую часовой производительности, после контрольного пересева направляют в холодильник, где охлаждают атмосферным воздухом до температуры $<60^\circ C$. Охлажденный продукт направляют на склад, где его хранят навалом.

Парогазовая смесь, отсасываемая от нейтрализаторов и аммонизатора-гранулятора, проходит очистку от аммиака и фтора в двух последовательно установленных абсорберах. Для улавливания аммиака используют аммофосную пульпу, для улавливания фтористых соединений – известковое молоко или воду.

Дымовые газы, выходящие из сушильного барабана при температуре 105–115 $^\circ C$, очищают от пыли в циклоне и далее от аммиака, фтористых соединений и от остатков пыли – в двух абсорберах. Стоки от систем абсорбции возвращаются в нейтрализаторы. Таким образом, в производстве аммофоса загрязненные стоки не образуются.

Запыленный воздух после холодильника кипящего слоя перед выбросом в атмосферу очищают от пыли в циклоне.

Вместо емкостных нейтрализаторов в ряде схем используют аппараты САИ или струйные реакторы.

На установках, оснащенных аммонизаторами-грануляторами, возможно получение любых форм фосфатов аммония: моно- и диаммоний фосфатов. При переходе на выпуск диаммофоса следует учитывать, что на стадиях аммонизации выделяется большое количество аммиака. Это приводит к образованию дополнительных объемов растворов абсорбции и, соответственно, к увеличению затрат на сушку продукта.

Условия сушки диаммофоса вследствие его термонестойкости значительно более мягкие, чем аммофоса. Это приводит к тому, что при переходе с аммофоса на диаммофос для сохранения мощности необходимо увеличить объем сушильного оборудования приблизительно на 75%. Показатели технологического режима процессов получения аммофоса и диаммофоса приведены в табл. 10:

Таблица 10

**Показатели производства фосфатов аммония
по схеме с аммонизатором-гранулятором**

Показатель	Производство	
	аммофоса	диаммофоса
Аммонизация ЭФК		
Концентрация ЭФК, % P ₂ O ₅	52	52
Мольное отношение в пульпе NH ₃ : H ₃ PO ₄ :		
промежуточный	0,5 – 0,7	1,35 – 1,40
конечный	1,05	1,75
Температура пульпы, °С:		
промежуточный	115	–
конечный	125	120
Влажность пульпы, % H ₂ O	17–18	13–15
Гранулирование (АГ) и сушка (СБ)		
Температура, °С:		
ретура	70–75	65–70
продукта после:		
АГ	90–95	75
СБ	85–90	75–78
газов:		
на входе в СБ	250–350	180–200
на выходе из СБ	105–115	75–85

Окончание табл. 10

Показатель	Производство	
	аммофоса	диаммофоса
Влажность продукта, % H ₂ O, после: АГ	50–70	50–70
СБ	60–80	60–80
Кратность ретура	4–6	4–6
Очистка газов		
Содержание аммиака, г/м ³ : после АГ и нейтрализации	5–6	10–15
после СБ	1–2	2–3
Расход на абсорбцию, м ³ /т: ЭФК (52%-ной)	0,04	0,12
H ₂ O	0,1	0,3

4.2. Производство комплексных удобрений на основе фосфатов аммония

Аммофос и диамонийфосфат являются высококонцентрированными безбалластными удобрениями, обладающими хорошими физико-механическими свойствами – они не гигроскопичны, не слеживаются и легко усваиваются растениями на всех видах почв. Недостатком этих удобрений является неблагоприятное соотношение между питательными элементами – в аммофосе соотношение N : P₂O₅ = 1 : 4, а в диамонийфосфате – 1 : 2,5. Для получения удобрений со сбалансированным соотношением питательных веществ в состав суспензий, образующихся при нейтрализации фосфорной кислоты, вводят дополнительное количество азота в виде нитрата аммония или карбамида. При использовании в качестве азотосодержащего компонента нитрата аммония получают комплексное удобрение, которое получило название нитроаммофоса, а при использовании карбамида – карбоаммофоса. Если на стадии грануляции в состав смеси ввести третий питательный элемент в виде хлористого калия, то после гранулирования и сушки можно получить полное трехкомпонентное удобрение – нитроаммофоску или карбоаммофоску.

Изменяя количество добавленных веществ, можно легко регулировать соотношение между питательными элементами N : P₂O₅ : K₂O в широких пределах по требованиям агрохимиков.

Технологические схемы производства таких удобрений весьма разнообразны и зависят от наличия тех или иных источников сырья на данном предприятии.

Если на предприятии имеются производства фосфорной и азотной кислот, то нитроаммофос может быть получен двумя методами – путем совместной нейтрализации смеси кислот аммиаком с последующей грануляцией нейтрализованной суспензии либо путем отдельной нейтрализации азотной и фосфорной кислот с последующим смешением нейтрализованных растворов или плавлен в аммонизаторе-грануляторе.

Если в аммонизатор-гранулятор ввести хлористый калий, то будет получено тройное удобрение – нитроаммофоска.

Один из возможных вариантов производства нитроаммофоски с использованием аммонизатора-гранулятора представлен на рис. 34

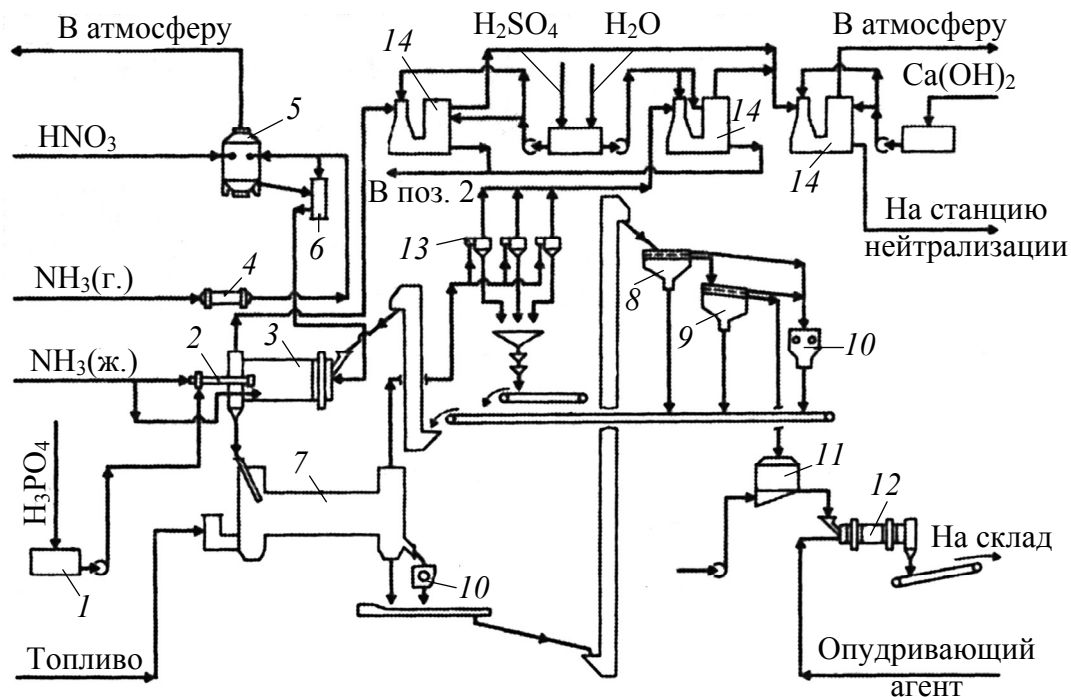


Рис. 36. Технологическая схема производства нитроаммофоса с применением аммонизатора-гранулятора:

- 1 – приемный бак фосфорной кислоты; 2 – струйный реактор;
- 3 – аммонизатор-гранулятор; 4 – подогреватель аммиака; 5 – аппарат ИТН;
- 6 – доупариватель; 7 – сушильный барабан; 8 – грохот;
- 9 – контрольный грохот; 10 – дробилка; 11 – холодильник КС;
- 12 – барабан-кондиционер; 13 – циклон; 14 – абсорбер

Азотную кислоту с концентрацией 47–60% нейтрализуют аммиаком в аппарате ИТН (5). Полученный раствор нитрата аммония упаривают до состояния плава в аппарате (6). Полученный плав аммиачной селитры направляют в аммонизатор-гранулятор (3). Упаренная экстракционная фосфорная кислота концентрацией 52–54% P_2O_5 из расходной емкости (1) поступает в струйный реактор (2), где нейтрализуется газообразным аммиаком до мольного соотношения $NH_3 : H_3PO_4$, равного 0,7. Одновременно в струйный реактор подают абсорбционные стоки из абсорбера (14), в результате чего концентрация фосфорной кислоты снижается до 48% P_2O_5 . Образование гранул нитроаммофоски происходит в аммонизаторе-грануляторе (3), куда одновременно подают плав аммиачной селитры, нейтрализованную суспензию из струйного реактор, хлористый калий, ретур и жидкий аммиак до соотношения $NH_3 : H_3PO_4 = 1,05$. В аммонизаторе-грануляторе завершается процесс нейтрализации фосфорной кислоты, сопровождающийся кристаллизацией фосфатов аммония. Жидкие вещества напыливаются на твердые, в результате чего мелкие гранулы обволакиваются пульпой фосфатов аммония и плавом нитрата аммония. Частицы хлористого калия вступают в обменную реакцию с нитратом аммония и также присоединяются к образующимся гранулам. Влажность гранул регулируется подачей ретура. Ретурное число составляет 4–6. Гранулированный продукт сушат в прямоточной барабанной сушилке до влажности 1% и рассеивают на двухситном грохоте с выделением товарной фракции с размером частиц 1–4 мм. Крупную фракцию подвергают дроблению в дробилке (10) и возвращают на рассев. Мелкую фракцию направляют на грануляцию в виде ретура, а товарную фракцию охлаждают, омасливают, опудривают в барабане-кондиционере (12) и направляют на склад.

Показатели технологического режима получения нитроаммофоски по описанной схеме представлены в табл. 11.

Таблица 11

Показатели технологического режима получения нитроаммофоски (нитродиамофоса) при использовании аппарата АГ

Показатель	Нитроаммофоска	Нитродиамофоска
Получение пульпы фосфатов аммония		
Температура пульпы, °С	100–110	125–135
Влажность пульпы, % H_2O	13–22	12–15

Окончание табл. 11

Показатель	Нитроам- мофоска	Нитроди- аммофоска
Мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ в пульпе	0,70–0,75	1,35–1,45
рН пульпы	1,3–2,2	5,5–6,3
Гранулирование шихты		
Температура, °С:		
плава аммиачной селитры	140–160	140–160
шихты в грануляторе	80–115	<75
ретура	До 100	<75
Мольное отношение $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$	1,0–1,04	1,65–1,75
Влажность шихты, % H_2O , не более	1,5	1,5
Сушка продукта		
Температура, °С, не более:		
газов:		
на входе	195	185
на выходе	110	80
продукта из сушильного барабана	80–110	75
Охлаждение продукта		
Температура продукта после охлаждения, °С, не более	40	40

Таблица 12

Расходные коэффициенты на 1 т готового продукта марки 17:17:17

Статья расхода	Нитроаммофоска	Нитродиамофоска
Аммиак (100% NH_3), т	0,127	0,149
Азотная кислота (100% HNO_3), т	0,310	0,233
Фосфорная кислота (100% P_2O_5), т	0,174	0,174
Хлорид калия (60% K_2O), т	0,286	0,286
Серная кислота (100% H_2SO_4), т	0,015	0,041
Известь обожженная (70% CaO), т	0,003	0,003
Диатомит, т	0,015	0,015
Омасливающее вещество, т:		
индустриальное масло	0,004	0,004
октадециламин	0,001	0,001
Вода, м ³ :		
оборотная	2,5	2,5
свежая	0,5	0,5
Пар перегретый (1,0 Па; изб.), т	0,365	0,295
Электроэнергия, кВт·ч	55	55
Природный газ (35,2 кДж/м ²), м ³	14,6	12,5
Сжатый воздух, м ³ :		
для КИП	3,6	3,6
для технологических нужд	11	11

По аналогичной схеме могут быть получены карбоаммофос, или карбоаммофоска. В этом случае в аммонизатор-гранулятор вместо раствора или плава аммонийной селитры подают карбамид в твердом виде или в виде концентрированного раствора либо плава. Максимальное содержание питательных элементов в карбоаммофоске составляет 54% при соотношении $N : P_2O_5 : K_2O = 18 : 18 : 18$. В отличие от нитроаммофоски карбоаммофоска обладает повышенной гигроскопичностью и сильнее слеживается, поэтому она подвергается кондиционированию путем опудривания и омасливания.

4.3. Производство комплексных удобрений на основе разложения природных фосфатов азотной кислотой

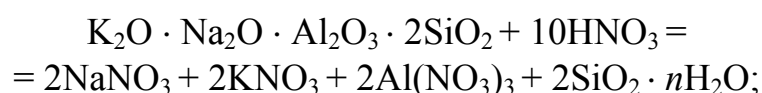
Основным компонентом природных фосфатов является кальцийфторапатит $Ca_5F(PO_4)_3$. Наряду с кальцийфторапатитом природные фосфаты содержат большое количество примесей, состав которых зависит от вида фосфатного сырья. В апатитовых рудах содержатся нефелин $Na_2O \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, эгирин $NaFeSi_2O_6$, сфен $CaTiSiO_5$, титаномагнетит $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$. В апатите часть ионов кальция изоморфно замещена ионами стронция и редкоземельных элементов цериевой группы. Содержание стронция в апатитовом концентрате составляет около 3%, редкоземельных элементов – 1%, фтора – 3%, P_2O_5 – 39,4%.

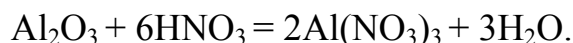
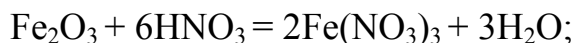
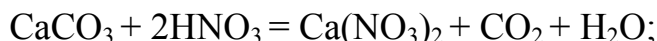
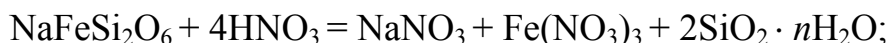
В фосфоритах основными видами примесей являются кальцит $CaCO_3$, доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$, лимонит $Fe_2O_3 \cdot Fe(OH)_3$, кварц SiO_2 , глауконит и алюмосиликаты.

При разложении природных фосфатов азотной кислотой происходят следующие реакции:

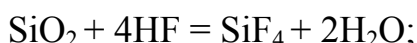


Примеси, содержащиеся в фосфатном сырье также взаимодействуют с азотной кислотой с образованием соответствующих нитратов:





Выделяющийся фтористый водород вступает во взаимодействие с кремнеземом по реакциям:



При этом часть фтора выделяется в газовую фазу в виде SiF_4 , а большая часть остается в жидкой фазе в виде H_2SiF_6 .

Все нитратные соли хорошо растворимы в воде, поэтому они полностью переходят в жидкую фазу, в твердой фазе остаются только кислотонерастворимые примеси – кремнезем, глина и др. Таким образом, в результате разложения образуется так называемая азотнокислая вытяжка, в жидкой фазе которой содержатся фосфорная кислота и нитратные соли, а в твердой фазе – кислотонерастворимые примеси. В азотнокислой вытяжке содержатся два питательных элемента – азот и фосфор. В зависимости от метода ее дальнейшей переработки могут быть получены как простые односторонние азотные и фосфорные, так и комплексные двойные NP или тройные NPK – удобрения, которые получили название нитрофос или нитрофоска.

В отличие от сернокислотного метода при разложении природных фосфатов азотной кислотой используется не только химическая энергия кислоты, но и азот, который переходит в состав удобрения. Такое комбинированное использование кислоты экономически весьма выгодно, поэтому азотнокислотная переработка фосфатов получила широкое распространение во многих странах мира, что обуславливает необходимость определения оптимальных технологических параметров всех стадий процесса.

Первой стадией процесса является разложение природных фосфатов азотной кислотой, которое протекает по вышеуказанным реакциям. Все эти реакции практически необратимы и сопровождаются значительным выделением тепла. Следовательно, коэффициент разложения природных фосфатов определяется только

кинетическими факторами. Процесс разложения фосфатов является типичным гетерогенным процессом, протекающим в системе жидкость – твердое тело. В общем виде скорость гетерогенных процессов описывается уравнением

$$V = K \cdot F \cdot \Delta c,$$

где K – коэффициент скорости реакции; F – поверхность контакта фаз; Δc – движущая сила процесса, представляющая собой разность концентраций ионов водорода в жидкой фазе и у поверхности раздела фаз.

Следовательно, для интенсификации разложения необходимо увеличивать концентрацию азотной кислоты, температуру и поверхность контакта фаз. При выборе концентрации азотной кислоты следует учитывать, что существующие промышленные методы производства азотной кислоты позволяют получать кислоту с концентрацией 47–60%. Именно такая кислота и используется для разложения природных фосфатов. В результате многочисленных исследований установлено, что изменение концентрации азотной кислоты в указанных пределах не оказывает существенного влияния на скорость и степень разложения, поэтому в промышленных условиях для разложения фосфата можно использовать азотную кислоту любой концентрации, однако с повышением ее концентрации увеличивается концентрация фосфорной кислоты и нитратов в азотнокислой вытяжке, что уменьшает затраты на ее переработку.

В то же время скорость и степень разложения фосфатов сильно зависят от нормы расхода азотной кислоты. При стехиометрической норме расхода азотной кислоты с течением времени скорость разложения постепенно снижается вследствие уменьшения кислотности раствора и для достижения полного разложения требуется очень длительное время, поэтому в промышленных условиях процесс разложения проводят с избытком азотной кислоты от 2 до 5%. В некоторых случаях избыток азотной кислоты увеличивается до 20%.

Оптимальная температура процесса разложения составляет 45–50°C. При температуре ниже 45°C скорость разложения сильно снижается. При повышении температуры выше 50°C скорость процесса растет, однако резко увеличивается коррозия оборудования. Оптимальная температура поддерживается главным образом за счет теплового эффекта реакции. Для увеличения поверхности

контакта фаз необходимо использовать тонкоизмельченные фосфаты, однако с увеличением тонкости помола резко возрастают энергетические затраты на измельчение, поэтому в промышленных условиях в качестве исходного сырья используют флотационные концентраты с крупностью помола 0,15–0,16 мм. Для увеличения скорости диффузионных процессов разложение фосфатов осуществляют при интенсивном перемешивании суспензии в 2–5 последовательно установленных реакторах. При осуществлении процесса разложения в оптимальных условиях в жидкую фазу переходит до 99% P_2O_5 , CaO, MgO, редкоземельных элементов и фтора.

По окончании разложения образуется суспензия, состоящая из раствора и шлама, количество которого определяется составом исходного сырья. Состав азотнокислой вытяжки зависит от концентрации азотной кислоты и характеризуется данными, представленными в табл. 13.

Таблица 13

**Зависимость состава азотнокислотной вытяжки
от концентрации азотной кислоты (норма расхода HNO_3 – 110%).
Исходное сырье – апатитовый концентрат**

Концентрация HNO_3 , %	Выход раствора, т/т апатита	Состав раствора, %				
		H_3PO_4	$Ca(NO_3)_2$	HNO_3	H_2SiF_6	H_2O
50	3,47	15,4	42,7	3,6	1,05	36,7
52	3,37	15,9	44,0	3,7	1,09	34,9
54	3,18	16,3	45,2	3,8	1,12	33,1
56	3,20	16,7	46,4	3,9	1,15	31,3
58	3,12	17,2	47,5	4,0	1,17	29,5

Как уже указывалось, в жидкую фазу переходят также фтор и редкоземельные элементы. Нитрат стронция интенсивно выщелачивается нитратом кальция, и поэтому 60–80% $Sr(NO_3)_2$ переходит в твердую фазу совместно с кислотонерастворимым остатком. Все это создает благоприятные перспективы для комплексной переработки сырья с извлечением всех ценных компонентов. Извлечение стронция может осуществляться путем сгущения и фильтрации шлама с выщелачиванием $Sr(NO_3)_2$ водой и последующим осаждением стронция из водного раствора в виде карбоната стронция. Извлечение фтора из азотнокислотной вытяжки осуществляется путем осаждения в виде нерастворимого кремнефторида натрия.

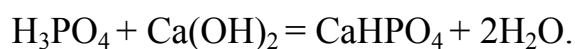
В качестве осадителя используется сода при норме расхода 150–300% от стехиометрического количества. Извлечение редкоземельных элементов осуществляется путем осаждения в виде нерастворимых фосфатов путем нейтрализации азотнокислотной вытяжки аммиаком до $pH = 2,5-3$. При этом в твердую фазу переходит 70–80% редкоземельных элементов. После фильтрации и сушки получают первичный концентрат, который содержит около 65% фосфатов редкоземельных элементов, который направляют на дальнейшую переработку на специализированных предприятиях.

Однако такая комплексная переработка осложняется коллоидными свойствами осадков, которые трудно отстаиваются и плохо фильтруются, поэтому на большинстве предприятий извлечение стронция, фтора и редкоземельных элементов не осуществляется, а полученная азотнокислотная вытяжка используется для производства удобрений.

4.3.1. Методы переработки азотнокислотной вытяжки на удобрения

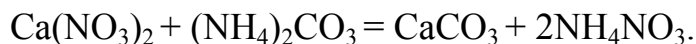
Азотнокислотная вытяжка содержит в своем составе два питательных элемента – азот и фосфор. Поэтому ее переработка на удобрения может осуществляться двумя методами – с отдельным получением односторонних фосфорных и азотных удобрений или с получением комплексных удобрений, содержащих два или три питательных элемента.

Для получения односторонних удобрений азотнокислотная вытяжка нейтрализуется известняком или известковым молоком с получением гидрофосфата кальция, который выпадает в осадок:



После отделения и сушки осадка получают одностороннее фосфорное удобрение – преципитат, в котором фосфор находится в лимонно-растворимой форме, следовательно, преципитат может использоваться в качестве удобрений только на кислых почвах. После отделения преципитата раствор нитрата кальция подвергается выпарке и кристаллизации с получением кальциевой селитры $Ca(NO_3)_2 \cdot nH_2O$. Однако нитрат кальция содержит не более 15% азота, кроме того, он сильно гигроскопичен, поэтому как удобрение выпускается в ограниченных масштабах и применяется только

в тепличных хозяйствах для выращивания овощных культур. Более предпочтительным методом переработки растворов нитрата кальция является конверсия с карбонатом аммония:



Карбонат кальция отделяют фильтрацией и после сушки выпускают в качестве химического мела. Раствор аммонийной селитры подвергают выпарке и грануляции по известной технологии. Таким образом, переработка азотнокислотной вытяжки на односторонние удобрения является многостадийным сложным процессом и поэтому в промышленных условиях практического применения не нашла.

Более предпочтительным методом переработки азотнокислотной вытяжки является производство комплексных удобрений путем нейтрализации вытяжки аммиаком с последующей сушкой и грануляцией получаемой суспензии. Отсутствие стадии фильтрации значительно упрощает технологический процесс. Получаемые таким путем удобрения содержат два питательных элемента – азот и фосфор, поэтому их называют нитрофосами. Чаще перед гранулированием нейтрализованной суспензии в ее состав добавляют калийные соли (KCl , K_2SO_4) и получают тройное удобрение – нитрофоску, содержащее азот, фосфор и калий. Таким методом можно легко регулировать соотношение между питательными элементами и получать удобрения с регулируемым соотношением $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O}$.

Состав азотнокислой вытяжки и соотношение между фосфорной кислотой и нитратом кальция в ней зависят от качества исходного сырья.

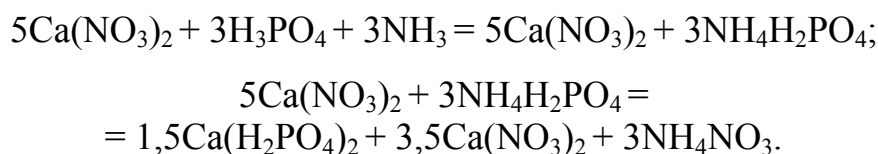
При разложении кальцийфторапатита процесс описывается следующей реакцией:



При этом соотношение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{H}_3\text{PO}_4$ составляет 5 : 3. При использовании природных фосфатов это соотношение существенно изменяется, так как в них содержится большее количество примесей, в результате чего содержание нитрата кальция увеличивается, а содержание фосфорной кислоты снижается.

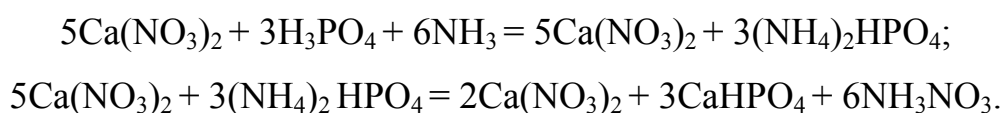
При нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком образуются одно-, двух- или трехзамещенные фосфаты аммония, которые

вступают в обменное взаимодействие с нитратом кальция с образованием соответствующих фосфатов кальция, так как растворимость фосфатов кальция намного ниже, чем нитрата кальция. В зависимости от количества аммиака процесс нейтрализации вытяжки описывается следующими уравнениями:



В этом случае фосфор в составе готового удобрения будет находиться в водорастворимой форме, однако полученное удобрение после сушки будет содержать большое количество нитрата кальция, вследствие чего оно сильно слеживается.

При получении двухзамещенного фосфата аммония будут происходить следующие реакции:



В таком удобрении фосфор находится в лимонно-растворимой форме, однако в нем присутствует непрореагировавший нитрат кальция, который повышает гигроскопичность и слеживаемость готового удобрения. Дальнейшее увеличение расхода аммиака приведет к образованию трехзамещенного фосфата аммония, а после конверсии с нитратом кальция образуется ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, в котором фосфор будет находиться в неусвояемой форме.

Поэтому в практических условиях нейтрализацию азотнокислотной вытяжки проводят так, чтобы соотношение $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ было не более 2. В этом случае весь фосфор в готовом удобрении будет находиться в цитратно-растворимой форме в виде дикальцийфосфата, однако наряду с дикальцийфосфатом в нем будет присутствовать избыточный нитрат кальция, что нежелательно ввиду его гигроскопичности.

Для улучшения физико-механических свойств удобрений или для получения удобрений, в которых часть или весь фосфор находится в водорастворимой форме, из азотнокислотной вытяжки необходимо тем или иным способом выводить избыточный нитрат кальция, изменяя соотношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в реакционной смеси.

В дикальцийфосфате массовое соотношение $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5 = 0,79$; следовательно, для получения удобрений, содержащих водорастворимые формы P_2O_5 это соотношение в азотнокислотной вытяжке необходимо еще больше уменьшить.

В связи с изложенным следует отметить, что промышленные способы переработки азотнокислотной вытяжки на комплексные удобрения отличаются друг от друга способом выделения из нее избыточного нитрата кальция. По этому признаку методы переработки азотнокислотной вытяжки подразделяются на четыре группы.

1. Карбонатный метод, в котором избыточный нитрат кальция выводится из вытяжки путем осаждения в виде карбоната кальция.

2. Сульфатный метод, в котором нитрат кальция выводится из вытяжки путем осаждения в виде сульфата кальция.

3. Фосфорнокислотный метод, в котором изменяется соотношение между $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и H_3PO_4 путем введения в состав вытяжки дополнительного количества фосфорной кислоты.

4. Метод вымораживания, в котором избыточный нитрат кальция выделяется из вытяжки путем кристаллизации при охлаждении до низких температур.

В зависимости от способа связывания или удаления избыточного нитрата кальция из азотнокислотной вытяжки получают удобрения различного состава, в которых питательные компоненты представлены дикальцийфосфатом, фосфатами и нитратом аммония и солями калия. Соотношение между этими компонентами можно изменять в широких пределах в зависимости от требований потребителей.

Производство нитрофоски по карбонатному, сульфатному и фосфорнокислотному методам осуществляется по единой технологической схеме.

Разложение фосфатного сырья осуществляется в четырех последовательно установленных реакторах при температуре $50\text{--}60^\circ\text{C}$ и интенсивном перемешивании суспензии. При использовании карбонатного метода разложение фосфатов производят только азотной кислотой. При применении сульфатных методов в третий и четвертый реакторы дозируют серную кислоту или сульфат аммония, а при использовании фосфорнокислотного метода – экстракционную фосфорную кислоту. Время разложения составляет 1 ч. Из четвертого ректора суспензия перетекает в реакторы-аммонизаторы.

Реактор-аммонизатор имеет V-образную форму и состоит из корпуса (1), внутри которого помещена перегородка (5), разделяющая аппарат как бы на две трубы, соединенных внизу калачом. Конструкция реактора изображена на рис. 37.

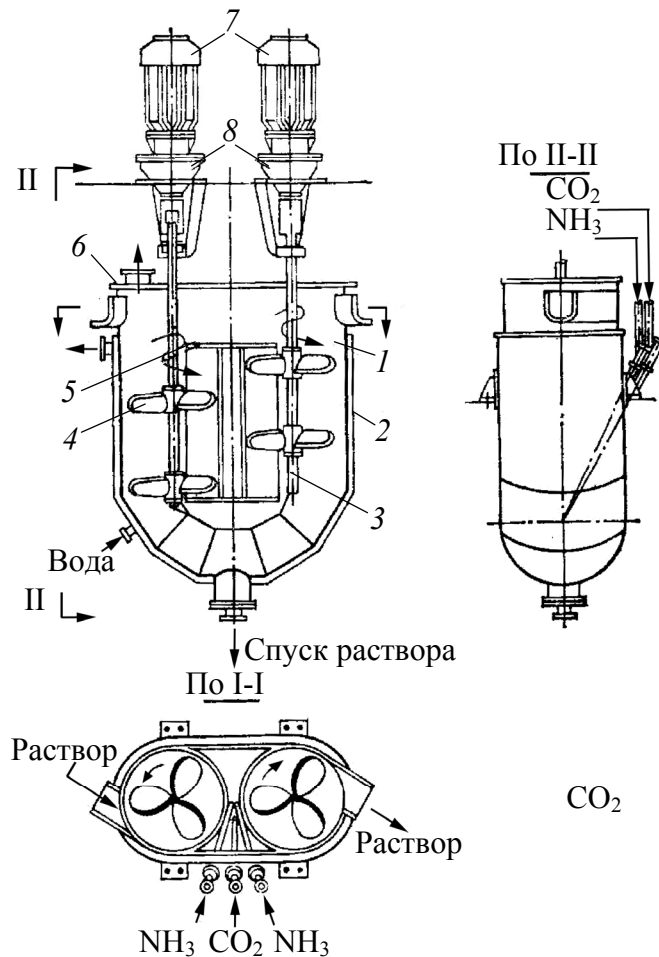
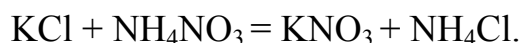


Рис. 37. Реактор-аммонизатор:
 1 – корпус; 2 – охлаждающая рубашка; 3 – вал;
 4 – лопасть мешалки; 5 – перегородка; 6 – крышка;
 7 – электродвигатели; 8 – редукторы

Диаметр каждой трубы 800–900 мм, высота – 2,5 м. В каждой трубе есть мешалка пропеллерного типа, вращающаяся со скоростью 200 об/мин. Реактор имеет водяную рубашку (2) с помощью которой регулируют температуру в реакторе. Газообразный аммиак вводят по двум трубам в нижнюю часть реактора. Реакторы для разложения фосфатов имеют аналогичную конструкцию. Для аммонизации суспензии последовательно устанавливается

10–15 реакторов с тем, чтобы время пребывания суспензии в них составляло 2–2,5 ч при медленном повышении величины рН суспензии во избежание загустевания.

При получении нитрофоски карбонатным методом в аммонизаторы вместо серной или фосфорной кислот подают газообразный диоксид углерода. Распределение вводимых реагентов по аммонизаторам производят в соответствии с заданным режимом по значению рН. Температуру на стадии аммонизации поддерживают в пределах 65–105°C. За счет теплоты реакций в аммонизаторах из суспензии испарится 15–20% воды. Отходящие газы перед выбросом в атмосферу подвергаются очистке от соединений фтора, аммиака, паров азотной кислоты путем абсорбции водой. В три последних реактора-аммонизатора вводят третий питательный элемент – калий в виде хлористого калия. При этом в жидкой фазе происходит обменная реакция:

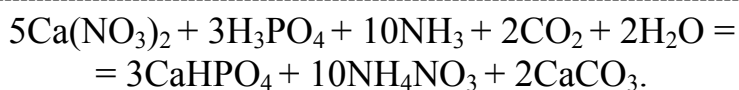
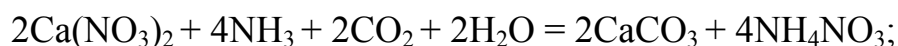


Степень конверсии составляет 70–90%. После смешения с хлористым калием суспензия, содержащая 15–30% воды, направляется на гранулирование и сушку, которая осуществляется в аппаратах БГС.

Высушенные горячие гранулы рассеивают на двухситном грохоте на три фракции. Мелкая фракция с размером частиц менее 1 мм возвращается в аппарат БГС в качестве ретура. Крупная фракция с размером частиц более 4 мм подается на измельчение и классификацию.

Фракция с размером частиц 1–4 мм является готовым продуктом. Она подвергается охлаждению и направляется в барабан-кондиционер, где она омасливается и опудривается, после чего поступает на склад. Особенности реализации каждого метода рассмотрены ниже.

Карбонатный метод. В карбонатном методе азотнокислотную вытяжку нейтрализуют вначале аммиаком, а затем смесью аммиака и углекислого газа. При этом происходят следующие реакции:

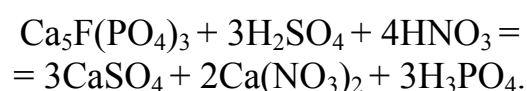


В первый аммонизатор подают только аммиак, в последний – диоксид углерода, а в остальные – смеси NH_3 и CO_2 . Основным условием работы реакторов-нейтрализаторов является равномерное поступление аммиака и диоксида углерода в заданном соотношении, обеспечивающем медленное повышение рН. При достижении рН = 2–2,7 в твердую фазу начинают выделяться фосфаты кальция, железа и алюминия. Во избежание загустевания суспензии подачу реагентов осуществляют равномерно при интенсивном перемешивании. При быстром повышении рН может происходить ретроградация P_2O_5 по реакции

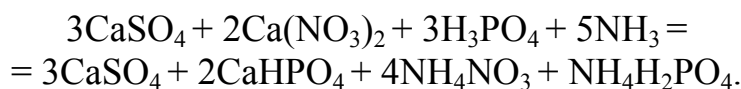


Во избежание ретроградации в четвертый реактор вводят стабилизирующую добавку, в качестве которой используют соединения магния – доломит, магнезит или сульфат магния из расчета 9 кг MgO на 100 кг P_2O_5 , которая играет роль буферной смеси. Процесс аммонизации завершается в последнем реакторе при рН = 7,5–8,0 в результате кристаллизации CaCO_3 . При этих условиях в суспензии может находиться только дикальцийфосфат, поэтому весь фосфор в готовом удобрении находится в лимоннорастворимой форме. Кроме того, в готовом удобрении будет присутствовать балластная примесь CaCO_3 , в результате чего максимальное содержание питательных элементов в нем не превышает 38% при соотношении $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 1 : 0,7 : 0,7$.

Сульфатный метод. В сульфатных методах избыточный нитрат кальция выводят из азотнокислой вытяжки путем осаждения в виде нерастворимого сульфата кальция. В отличие от карбоната кальция сульфат кальция не растворяется не только в воде, но и в минеральных кислотах. Поэтому с помощью сульфат-иона можно связать любое количество нитрата кальция вплоть до 100%. Это позволяет после нейтрализации аммиаком получать комплексные удобрения, в которых часть фосфора или весь фосфор будет находиться в водорастворимой форме в виде фосфатов аммония. В качестве источника сульфат-ионов можно использовать серную кислоту, сульфат аммония или калия. При использовании серной кислоты процесс разложения фосфатов осуществляется смесью азотной и серной кислот, например, по реакции:



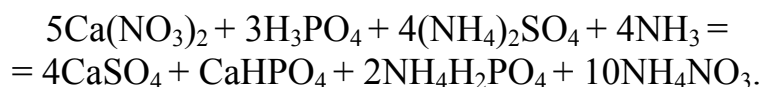
Процесс нейтрализации такой вытяжки будет происходить по уравнению



После сушки и грануляции в готовом удобрении 2/3 P_2O_5 будет находиться в цитратно-растворимой форме в виде CaHPO_4 , а 1/3 – в водорастворимой форме в виде $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Следовательно, изменяя соотношение между азотной и серной кислотами в исходной смеси можно получать удобрения с регулируемым соотношением между цитратно- и водорастворимыми формами P_2O_5 .

При использовании в качестве источника сульфат-иона сульфата аммония разложение фосфатов проводят только азотной кислотой. На стадии нейтрализации к азотнокислотной вытяжке добавляют сульфат аммония в твердом виде или в виде концентрированного раствора. При добавлении четырех молей $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на пять молей $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ на стадии нейтрализации происходит реакция



После сушки и грануляции готовое удобрение будет содержать 1/3 P_2O_5 в цитратно-растворимой форме в виде CaHPO_4 и 2/3 – в водорастворимой форме в виде $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Следовательно, изменяя соотношение между нитратом кальция и сульфатом аммония можно вывести из азотнокислой вытяжки любое количество нитрата кальция и получить удобрения с различным соотношением питательных элементов.

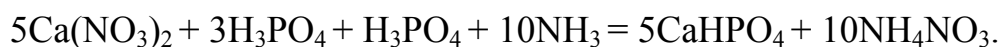
Технологическая схема производства нитрофоски сульфатными методами не отличается от вышеописанной. Разложение фосфатов осуществляется в четырех реакторах, а нейтрализация азотнокислотной вытяжки – в 10–15 реакторах-аммонизаторах с добавлением сульфата аммония или серной кислоты. Распределение аммиака по реакторам осуществляется так, чтобы величина рН не превышала 3,2 во избежание ретроградации P_2O_5 . Вследствие испарения воды и осаждения дигидрата сульфата кальция суспензия загустевает и теряет текучесть, поэтому на стадии нейтрализации добавляют воду. В последние три реактора вводят хлорид калия, который вступает в обменное взаимодействие с нитратом аммония

с образованием KNO_3 и NH_4Cl . Образовавшаяся суспензия содержит 15–20% несвязанной воды. Ее смешивают с ретуром и направляют на сушку и грануляцию в аппарат БГС. Температура топочных газов на входе в аппарат – 220°C, на выходе – 100–110°C. Температура продукта – 70–90°C. Высушенные гранулы подвергаются классификации на двухситном грохоте с выделением товарной фракции с размером гранул 1–4 мм, которые подвергаются охлаждению, омасливаю и опудриванию по описанной схеме.

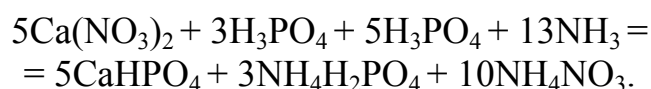
Сульфатная нитрофоска так же, как и карбонатная, содержит в своем составе балластную примесь в виде сульфата кальция, поэтому суммарное содержание питательных элементов в ней не превышает 38%, однако в сульфатной нитрофоске часть фосфора или весь фосфор может находиться в водорастворимой форме.

Фосфорнокислотный метод. В фосфорнокислотном методе изменяют соотношение между $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ путем добавления в состав азотнокислотной вытяжки экстракционной фосфорной кислоты. Чаще всего фосфорную кислоту добавляют на стадии разложения фосфатов, благодаря чему процесс разложения протекает смесью кислот, в результате чего скорость разложения увеличивается.

После завершения процесса разложения азотнокислотную вытяжку нейтрализуют аммиаком по описанной схеме, в последние реакторы вводят хлористый калий, полученную суспензию подвергают сушке и грануляции в аппаратах БГС. Состав получаемого удобрения и соотношение между питательными элементами зависят от количества добавленной фосфорной кислоты. Если в составе азотнокислотной вытяжки дополнительно ввести 2 моля фосфорной кислоты, то процесс нейтрализации будет происходить по реакции



При таком соотношении весь фосфор в готовом удобрении содержится в цитратно-растворимой форме. Если в состав вытяжки дополнительно ввести 5 молей H_3PO_4 , то процесс нейтрализации будет описываться следующим уравнением:



В этом случае часть фосфора будет содержаться в готовом удобрении в водорастворимой форме. Соотношение между

водо- и цитратно-растворимыми формами P_2O_5 будет определяться количеством добавленной фосфорной кислоты.

После добавления хлористого калия, сушки и грануляции суспензии получают нитрофоску, содержащую до 50% питательных элементов, так как балластные примеси в ней отсутствуют.

4.3.2. Получение нитрофоски с вымораживанием нитрата кальция

Этот метод основан на выделении нитрата кальция из азотно-кислотной вытяжки путем кристаллизации $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ при ее охлаждении до низких температур. С понижением температур растворимость нитрата кальция уменьшается, и он выпадет в осадок в виде $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Степень выделения нитрата кальция в твердую фазу зависит от нормы расхода и концентрации азотной кислоты, взятой для разложения фосфатов и от температуры охлаждения. Зависимость степени осаждения $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ и соотношение $CaO : P_2O_5$ в вытяжке от концентрации азотной кислоты и температуры охлаждения характеризуется данными, представленными на рис. 38.

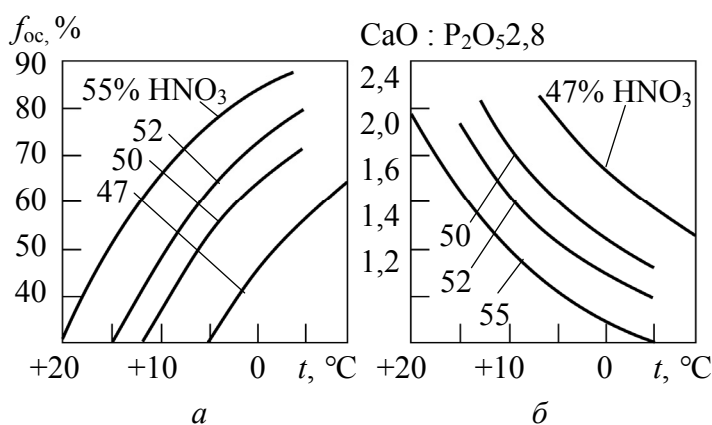


Рис. 38. Зависимость степени осаждения $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (а) и соотношение $CaO : P_2O_5$ в растворе (б) от температуры охлаждения раствора при различной концентрации исходной кислоты

Представленные данные показывают, что с повышением концентрации азотной кислоты и с понижением температуры охлаждения степень выделения нитрата кальция в твердую фазу увели-

чивается. Следовательно, применение более концентрированной азотной кислоты для разложения фосфатов позволяет выделить из раствора большее количество $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с меньшей затратой холода. Увеличение избытка азотной кислоты приводит к уменьшению степени выделения нитрата кальция, поэтому величина избытка азотной кислоты должна быть не более 20%. В промышленных условиях разложение природных фосфатов осуществляется азотной кислотой с концентрацией 55–60% при температуре 50–70°C. Величина избытка кислоты составляет 10–20%, время разложения – 2–2,5 ч. Коэффициент разложения составляет 98–99%. Полученная азотнокислая вытяжка подвергается охлаждению до температуры (–5...–15)°C. При этих условиях степень выделения $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ в твердую фазу составляет 80–90%, т. е. из 5 молей нитрата кальция в твердую фазу выделяется не менее 4 молей.

После отделения кристаллов нитрата кальция соотношение $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{H}_3\text{PO}_4$ составляет 1 : 3, поэтому процесс нейтрализации вытяжки описывается уравнением



После грануляции и сушки в готовом удобрении 2/3 P_2O_5 содержится в водорастворимой форме, а 1/3 – в цитратно-растворимой. Соотношение между водо- и цитратно-растворимыми формами можно регулировать путем изменения температуры охлаждения азотнокислотной вытяжки.

Охлаждение азотнокислотной вытяжки осуществляют в кристаллизаторах периодического или непрерывного действия. В старых схемах использовали кристаллизаторы периодического действия, в которых отвод тепла осуществляли путем теплопередачи через стенку с помощью змеевиков, расположенных внутри реакторов, в трубном пространстве которых циркулирует охлаждающий рассол при температурах (–10...–15)°C при непрерывном перемешивании суспензии (рис. 39).

Образующиеся кристаллы нитрата кальция вначале находятся во взвешенном состоянии, но по мере их роста до размеров 0,4–0,6 мм они опускаются на дно, после чего выводятся из нижней части кристаллизатора и направляются на фильтрующую центрифугу, где отделяются от маточного раствора, промываются охлажденной азотной кислотой и направляются на дальнейшую переработку. В таких кристаллизаторах процесс охлаждения сопровождается

сильной инкрустацией поверхности змеевиков, так как первые кристаллы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ будут образовываться на охлаждающей поверхности. При этом коэффициент теплопередачи резко уменьшается и процесс охлаждения продолжается в течение 6–20 ч.

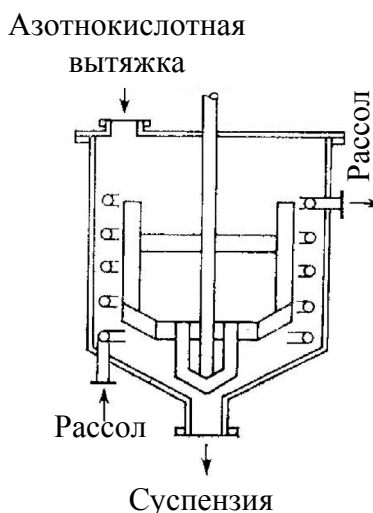


Рис. 39. Кристаллизатор реакторного типа для вымораживания нитрата кальция

В настоящее время разработан новый метод вымораживания $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ путем непосредственного контакта азотнокислотной вытяжки с охлаждающими агентами, в качестве которых используются органические жидкости, не смешивающиеся с водой и существенно различающиеся по плотности, в частности, бензин по схеме, изображенной на рис. 40.

Бензин из сборника (4) подается в аммиачный холодильник (2), где он охлаждается испаряющимся аммиаком до температуры $(-10 \dots -15)^\circ\text{C}$. Охлажденный бензин подают в нижнюю часть кристаллизатора, где диспергируют в объеме вытяжки с помощью разбрызгивателей в виде мелких капель, которые за счет разности в плотностях всплывают вверх. При этом охлаждение вытяжки происходит путем непосредственного контакта охлаждающего агента с жидкостью без теплопередающих поверхностей. При этом скорость охлаждения резко возрастает, инкрустации отсутствуют, поэтому время охлаждения сокращается до 30–40 мин, что позволяет значительно уменьшить объемы кристаллизаторов, а следовательно, уменьшить капитальные вложения. Охлаждающий бензин собирается в верхней части кристаллизатора, откуда вновь

направляется в аммиачный холодильник. Это позволяет осуществлять процесс охлаждения вытяжки без потерь охлаждающего агента. Охлажденная суспензия из нижней части кристаллизатора подается на фильтрующую центрифугу (3), где происходит отделение кристаллов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ от раствора. Кристаллы промываются охлажденной до -10°C азотной кислотой и подаются на дальнейшую переработку. Азотнокислотная вытяжка после отделения кристаллов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ подается на нейтрализацию аммиаком по описанной технологии. В последние реакторы-аммонизаторы дозируют хлористый калий, после чего полученная суспензия подвергается сушке и грануляции в аппарате БГС, по описанной технологии. Полученное удобрение получило название азофоски. В нем отсутствуют балластные примеси, поэтому суммарное содержание питательных элементов достигает 51% при соотношении $\text{N} : \text{P}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{O} = 17 : 17 : 17$.

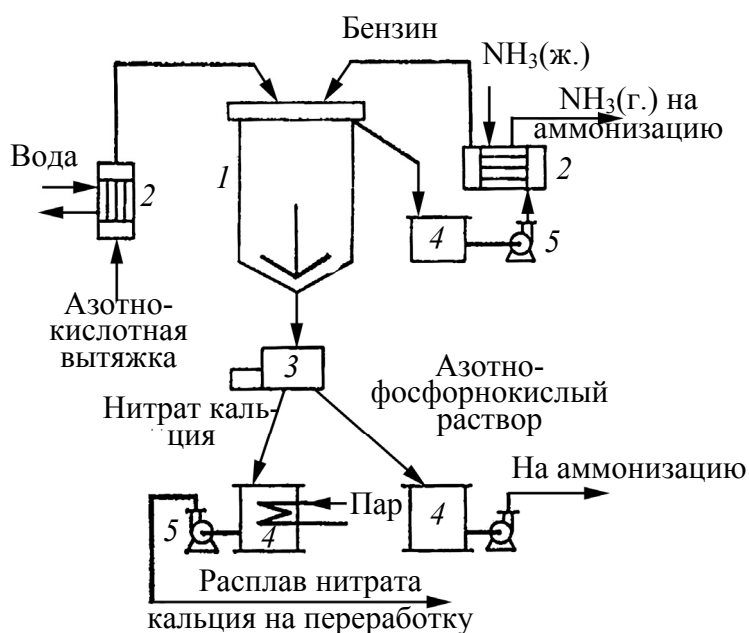
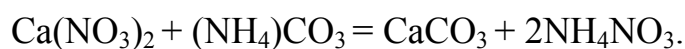


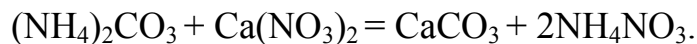
Рис. 40. Схема кристаллизационной установки с непосредственным контактом раствора с инертным хладагентом:
1 – кристаллизатор; 2 – теплообменники; 3 – центрифуга;
4 – сборники; 5 – центробежные насосы

Побочным продуктом этого производства является кристаллический нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. После промывки азотной кислотой этот продукт имеет высокую кислотность, обладает плохими физическими свойствами, содержит 10–11% азота.

Для улучшения товарных свойств этот продукт растворяют в азотной кислоте, полученный раствор нейтрализуют аммиаком, упаривают до состояния расплава и полученный плав гранулируют в потоке воздуха в грануляционной башне или кристаллизуют на охлаждаемых вальцах. Состав получаемого продукта соответствует формуле $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Он содержит 15–15,5% азота и может использоваться в качестве азотного удобрения. Однако из-за низкого содержания азота и высокой гигроскопичности этот продукт не находит широкого применения. Поэтому более распространенным способом переработки нитрата кальция является его конверсия в нитрат аммония по реакции



В промышленных условиях этот процесс осуществляют по следующей схеме. Кристаллический нитрат кальция, снятый с центрифуг, растворяют в промывных водах, получаемых при промывке карбоната кальция с образованием раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 50%. Получаемый раствор подвергают газовой конверсии путем обработки смесью аммиака и диоксида углерода при температуре 60–70°C по реакциям:



Образовавшийся карбонат кальция отфильтровывают на барабанных или ленточных фильтрах, промывают водой, высушивают с получением химического мела, содержащего до 97% CaCO_3 .

Раствор нитрата аммония подвергают выпарке до состояния плава, содержащего не более 0,3% H_2O . Полученный плав подвергают грануляции в грануляционных башнях в потоке охлаждающего воздуха по схеме, используемой при производстве гранулированной аммонийной селитры.

4.4. Производство жидких комплексных удобрений

Жидкими комплексными удобрениями называют водные растворы или суспензии, содержащие в своем составе два или три питательных элемента – азот, фосфор и калий. В состав жидких

удобрений вводят микроэлементы (бор, медь, цинк, кобальт, молибден) в жидкой форме. Жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) выпускают в виде прозрачных растворов или суспензий. Прозрачные растворы не содержат диспергированных твердые частиц, а суспензированные удобрения представляют собой взвеси мелких частиц твердых удобрений в насыщенных растворах солей.

Жидкие комплексные удобрения имеют ряд преимуществ перед твердыми. При производстве жидких комплексных удобрений из технологической схемы исключается стадия сушки и гранулирования продукта, что приводит к снижению капитальных вложений и стоимости переработки сырья. Жидкие удобрения не пылят, не слеживаются, имеют свободную текучесть, вследствие чего достигается полная механизация погрузочно-разгрузочных работ, облегчается их внесение в почву и достигается более равномерное распределение питательных элементов по обрабатываемой площади. Однако недостатками этих удобрений является высокое содержание воды, поэтому они используются при небольших расстояниях транспортирования к местам потребления. Кроме того, жидкие удобрения должны иметь низкую температуру кристаллизации солей, поэтому при выборе состава жидких удобрений необходимо знать растворимость солей, входящих в состав ЖКУ в зависимости от температуры и соотношения компонентов. В качестве основных компонентов жидких комплексных удобрений используются растворы фосфатов аммония, получаемые при нейтрализации экстракционной фосфорной (42–55% P_2O_5) или суперфосфатной (72–76% P_2O_5) кислот аммиаком. Зависимость растворимости фосфатов аммония от концентрации P_2O_5 и соотношения $N : P_2O_5$ при $0^\circ C$ представлена на рис. 41.

Представленные данные показывают, что максимальная растворимость солей в указанных растворах наблюдается при соотношении $N : P_2O_5 = 0,3$. Поэтому для приготовления жидких комплексных удобрений с различным соотношением $N : P_2O_5 : K_2O$ используются базовые растворы марок 7 : 21 : 0, 10 : 34 : 0, 11 : 37 : 0, которые получают при нейтрализации фосфорной или суперфосфорной кислоты аммиаком при соотношении $N : P_2O_5 = 0,3$.

Процесс нейтрализации осуществляют в емкостных или трубчатых реакторах. При использовании суперфосфорной кислоты в трубчатом реакторе развивается температура $210\text{--}250^\circ C$, поэтому в базовых растворах наряду с ортофосфатами присутствуют

и полифосфаты аммония. Эти растворы имеют низкую температуру кристаллизации, поэтому их можно хранить и транспортировать на дальние расстояния, не опасаясь затвердевания. Для получения жидких комплексных удобрений требуемого состава базовые растворы марок 10 : 34 : 0, 11 : 37 : 0 смешивают с азот- и калийсодержащими компонентами (карбамидом и хлористым калием) на стационарных или передвижных установках небольшой мощности непосредственно в районах потребления при радиусе перевозок не более 50 км. Смешивание осуществляется при температуре 35–45°C в реакторах при интенсивном перемешивании. Наименьшей растворимостью в базовых растворах обладает хлористый калий, поэтому максимальное содержание питательных элементов в уравновешенных жидких комплексных удобрениях не превышает 27–30%.

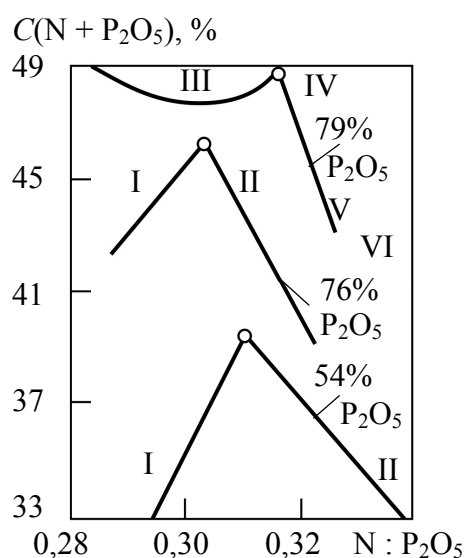


Рис. 41. Влияние концентрации P_2O_5 и массового отношения $N : P_2O_5$ на растворимость солей в аммонизированных растворах фосфорных кислот при 0°C.
Твердые фазы: I – $NH_4H_2PO_4$; II – $(NH_4)_2HPO_4$;
III – $(NH_4)_3HP_2O_7 \cdot H_2O$; IV – $(NH_4)_5P_3O_{10} \cdot H_2O$;
V – $(NH_4)_2HPO_4 \cdot 2H_2O$; VI – $(NH_4)_4P_2O_7 \cdot H_2O$

Для получения более концентрированных удобрений в последние годы в широких масштабах применяют суспендированные жидкие комплексные удобрения (СЖКУ), представляющие собой взвеси тонкоизмельченных минеральных удобрений в насыщенных

растворах солей. Технология приготовления СЖКУ предусматривает простое механическое смешивание базовых растворов с измельченными твердыми солями – нитратом аммония, карбамидом и хлористым калием. Для получения стабильных суспензий перед смешением твердые соли подвергаются измельчению до крупности 0,8 мм.

Однако такие суспензии при хранении и перевозках теряют текучесть вследствие осаждения твердых солей. Поэтому для получения устойчивых нерасслаивающихся суспензий в их состав вводят стабилизирующие добавки, в качестве которых используют бентонитовые или аттапульгитовые глины, склонные к сильному набуханию в виде суспензий, содержащих 8–13% глины.

Глиняную суспензию готовят путем смешивания тонкоизмельченной глины (0,074 мм) с горячей водой в соотношении 1 : 8 или 1 : 10 при 70°C и интенсивном перемешивании в течение 3–7 ч. В этом случае получается устойчивая суспензия глины, не расслаивающаяся при хранении в течение двух месяцев. Количество глины, добавляемой в состав суспендированных удобрений, составляет от 2 до 5%. При этом глина увеличивает вязкость суспензии и уменьшает скорость осаждения твердых частиц, благодаря чему суспендированные удобрения долгое время сохраняются в виде нерасслаивающихся суспензий, внесение которых в почву не представляет затруднений. Сумма питательных компонентов в таких удобрениях ($N + P_2O_5 + K_2O$) может быть повышена до 40–54%. Однако, несмотря на очевидное преимущество жидких и суспендированных жидких комплексных удобрений перед твердыми, они до настоящего времени в странах СНГ производятся в ограниченных масштабах, а в Республике Беларусь их производство отсутствует.

5. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Производство фосфорных и комплексных удобрений связано с образованием большого количества твердых, жидких и газообразных отходов, которые содержат в своем составе токсичные примеси, загрязняющие окружающую среду.

5.1. Твердые отходы

Основным видом твердых отходов является фосфогипс, образующийся при производстве экстракционной фосфорной кислоты. Количество фосфогипса зависит от вида используемого сырья. При производстве ЭФК из апатитового концентрата, содержащего 39,4% P_2O_5 по дигидратному способу выход фосфогипса на 1 т 100% P_2O_5 в пересчете на сухой дигидрат $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ составляет 4,27 т. При использовании фосфоритов Кара-Тау, содержащих 24,5% P_2O_5 , выход фосфогипса возрастает до 6,38 т на 1 т 100%-ного P_2O_5 .

Фосфогипс представляет собой тонкодисперсный порошок с размером частиц 0,05–0,10 мм. Отвальный фосфогипс после фильтрации и промывки содержит 30–40% свободной влаги, 1–1,5% P_2O_5 и 0,3–0,4% F. При этом 50% этих примесей содержится в водорастворимой форме в виде неотмытых фосфорной и гексафторкремниевой кислот, а вторая часть примесей содержится в виде неразложившихся фосфатов. В настоящее время на большинстве предприятий фосфогипс не используется, а удаляется с территории завода и складировается в отвалы. Удаление фосфогипса к месту складирования осуществляется следующими методами.

1. Гидроудаление, при котором фосфогипс репульпируется в оборотной воде до $T : Ж = 2,5 : 3$ и полученная суспензия транспортируется к месту складирования по трубам с помощью насосов. Осветленная оборотная вода нейтрализуется известковым молоком и возвращается на репульпацию.

2. Удаление фосфогипса ленточными конвейерами или канатными дорогами хребтового типа. Этот метод используется при большом расстоянии транспортировки – 0,5–0,7 км.

3. Вывоз отвального фосфогипса с помощью автосамосвалов. Этот метод используется при относительно небольших количествах фосфогипса – не более 1 млн. т в год.

На современных предприятиях количество образующегося фосфогипса составляет от 1 до 5 млн. т в год. Поэтому площади, отводимые под складирование фосфогипса, велики и с каждым годом возрастают.

При хранении фосфогипса в отвалах под действием атмосферных осадков происходит вымывание фосфорной и гексафторкремниевой кислоты, а также растворение солей с образованием большого количества загрязненных вод, которые попадают в подземные горизонты и вызывают засоление почвы и подземных вод. Так, например, за время эксплуатации Гомельского химического завода с 1965 г. на промышленных площадках скопилось около 20 млн. т фосфогипса, и количество его ежегодно возрастает на 500–800 тыс. т. Все это делает весьма актуальной проблему утилизации фосфогипса в различных отраслях народного хозяйства.

К настоящему времени определены следующие направления утилизации фосфогипса.

1. В сельском хозяйстве для химической мелиорации солонцовых почв вместо природного сыромолотого гипса. При внесении в почву фосфогипс, как и природный гипс, связывает малоподвижный натрий, содержащийся в солонцовых почвах, в сульфат натрия, который легко вымывается из почвы атмосферными осадками. Норма внесения фосфогипса на 1 га солонцовых почв составляет от 5 до 8 т. Поэтому потенциальная потребность сельского хозяйства в фосфогипсе достаточно велика. Однако фосфогипс, снятый с фильтров, содержит до 40% свободной влаги и поэтому он обладает тиксотропными свойствами – при транспортировке он разжижается, а в зимних условиях – смерзается. Это делает необходимым операции сушки и гранулирования фосфогипса, так как сухой фосфогипс сильно пылит. Сушка и грануляция фосфогипса связана с большими энергетическими затратами, что сильно удорожает получаемый продукт и делает его использование в сельском хозяйстве экономически невыгодным.

2. В цементной промышленности в качестве минерализатора при обжиге сырьевой смеси и регулятора сроков схватывания цемента вместо природного гипса. Однако этот метод связан с необходимостью перевозки фосфогипса на дальние расстояния, что также вызывает необходимость сушки и грануляции фосфогипса.

В настоящее время предложено два метода грануляции фосфогипса – метод окатывания и метод прессования. Сущность первого метода, разработанного в ИОНХ АССР, заключается в следующем. Половина влажного фосфогипса обезвоживается во вращающейся печи до растворимого ангидрита путем нагревания до 180°C , после чего смешивается со второй частью влажного гипса, и полученная смесь гранулируется в окаточном барабане. По разработанной технологии был построен промышленный цех производства гранулированного фосфогипса на Гомельском химическом заводе мощностью 540 тыс. т в год. Однако эксплуатация этого цеха выявила серьезные недостатки предложенной технологии – получаемые гранулы имели низкую механическую прочность и разрушались при транспортировке и хранении, в то же время затраты энергии на сушку фосфогипса весьма велики. По этим причинам построенный цех был закрыт, и проблема гранулирования фосфогипса до настоящего времени не решена.

3. В производстве гипсовых вяжущих материалов – строительного гипса β -модификации полугидрата сульфата кальция и высокопрочного гипса α -модификации. В основе производства гипсовых вяжущих лежит гидротермальная обработка фосфогипса в автоклаве при $125\text{--}130^{\circ}\text{C}$ и давлении $0,2\text{--}0,3$ МПа. Автоклавную пульпу фильтруют на ленточном фильтре, затем сушат и размалывают до удельной поверхности $300\text{--}350$ м²/кг. Технология получения строительного гипса заключается в нейтрализации фосфогипса известью, сушке и обжиге в варочном котле с получением β -полугидрата с последующим охлаждением и размолом.

Однако технико-экономические показатели производства строительного гипса из фосфогипса уступают таковым при использовании природного гипса, поэтому и этот метод широкого применения не получил.

4. Для производства цемента и серной кислоты. Этот метод основан на высокотемпературном обжиге фосфогипса в смеси с кремнеземом и коксом при температуре $1450\text{--}1500^{\circ}\text{C}$ по реакции



По аппаратурному оформлению этот способ полностью аналогичен производству обычного строительного цемента путем обжига карбонатного сырья в смеси с песком и глиной. Процесс обжига осуществляют в барабанных вращающихся печах, однако в состав сырьевой смеси вводят восстановитель – кокс, в присутствии которого сульфат кальция восстанавливают по реакции:



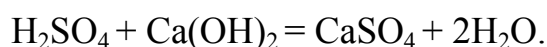
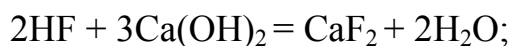
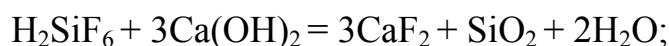
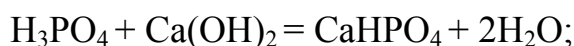
Образовавшийся оксид кальция вступает во взаимодействие с кремнеземом с образованием клинкерных минералов – алита $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и белита $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, определяющих вяжущие свойства цемента. Отходящие газы, содержащие диоксид серы, подвергаются тщательной очистке от пыли и соединений фтора и направляются на получение серной кислоты путем контактного окисления SO_2 до SO_3 и абсорбции серного ангидрида водой.

Описанная технология прошла опытно-промышленную проверку и внедрена в ряде стран – Австрии, Южно-Африканской республике, где построены цеха мощностью по 80–100 тыс. т в год цемента и серной кислоты. Из всех методов утилизации фосфогипса этот метод является наиболее перспективным, так как его реализация позволяет создать безотходное производство экстракционной фосфорной кислоты, предусматривающие полную утилизацию фосфогипса с получением цемента и возврат серной кислоты на стадию разложения природных фосфатов. Однако основным недостатком этой технологии являются высокие энергетические затраты на стадии обжига сырьевой смеси, так как эта реакция сильно эндотермична и для получения цементного клинкера температура обжига должна составлять 1450–1500°C. В то же время производство серной кислоты путем сжигания элементарной серы является энергоизбыточным, так как все реакции сильно экзотермичны и теплоту сжигания серы можно полезно использовать для получения водяного пара высоких параметров, который используется в паровых турбинах для выработки электроэнергии.

По этим причинам переработка фосфогипса на цемент и серную кислоту так же, как и другие методы, не получила широкого применения. Поэтому на большинстве предприятий, производящих экстракционную фосфорную кислоту, фосфогипс по-прежнему не используется, а складывается в отвалах.

5.2. Жидкие отходы

Вторым видом отходов, образующихся при производстве фосфорных и комплексных удобрений, являются сточные воды цехов, образующиеся при проливах технологических растворов в аварийных ситуациях, при промывке оборудования перед текущим и капитальным ремонтами, а также при абсорбционной очистке отходящих газов. Сточные воды содержат в своем составе фосфорную, серную и гексафторкремневую кислоты, взвешенные соли и нерастворимые примеси. Состав и количество сточных вод непостоянны. Для очистки сточных вод на всех предприятиях сооружаются станции нейтрализации. Основным способом очистки сточных вод является их нейтрализация известковым молоком по реакциям:



В результате нейтрализации образуются нерастворимые соединения, которые выделяются из нейтрализованной суспензии методом сгущения и фильтрации. Отфильтрованный осадок в виде фторфосфатных шламов направляется в отвал вместе с фосфогипсом, а осветленные сточные воды возвращаются в производственные цеха для повторного использования.

Процесс очистки сточных вод состоит из следующих стадий.

1. Усреднение стоков, которое осуществляется путем смешивания сточных вод в смесителях при перемешивании.

2. Нейтрализация усредненных стоков 10%-ным известковым молоком до pH = 7,5–8 в реакторах с мешалками.

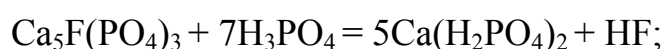
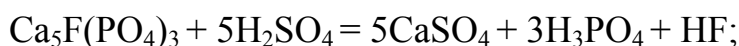
3. Сгущение суспензии в отстойниках. Для интенсификации процессов сгущения в состав суспензии вводят полиакриламид в виде 0,2%-ного раствора.

4. Фильтрация сгущенной суспензии на барабанных вакуум-фильтрах. В результате фильтрации образуются фторфосфатные шламы с влажностью до 60%, которые направляются в отвал и складываются вместе с фосфогипсом.

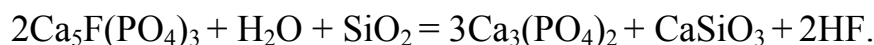
Осветленные сточные воды содержат не более 30 мг/л F, 30–50 мг/л P₂O₅ и 50 мг/л взвесей. Величина рН осветленных вод составляет 7–8. Они поступают в баки-сборники, откуда насосами направляются на повторное использование в производственные цеха.

5.3. Газообразные отходы

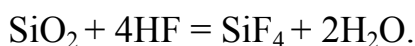
Газообразные отходы производства образуются на стадиях кислотного и термического разложения природных фосфатов, а также на стадиях сушки и грануляции фосфорных и комплексных удобрений. Основными вредными примесями отходящих газов являются соединения фтора в виде HF и SiF₄, которые образуются на стадиях кислотного разложения фосфатов при производстве простого и двойного суперфосфата, экстракционной фосфорной кислоты, а также комплексных удобрений по реакциям:



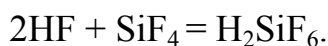
При производстве обесфторенных фосфатов фтор также выделяется из кальцийфторапатита в результате высокотемпературного взаимодействия с водяным паром и кремнеземом по реакции:



Природные фосфаты наряду с кальцийфтрапатитом содержат кремнезем, который вступает во взаимодействие с фтористым водородом по реакции:



Тетрафторид кремния при обычных условиях представляет собой газообразное вещество, которое частично выделяется в газовую фазу, а вторая часть реагирует в жидкой фазе с фтористым водородом с образованием гексафторкремниевой кислоты, которая остается в жидкой фазе и переходит в соответствующие продукты:



Степень выделения фтора в газовую фазу зависит от концентрации кислот и температуры разложения.

При производстве простого суперфосфата на стадии кислотного разложения в газовую фазу выделяется около 40% фтора, на стадии сушки и грануляции 5–10% фтора, вводимого с фосфатным сырьем. Остальной фтор переходит в состав готового продукта.

При производстве экстракционной фосфорной кислоты в дигидратном режиме в газовую фазу выделяется 10–12% фтора. На стадии выпарки экстракционной фосфорной кислоты в газовую фазу выделяется 80–90% фтора, введенного с фосфорной кислотой.

При производстве двойного суперфосфата камерным методом степень выделения фтора на стадии кислотного разложения не превышает 10%. При производстве двойного суперфосфата по поточной технологии основная масса фтора выделяется на стадии сушки и грануляции в аппарате БГС. При этом степень выделения фтора составляет 55–60%. При производстве аммофоса и комплексных удобрений путем азотокислотного разложения фосфатов степень выделения фтора в газовую фазу не превышает 10%.

При производстве обесфторенных фосфатов степень выделения фтора в газовую фазу достигает 90–92%.

Концентрация фтора в отходящих газах колеблется в очень широких пределах и составляет от 0,2 до 25 г/м³.

Соединения фтора относятся к числу сильно токсичных веществ. Предельно допустимая концентрация фтора в приземном слое атмосферы составляет 0,005 мг/м³. Поэтому все газообразные отходы перед выбросом в атмосферу должны подвергаться тщательной очистке от всех соединений фтора.

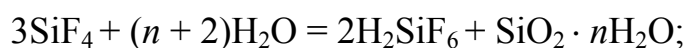
5.4. Методы улавливания соединений фтора

Улавливание соединений фтора при производстве фосфорных и комплексных удобрений позволяет решить две важные задачи: снизить содержание фтора до допустимых норм и утилизировать фтор из отходящих газов с получением фтористых соединений, используемых в различных отраслях промышленности – металлургии, атомной технике, химической промышленности для

производства фреонов, фторопластов, в производстве строительных материалов, сельском хозяйстве в качестве инсектицидов, дефолиантов, антисептиков и др.

До недавнего времени основным сырьевым источником для получения всех соединений фтора служил природный фторид кальция – плавиковый шпат, или флюорит. Однако мировые запасы фтора в виде плавикового шпата составляют менее 10% от их общих запасов. Более 90% фтора сосредоточено в фосфатных рудах, в которых фтор содержится в виде кальцийфторапатита $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$. При этом содержание фтора в фосфатных рудах не превышает 3%, а выход фтора в газовую фазу не более 50%. Однако с учетом огромных масштабов переработки фосфатных руд они стали одним из важнейших источников получения всех соединений фтора.

Основным способом улавливания соединений фтора из отходящих газов является абсорбционный метод, основанный на высокой растворимости фторида водорода и тетрафторида кремния в воде по реакциям:



При обычных условиях в одном объеме воды растворяется 265 объемов SiF_4 . Поэтому при абсорбции отходящих газов получают водные растворы гексафторкремниевой кислоты с концентрацией 10–20%. Эта кислота используется для получения фтористых солей. Поглощение фтористых газов является типичным абсорбционным процессом, протекающим в системе газ – жидкость. Основными факторами, влияющими на скорость поглощения фтора, является температура, поверхность контакта фаз и движущая сила процесса:

$$V = K \cdot F \cdot \Delta c.$$

Следовательно, для интенсификации процесса абсорбции стремятся максимально увеличить эти значения, что достигается выбором конструкции абсорберов и созданием оптимального режима поглощения – снижением температуры и повышением давления. Однако с учетом очень низкой концентрации соединений фтора в отходящих газах последние два фактора практически не используются – процесс поглощения осуществляют при атмосферном давлении и обычной температуре.

Особенностью процесса абсорбции фтористых газов является образование гелеобразной кремниевой кислоты, которая может осажаться на поверхности насадки и забивать ее. Поэтому в промышленных условиях для поглощения фтористых газов используют безнасадочные абсорберы – полые скоростные распыливающие скрубберы, абсорберы Вентури, аппараты АПН с плавающей насадкой и пенные аппараты.

5.4.1. Полые скоростные распыливающие скрубберы

Полые распыливающие скрубберы используются для улавливания фтора из газов, выделяющихся в отделениях экстракции и выпарки экстракционной фосфорной кислоты. Они устанавливаются перед поверхностными конденсаторами или конденсаторами смешения. Конструкция полого распылительного скруббера представлена на рис. 42.

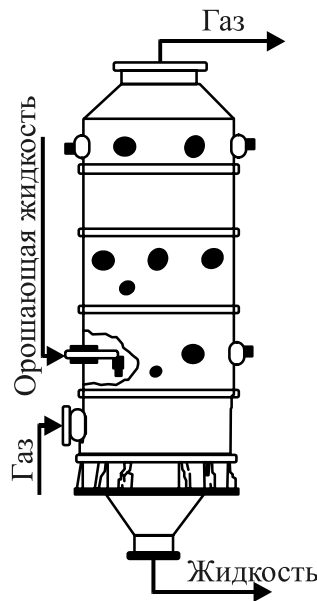


Рис. 42. Скоростной распыливающий скруббер

Полый распыливающий скруббер представляет собой цилиндрический аппарат диаметром 2–4 м и высотой 10–20 м. В нижнюю часть скруббера подаются фторсодержащие газы, которые двигаются вверх со скоростью 3,5–4,5 м/с. На орошение скруббера

подается поглотительный раствор, который разбрызгивается форсунками в виде мелких капель (рис. 43). Форсунки расположены по высоте скруббера в три яруса. Направление капель распыла в них может быть различно – сверху вниз, снизу вверх или вниз под углом. Плотность орошения скруббера составляет $30\text{--}35 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{ч}$.

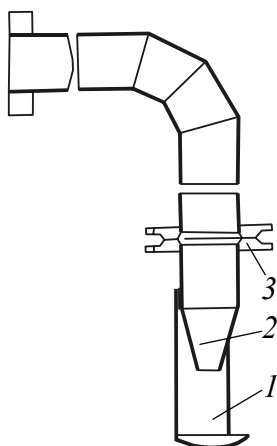


Рис. 43. Форсунка для распыления жидкости:
1 – отражатель; 2 – сопло; 3 – фланец

Коэффициент массопередачи в скрубберах составляет $500\text{--}100 \text{ ч}^{-1}$, гидравлическое сопротивление скруббера не превышает 100 Па . Степень поглощения фтора из газов при однократном прохождении газа через скруббер составляет $65\text{--}80\%$, поэтому для более глубокой очистки отходящих газов используется многоступенчатые установки. В результате абсорбции получают гексафторкремниевую кислоту с концентрацией $10\text{--}20\%$, которую направляют на получение фтористых солей.

5.4.2. Абсорберы Вентури

Для увеличения поверхности контакта фаз и коэффициента массопередачи в промышленных условиях для очистки фтористых газов применяют абсорберы типа труба Вентури, устройство которых представлено на рис. 44.

Абсорберы Вентури работают при больших скоростях газа ($20\text{--}40 \text{ м/с}$). Коэффициент массопередачи в них достигает $5000\text{--}1000 \text{ ч}^{-1}$, гидравлическое сопротивление – $400\text{--}1300 \text{ Па}$.

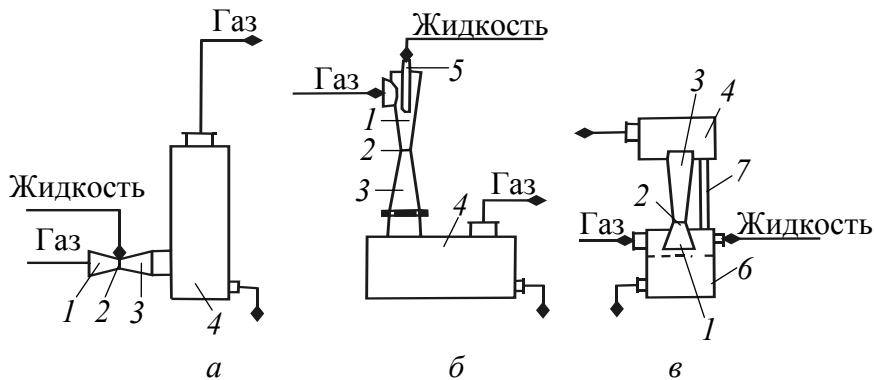


Рис. 44. Форсуночные абсорберы Вентури с периферийным (а) и центральным (б) вводом жидкости и бесфорсуночный абсорбер Вентури (в):

1 – конфузор; 2 – горловина; 3 – диффузор; 4 – сепаратор; 5 – форсунка; 6 – циркуляционный бак; 7 – переливная труба

Абсорбер Вентури состоит из сужающейся части (конфузора (1), горловины (2)) и расширяющейся части (диффузора (3)). Очищаемый фтористый газ подают в конфузор, а поглотительную жидкость в горловину с помощью форсунки. Скорость газа в горловине достигает 20–40 м/с, благодаря чему жидкость диспергируется в виде очень мелких капель и создается развитая поверхность контакта фаз. Газожидкостная смесь поступает в сепаратор (4), где происходит отделение капель жидкости от газа. Образовавшаяся гексафторкремниевая кислота стекает в циркуляционный бак (6), откуда часть ее отводится на получение солей фтора, а вторая часть возвращается на абсорбцию. Абсорберы Вентури просты в конструктивном оформлении, имеют невысокое гидравлическое сопротивление и применяются в системах очистки газов при производстве двойного суперфосфата по поточной технологии, так как могут работать на запыленных газах. Степень поглощения фтора за одну ступень достигает 90%. Для достижения более глубокой очистки применяют многоступенчатые установки.

5.4.3. Аппараты с псевдооживенной плавающей насадкой (АПН)

Схема аппарата АПН представлена на рис. 45.

Аппарат АПН представляет собой цилиндрический абсорбер диаметром 2–3 м, высотой 10–15 м, разделенный распределительными решетками (4) на несколько секций. Расстояние между

решетками 1200 мм. Нижняя решетка расположена на высоте 2300 мм от штуцера вывода орошающей жидкости. В верхней части абсорбера на высоте 6,6 м расположен сепаратор диаметром 3,8 м, высотой 3,3 м, в который вмонтированы форсунки (3) для подачи орошающей жидкости. На распределительные решетки загружается шаровая насадка, выполненная из пропилена или полиэтилена. Диаметр шаров 40 мм, скорость газа в аппарате составляет 3 м/с. При такой скорости газа шары на каждой решетке переходят в псевдооживенное состояние в слое поглотительной жидкости, благодаря чему происходит интенсивное перемешивание жидкости и исключается возможность забивания насадки гелеобразной кремниевой кислотой.

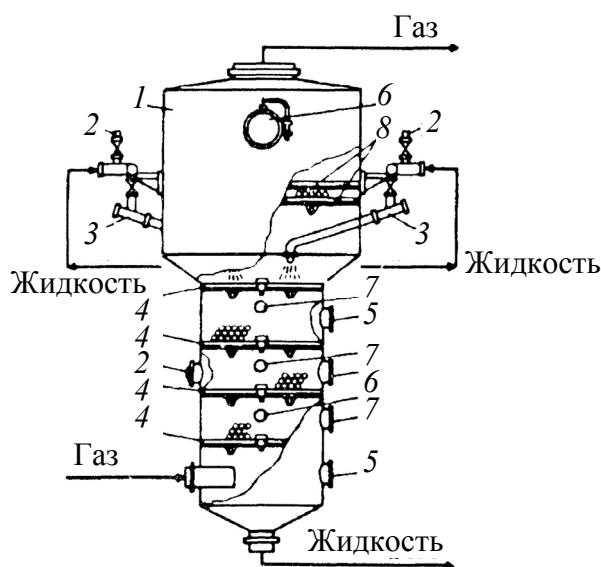


Рис. 45. Абсорбер с плавающей насадкой (АПН)
для очистки газов от фтористых соединений:

- 1 – брызгоуловитель; 2 – штуцер для промывки форсунки;
3 – форсунка; 4 – распределительные решетки (сборные); 5 – люки;
6 – смотровое окно; 7 – штуцера для контрольно-измерительных
приборов; 8 – решетки брызгоуловителя

5.4.4. Пенные аппараты

Для очистки газов от фтористых соединений используются также пенные аппараты со стабилизирующим слоем пены (ПАСС) (рис. 46) и высокоскоростные пенные аппараты (рис. 47):

Аппарат ПАСС имеет корпус прямоугольного или круглого сечения (1), оборудованный горизонтальной противоточной

решеткой (2), представляющий собой сотовую решетку из вертикально расположенных пластин. В ячейках стабилизатора энергия газового потока используется на дополнительное дробление газовых пузырей, что способствует увеличению поверхности контакта фаз и улучшению структуры пены. Аппарат устойчиво работает при скорости газа 2,5–3,5 м/с. Степень улавливания фтора достигает 96%, а пыли – 99%.

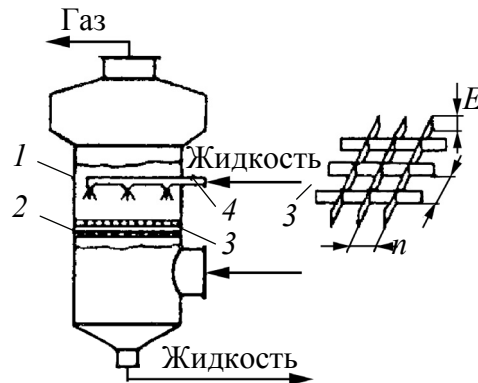


Рис. 46. Пенный аппарат со стабилизатором слоя (ПАСС):
1 – корпус; 2 – решетка; 3 – стабилизатор пены; 4 – ороситель

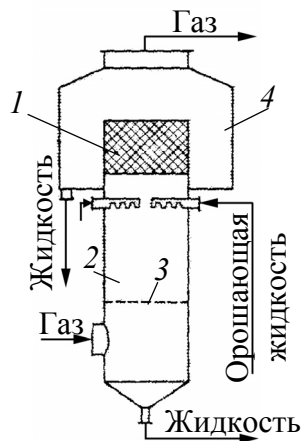


Рис. 47. Скоростной пенный абсорбер
(одна секция):
1 – ограничительная решетка; 2 – корпус аппарата; 3 – опорно-распределительная решетка; 4 – брызгоуловитель

В последние годы для улавливания фтористых газов находят все большее применение высокоскоростные пенные аппараты, которые работают при скоростях газа в рабочей зоне 10–20 м/с. Эти

аппараты снабжены сепараторами надежной конструкции, обеспечивающими минимальный брызгоунос орошающей жидкости. Общий вид аппарата представлен на рис. 47.

Сравнительная характеристика абсорберов различного типа представлена в табл. 14.

Таблица 14

Сравнительная характеристика абсорберов

Тип абсорбера	Скорость газа	Гидравлическое сопротивление, Па	Степень поглощения
Скоростной распыливающий скруббер	3,5–4,5	600–750	65–80
Абсорбер Вентури	25–40	900–1300	85–90
Абсорбер АПН	1,5–3,0	800–1200	90–92
Пенный абсорбер ПАСС	2,5–3,5	680–850	90
Скоростной пенный абсорбер	10–20	900–1000	90–92

Представленные данные показывают, что наиболее эффективными абсорберами фтористых газов являются пенные, однако достичь требуемой степени очистки газов за одну ступень невозможно. Поэтому в промышленных условиях применяют многоступенчатые установки. Одна из таких схем представлена на рис. 48.

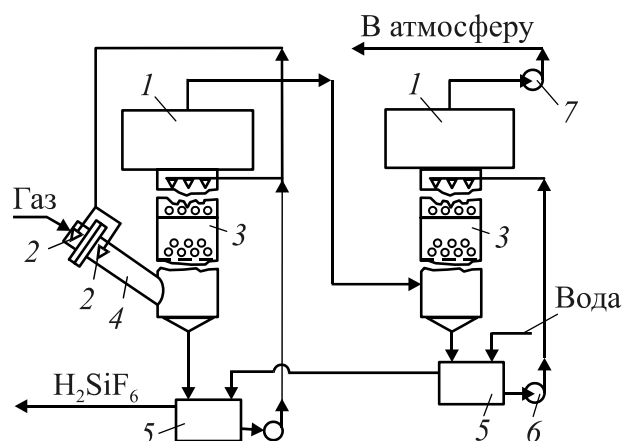


Рис. 48. Схема абсорбции фтористых газов в производстве экстракционной фосфорной кислоты с использованием АПН:

- 1 – брызгоотделитель; 2 – форсунка; 3 – абсорберы;
- 4 – орошаемый газоход; 5 – циркуляционные сборники;
- 6 – циркуляционные насосы; 7 – вентилятор

В приведенной схеме каждый абсорбер орошается в циркуляционном режиме. Вода подается на орошение второй ступени абсорбции, образовавшаяся слабая гексафторкремниевая кислота подается на орошение первой ступени абсорбции. Продукционная гексафторкремниевая кислота выводится из цикла орошения первой ступени, а очищенные газы выбрасываются в атмосферу после второй стадии абсорбции.

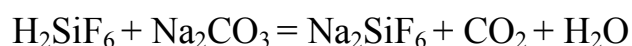
Как уже указывалось, предельно допустимая концентрация фтора в природном слое атмосферы не должна превышать $0,005 \text{ мг/м}^3$. Достичь столь высокой степени очистки отходящих газов даже при многоступенчатой абсорбции невозможно. Поэтому после достижения технически возможной степени очистки отходящие газы выбрасываются в атмосферу через выхлопные трубы, высота которых обеспечивает снижение концентрации соединений фтора в приземном слое до предельно допустимой дозы за счет рассеяния воздухом.

6. ПЕРЕРАБОТКА ГЕКСАФТОРКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ НА ФТОРИСТЫЕ СОЛИ

В результате абсорбции фтористых газов образуется гексафторкремниевая кислота с концентрацией 10–20%. С учетом огромных масштабов производства фосфорных удобрений количество образующейся гексафторкремниевой кислоты весьма велико, поэтому она служит одним из основных источников для получения фтористых солей, используемых в различных отраслях народного хозяйства. На предприятиях по производству фосфорных и комплексных удобрений при переработке гексафторкремниевой кислоты выпускают кремнефториды натрия, калия и аммония, фториды натрия, алюминия и аммония, криолит Na_3AlF_6 .

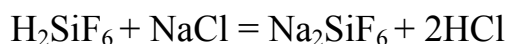
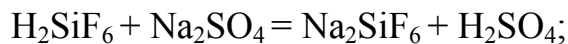
6.1. Получение кремнефторида натрия

Кремнефторид натрия обладает токсичными свойствами, поэтому он используется в качестве антисептика для пропитки древесины, инсектофунгицида для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур и в качестве дефолианта для предуборочного удаления листьев хлопчатника. Кремнефторид натрия имеет очень низкую растворимость в воде (0,75% при 25°C), причем при избытке ионов натрия в растворе его растворимость уменьшается до сотых долей процента. Это свойство и лежит в основе получения кремнефторида натрия из гексафторкремниевой кислоты. Известно три способа получения кремнефторида натрия из гексафторкремниевой кислоты: содовый, сульфатный и хлоридный. Технология получения Na_2SiF_6 содовым методом заключается в нейтрализации H_2SiF_6 раствором соды до pH ~ 3,5 по реакции



с последующими сгущением суспензии, фильтрацией и сушкой осадка Na_2SiF_6 .

Сульфатный и хлоридный способы заключаются в осаждении Na_2SiF_6 с помощью растворов сульфата или хлорида натрия по реакциям:



с последующим сгущением суспензии, центрифугированием осадка и его сушкой. При использовании хлоридного и сульфатного способов в качестве побочных продуктов образуются слабые растворы серной или соляной кислоты, которые требуют утилизации. Поэтому в качестве осадителя при использовании кремнефторида натрия целесообразно использовать соду. Функциональная схема получения кремнефторида натрия содовым методом представлена на рис. 49.

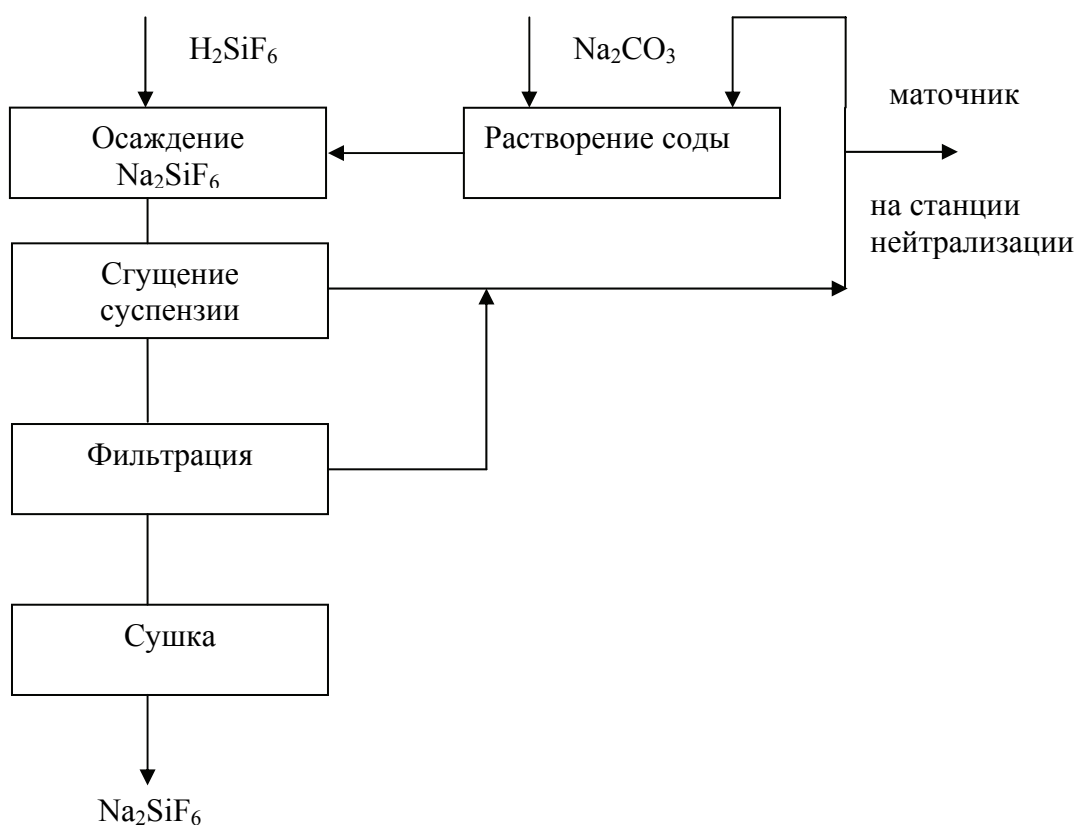


Рис. 49. Блок-схема получения кремнефторида натрия содовым методом

Процесс осаждения кремнефторида натрия осуществляют в реакторе с перемешивающим устройством путем одновременного сливания растворов соды и гексафторкремниевой кислоты.

Гексафторкремниевая кислота содержит в своем составе гелеобразную кремниевую кислоту, образовавшуюся на стадии абсорбции SiF_4 . Большая часть гелеобразной кремниевой кислоты может быть отделена от осадка Na_2SiF_6 методом отстаивания, так как скорость осаждения кристаллов Na_2SiF_6 составляет 3 м/ч, а гелекремниевой кислоты – 0,25–0,30 м/ч.

Сгущенную суспензию Na_2SiF_6 подают на фильтрацию и промывку. Кристаллы Na_2SiF_6 , содержащие 10–13% влаги, подвергаются сушке при температуре не выше 400°C. После сушки продукт размалывают и отправляют потребителям.

Маточные растворы, полученные на стадии сгущения и фильтрации суспензии, направляют на растворение соды, а часть их на станцию нейтрализации.

По аналогичной схеме может быть получен кремнефторид калия, так как его растворимость в воде существенно ниже, чем кремнефторида натрия.

Получение фторида натрия. Фторид натрия так же, как и кремнефторид, используется в качестве антисептика для пропитки древесины. Растворимость NaF в воде при 0°C составляет 3,95%, при 94°C – 4,73%.

Известно несколько способов получения фтористого натрия из гексафторкремниевой кислоты – содовый, содово-суспензионный, термический и содово-термический.

Содовый способ основан на нейтрализации гексафторкремниевой кислоты раствором соды по реакции



Образовавшийся кремнефторид натрия устойчив только в кислой среде. При избытке соды он гидролизует по реакции



Для получения чистого фторида натрия процесс нейтрализации проводят так, чтобы концентрация NaF в растворе не превышала 4%. Выпавший кремнегель выделяют от раствора путем сгущения и фильтрации, а раствор NaF подвергают выпарке и кристаллизации. Однако с учетом низкой растворимости NaF в воде на стадии выпарки приходится испарять большое количество воды, что делает этот процесс экономически невыгодным. По этим причинам большее применение получил содово-суспензионный способ, при котором гексафторкремниевую кислоту с концентрацией

15–20% нейтрализуют содовой суспензией, содержащей 280–300 г/л Na_2CO_3 при температуре 90–95°C до pH = 7,8–8,5 по реакции



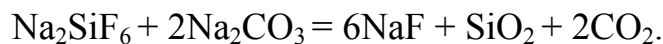
Образовавшуюся суспензию отжимают на центрифуге и получают пасту, содержащую 70% NaF и 30% SiO_2 . Массовая доля воды в пасте составляет 20%. При необходимости получения чистого фторида натрия пасту разбавляют до Ж : Т = 4 : 1 и направляют на гидравлическую классификацию. При этом гелеобразная кремниевая кислота переходит в слив, а крупные кристаллы NaF отделяются от раствора методом фильтрации и направляются на сушку. Получаемый продукт содержит 95–97% NaF.

Термический метод получения фторида натрия основан на термическом разложении Na_2SiF_6 при температуре 600–620°C по реакции:



Выделяющийся тетрафторид кремния поглощают водой с образованием концентрированного раствора H_2SiF_6 , который возвращают в производственный цикл или перерабатывают в кремнефториды.

Для упрощения процесса прокаливание Na_2SiF_6 проводят преимущественно в присутствии соды:



На этом основан содово-термический метод получения NaF.

В этом случае отпадает необходимость улавливания и переработки SiF_4 , однако получаемый продукт содержит большое количество кремнезема.

6.2. Получение фтористого алюминия и криолита

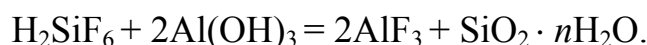
Основной областью применения фтористого алюминия и криолита является производство металлического алюминия, которое осуществляется путем электролиза Al_2O_3 в расплаве фторидов натрия и алюминия.

Безводный фторид алюминия нерастворим в воде, в то время как кристаллогидрат $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ относится к слаборастворимым

солям. Насыщенный раствор при 20, 50 и 100°C содержит соответственно 0,5%, 0,8% и 2,4% AlF_3 .

Криолит представляет собой двойную соль фторидов натрия и алюминия $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$. Растворимость криолита в воде при 25°C составляет 0,04%. Эти свойства и используются в технологии производства указанных солей из гексафторкремниевой кислоты.

Производство фторида алюминия основано на нейтрализации гексафторкремниевой кислоты гидроксидом алюминия при температурах 85–95°C по реакции

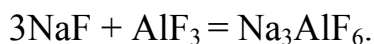


В результате нейтрализации образуются нерастворимые в воде кремнегель $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и фторид алюминия. Однако фторид алюминия образует в воде стойкие пересыщенные растворы, благодаря чему появляется возможность отделить кремнегель от пересыщенного раствора AlF_3 путем фильтрации. Полученный раствор AlF_3 направляют на кристаллизацию $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. С этой целью осветленный раствор нагревают до температуры 90–95°C и в его состав вводят затравку кристаллов $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Процесс кристаллизации осуществляют в периодическом режиме путем перемешивания в течение 3–4 ч. Сформировавшиеся кристаллы $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ отделяют на фильтрах и направляют на сушку и обезвоживание, которые осуществляют в барабанных вращающихся печах или в печах с кипящим слоем при температурах 500–700°C. Безводный фторид алюминия направляют потребителям.

После отделения кристаллов $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ маточный раствор, содержащий 2–3% AlF_3 , направляют на производство криолита Na_3AlF_6 . Для получения криолита часть гексафторкремниевой кислоты нейтрализуют содой по реакции:



Процесс нейтрализации проводят так, чтобы получить раствор NaF с концентрацией не выше 4%, так как растворимость NaF в воде при 20°C составляет 4%. Образовавшуюся суспензию подвергают фильтрации с целью отделения кремнегеля, а осветленный раствор NaF смешивают с маточным раствором AlF_3 с получением криолита:



Образовавшийся криолит выделяют методом фильтрации и после сушки направляют потребителям. Функциональная схема получения фторида алюминия и криолита из гексафторкремниевой кислоты представлена на рис. 50.

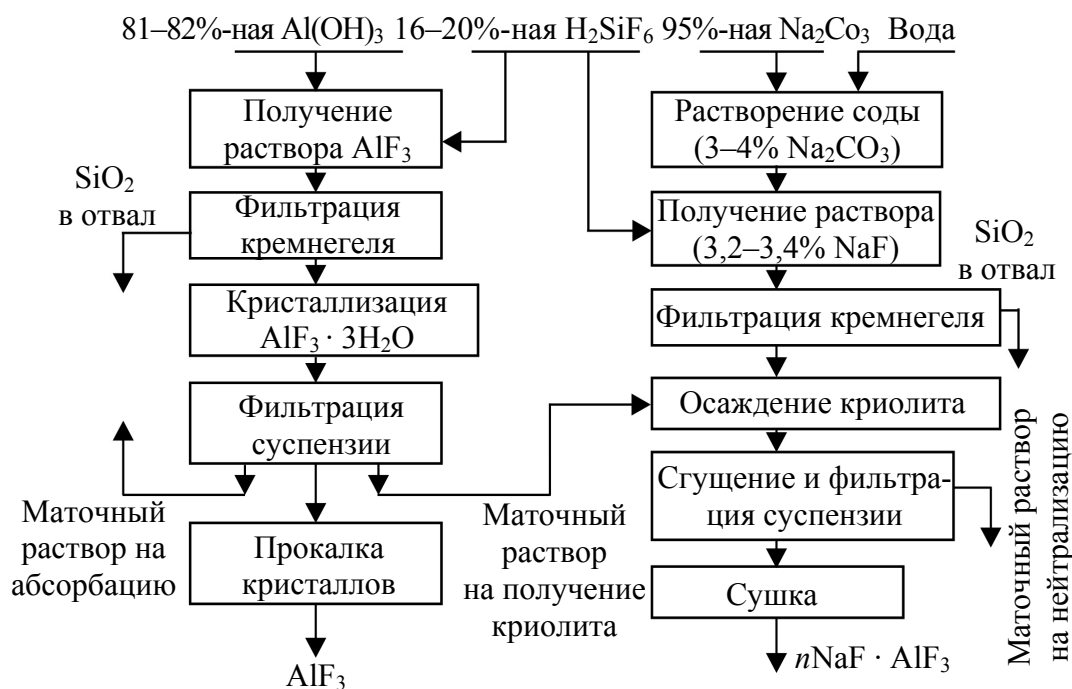


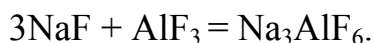
Рис. 50. Блок-схема переработки кремнефтороводородной кислоты с получением фторида алюминия и криолита

В качестве исходных веществ для получения фтористого алюминия используют гексафторкремниевую кислоту с концентрацией 16–20% и гидроксид алюминия, содержащий 80–82% $\text{Al}(\text{OH})_3$. Гексафторкремниевую кислоту загружают в реактор с перемешивающим устройством, нагревают острым паром до температуры 90–95°C, после чего в течение 10 мин в реактор дозируется гидроксид алюминия. В результате нейтрализации в реакторе образуется пересыщенный раствор фторида алюминия и кремнегель $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который отделяют от раствора на ленточном вакуум-фильтре с двух-трехкратной промывкой осадка водой. Промытый осадок кремнегеля сбрасывают в отвал, а раствор AlF_3 подают на кристаллизацию $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, для чего перемешивают суспензию в течение 3–4 ч. Сформировавшиеся кристаллы $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ отделяют от маточного раствора на барабанном вакуум-фильтре. Образовавшийся осадок с общей влажностью 50–55% подают на сушку и дегидратацию, которую осуществляют

в трех-четырёхкамерном аппарате с кипящим слоем с постепенным повышением температуры от 120 до 500°C. Безводный фторид алюминия, содержащий 93–96% AlF_3 , 3–5% Al_2O_3 , отправляют потребителям.

Маточный раствор, содержащий 2–3% AlF_3 , направляют на производство криолита. Для получения криолита часть гексафторкремниевой кислоты нейтрализуют содой с получением раствора NaF с концентрацией не более 3,5%. Образовавшийся кремнегель отделяют от раствора путем сгущения и фильтрации и сбрасывают в отвал.

Осветленный раствор NaF смешивают с маточным раствором, полученным после кристаллизации $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и направляют на осаждение криолита по реакции

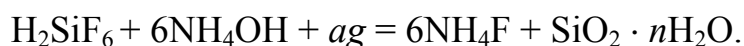


Криолит выпадает в осадок, так как его растворимость не превышает 0,05%. Осадок криолита выделяют из суспензии методом сгущения и фильтрации, высушивают до остаточной влажности менее 1% и отправляют потребителям. Маточный раствор направляют на станцию нейтрализации сточных вод.

6.3. Получение фторида аммония

Фторид аммония NH_4F представляет собой твердое кристаллическое вещество, которое при нагревании возгоняется без плавления. Растворимость фторида аммония в воде при 20°C составляет 45%. Фториды аммония могут быть легко переработаны в другие соединения фтора – безводный фтористый водород, плавиковую кислоту и фтористые соли, причем эти соли практически не содержат примесей кремнезема и кремнефторидов. По этим причинам производство фторидов аммония из гексафторкремниевой кислоты представляет несомненный интерес и внедрено на ряде предприятий России, производящих фосфорные и комплексные удобрения.

Основным способом получения фторидов аммония является нейтрализация гексафторкремниевой кислоты аммиаком до $\text{pH} = 8-9$ по реакции



В результате нейтрализации образуется суспензия кремнегеля в растворе фтористого аммония, которая из-за высокой растворимости

фтористого аммония легко разделяется методом фильтрации. Осадок кремнегеля подвергается трех-четырёхкратной противоточной промывке водой путем репульсации и фильтрации. Образовавшийся кремнегель подвергают сушке в распылительной сушилке при температуре газов на входе в сушилку 1000°C , на выходе – 160°C .

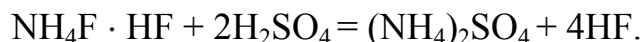
После сушки образовавшийся тонкодисперсный кремнегель имеет удельную поверхность 30–50 мг/г. Этот продукт используется в качестве наполнителя в резиновой промышленности при производстве цветных резин в виде белой сажи.

Раствор фторида аммония подвергается выпарке до состояния плава при температурах $100\text{--}150^{\circ}\text{C}$. В процессе выпарки происходит разложение фторида аммония с выделением аммиака с образованием фторид-дифторида аммония:



Выделившийся аммиак возвращается на стадию нейтрализации гексафторкремниевой кислоты, а плавы фторид-дифторида аммония подвергается кристаллизации на охлаждаемых водой вальцах. Таким образом, аммиачный метод переработки гексафторкремниевой кислоты позволяет получить два реализуемых продукта фторид-дифторид аммония и белую сажу, что существенно улучшает технико-экономические показатели производства. Выход белой сажи составляет 0,45–0,5 т на 1 т фторид-дифторида аммония.

Фторид-дифторид аммония используется для получения фтористого водорода и плавиковой кислоты путем разложения концентрированной серной кислоты по реакции



Для получения плавиковой кислоты фтористый водород поглощается водой путем абсорбции.

Получаемый фтористый водород и плавиковая кислота используются в дальнейшем для производства любых солей фтора. Таким образом, аммиачный способ переработки гексафторкремниевой кислоты имеет существенные преимущества перед другими методами, так как является практически безотходным и позволяет получать наиболее ценные продукты – фтористый водород, плавиковую кислоту и ее соли, а также дефицитную белую сажу, используемую в качестве наполнителя в резиновой промышленности при выпуске цветных резин.

ЛИТЕРАТУРА

1. Позин, М. Е. Технология минеральных удобрений / М. Е. Позин. – Л.: Химия, 1981. – 335 с.
2. Эвенчик, С. Д. Технология фосфорных и комплексных удобрений / С. Д. Эвенчик, А. А. Бродский. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
3. Расчеты по технологии неорганических веществ / под. ред. М. Е. Позина. – Л.: Химия, 1977. – 492 с.
4. Руководство по практическим занятиям технологии неорганических веществ / под. ред. М. Е. Позина. – Л.: Химия, 1980. – 368 с.
5. Ершов, В. А. Технология фосфора / В. А. Ершов, В. Н. Белов. – Л.: Химия, 1979. – 335 с.
6. Постников, Н. И. Термическая фосфорная кислота / Н. И. Постников. – М.: Химия, 1970. – 304 с.
7. Копылев, Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Б. А. Копылев. – Л.: Химия, 1981. – 221 с.
8. Шапкин, М. А. Двойной суперфосфат: технологии и применение / М. А. Шапкин. – Л.: Химия, 1987. – 214 с.
9. Дохолова, А. Н. Производство и применение фосфатов аммония / А. И. Дохолова. – М.: Химия, 1977. – 240 с.
10. Голедин, А. П. Комплексная азотнокислотная переработка фосфатного сырья / А. П. Голедин, Б. А. Копылев. – Л.: Химия, 1982. – 206 с.
11. Классен, П. В. Основные процессы технологии минеральных удобрений / П. В. Классен, И. Г. Гришаль. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
12. Дормешкин, О. Б. Производство бесхлорных водорастворимых комплексных удобрений / О. Б. Дормешкин, Н. И. Воробьев. – Минск: БГТУ, 2006. – 256 с.
13. Бабкин, В. В. Фосфорные удобрения России / В. В. Бабкин, А. А. Бродский – М.: Маргус, 1995. – 464 с.
14. Комплексные удобрения / В. Г. Минаев [и др.]; под общ. ред. В. Г. Минаева. – М.: Агропроиздат, 1986. – 252 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ. ВИДЫ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И ИХ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИЕ СВОЙСТВА	4
1. СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ	15
2. ПРОИЗВОДСТВО ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ	26
2.1. Свойства фосфора и его соединений	26
2.2. Области применения фосфора и его соединений	29
2.3. Производство фосфора	31
2.4. Производство термической фосфорной кислоты	41
2.5. Производство термических фосфатов	46
2.5.1. Производство обесфторенных фосфатов	46
2.5.2. Производство термических фосфатов	50
3. КИСЛОТНЫЕ МЕТОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ	52
3.1. Производство простого суперфосфата	53
3.2. Производство экстракционной фосфорной кислоты	72
3.2.1. Технологическая схема получения экстракционной фосфорной кислоты дигидратным способом ...	85
3.2.2. Получение экстракционной фосфорной кислоты полугидратным и полугидратно-дигидратным способами	90
3.2.3. Концентрирование фосфорной кислоты	92
3.2.4. Очистка фосфорной кислоты	95
3.2.5. Производство двойного суперфосфата	98
4. ПРОИЗВОДСТВО КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ	111
4.1. Производство фосфатов аммония	112
4.1.1. Свойства фосфатов аммония	112
4.1.2. Физико-химические основы производства аммофоса	114
4.2. Производство комплексных удобрений на основе фосфатов аммония	127

4.3. Производство комплексных удобрений на основе разложения природных фосфатов азотной кислотой	131
4.3.1. Методы переработки азотнокислотной вытяжки на удобрения	135
4.3.2. Получение нитрофоски с вымораживанием нитрата кальция	144
4.4. Производство жидких комплексных удобрений	148
5. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ	152
5.1. Твердые отходы	152
5.2. Жидкие отходы	156
5.3. Газообразные отходы	157
5.4. Методы улавливания соединений фтора	158
5.4.1. Полые скоростные распыливающие скрубберы	160
5.4.2. Абсорберы Вентури	161
5.4.3. Аппараты с псевдооживленной плавающей насадкой (АПН)	162
5.4.4. Пенные аппараты	163
6. ПЕРЕРАБОТКА ГЕКСАФТОРКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ НА ФТОРИСТЫЕ СОЛИ	167
6.1. Получение кремнефторида натрия	167
6.2. Получение фтористого алюминия и криолита	170
6.3. Получение фторида аммония	173
ЛИТЕРАТУРА	175

Учебное издание

Воробьев Николай Иванович

ТЕХНОЛОГИЯ ФОСФОРНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ

Тексты лекций

Редактор *Р. М. Рябая*

Компьютерная верстка *С. С. Белявская*

Корректор *Р. М. Рябая*

Подписано в печать 29.05.2015. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 10,3. Уч-изд. л. 10,6.
Тираж 120 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
ЛП № 02330/12 от 30.12.2013.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.