

661
1757

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. С. М. КИРОВА

На правах рукописи

ПОПИК Владимир Григорьевич

**ПЕРЕРАБОТКА НИЗКОСОРТНОГО ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ
НА NP-УДОБРЕНИЯ ЦИРКУЛИРУЮЩИМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ ФТОРА**

05.17.01 — технология неорганических веществ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Минск — 1981

Работа выполнена в Киевском ордена Ленина политехническом институте им. 50-летия Великой Октябрьской социалистической революции на кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии.

Научный руководитель — доктор технических наук,
профессор **В. И. ГЛАДУШКО**

Официальные оппоненты: член-корреспондент АН ЭССР,
профессор **М. А. ВЕЙДЕРМА**,
кандидат технических наук
И. П. НАРКЕВИЧ

Ведущее предприятие — Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам им. проф. С. Я. Самойлова, г. Москва.

Защита состоится **27** ноября 1981 г. на заседании специализированного совета К—056.01.03 по присуждению ученой степени кандидата наук в Белорусском технологическом институте им. С. М. Кирова (220630, г. Минск, ул. Свердлова, 13а) в **10⁰⁰** часов в аудитории **240**.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского технологического института им. С. М. Кирова.

Автореферат разослан « **22** » **сентября** 1981 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
к. х. н., с. н. с.

Е. Д. ДЗЮБА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Намеченный XXVI съездом КПСС рост производства минеральных удобрений неразрывно связан с опережающим развитием сырьевой базы туковидной промышленности. Все большее значение в производстве фосфорных удобрений приобретает фосфориты бассейна Каратау, ковдорский апатит, а также фосфатное сырье других месторождений, содержащее значительные количества примесей, затрудняющих перевод P_2O_5 в усвояемую форму традиционным методом сернокислотного разложения. Указанный недостаток, а также намечающийся дефицит в серной кислоте обуславливают необходимость разработки новых, более экономичных и безотходных способов переработки низкосортного фосфатного сырья.

6215 ap.

Очень перспективным методом переработки такого сырья является его разложение соединениями фтора. Однако, имеющиеся сведения о физико-химических и технологических условиях разложения недостаточны для внедрения этого метода в промышленность, что делает исследования в данном направлении актуальными для дальнейшего совершенствования известных и разработки новых методов переработки низкосортного фосфатного сырья.

В данной работе приведены результаты исследований по разработке способа получения азотно-фосфорных удобрений из низкосортного магнийсодержащего фосфатного сырья.

Цель и содержание работы. Целью работы явилась разработка технологии получения аммофоса разложением магнийсодержащего фосфатного сырья (фосфориты Каратау, ковдорский апатит) циркулирующим кремнефторидом аммония. При этом решались следующие задачи:

- поиск эффективных для разложения низкосортного фосфатного сырья составов фтористых соединений и добавок к ним;
- исследование процесса разложения фосфатного сырья солями фтора, определение оптимальных условий процесса, изучение состава и свойств образующихся при разложении продуктов;
- изучение методов и определение условий регенерации фтора из образующихся при разложении нерастворимых фтористых соединений;

СЕРИИ ИСХ 504
И. С. М. Карпов

- разработка принципиальной технологической схемы процесса, ее технико-экономическая оценка и разработка рекомендаций для использования полученных данных в промышленности.

Научная новизна. Обоснован, исследован и разработан способ получения NP -удобрения из низкосортного фосфатного сырья:

- уточнены общие закономерности разложения фосфатного сырья соединениями фтора;

- установлена растворимость фторапатита и фторида кальция при температуре $100^{\circ}C$, $pH = 3,0-6,5$ и концентрациях P_2O_5 до 7,5%;

- изучены гидролитические равновесия в растворах кремнефторида аммония и выявлены условия гидролиза, обеспечивающие разложение фосфатного сырья;

- получены адекватные математические модели процессов разложения сырья, обезфторивания продукционных растворов фосфата аммония и высокотемпературного гидролиза осадков фторида кальция, определены оптимальные технологические параметры процессов.

Практическая ценность. Выполненные исследования показали возможность переработки низкосортных магниесодержащих природных фосфатов на NP -удобрения. Разработанный способ разложения фосфатного сырья испытан в полупромышленных условиях на Сумском ПО "Химпром". По результатам лабораторных исследований и полупромышленных испытаний разработана принципиальная технологическая схема получения аммофоса. Ориентировочная технико-экономическая оценка предлагаемого способа показывает, что приведенные затраты на перевод 1 т P_2O_5 в удобрение на 12,13 руб. меньше, чем на действующем производстве аммофоса методом аммонизации экстракционной фосфорной кислоты. Результаты исследований и технико-экономических расчетов переданы НИИУИФ'у, где они используются при разработке исходных данных для проектирования опытной установки.

Автор защищает: физико-химические закономерности и технологические условия разложения фосфатного сырья соединениями фтора и его регенерации из осадков фторида кальция; способ получения комплексных удобрений из низкосортного фосфатного сырья путем его разложения кремнефторидом аммония с предварительной кислотной обработкой; принципиальную технологическую схему производства NP -удобрений из низкосортного фосфатного сырья.

Апробация работы. Основные положения, разработанные в диссертации, докладывались на III Всесоюзном совещании работников фосфорной подотрасли химии (Чимкент, 1977 г.), XI и XII Всесоюзных научных межвузовских конференциях по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений (Новочеркасск, 1978 г. и Чимкент, 1981 г.), V Всесоюзной конференции "Физико-химические исследования фосфатов" (Ленинград, 1981 г.), на Техничко-экономическом совете В/О "Совхозосновхим" (Москва, 1980 г.), расширенном заседании Ученого совета НИУИФ (1981 г.), отчетных научных конференциях профессорско-преподавательского состава Киевского политехнического института (1978-1981 г.г.), на Технических советах Сумского ПО "Химпром" (1979 г.) и Уваровского химзавода (1980 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 работ, в том числе получено авторское свидетельство на изобретение.

Объем работы и ее структура. Диссертационная работа изложена на 217 страницах машинописного текста, состоит из введения, пяти глав с выводами, заключения и содержит 76 таблиц, 35 рисунков и 4 приложения. Список использованной литературы включает 157 наименований.

В литературном обзоре приведена краткая характеристика основных типов природного фосфатного сырья, дан анализ методов его переработки на удобрения. На основании систематизации и критического анализа литературных источников в конце главы определена основная цель работы и намечены задачи исследований.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ СОДЯМИ ФТОРА

Разложение фосфатного сырья принципиально можно представить как перевод труднорастворимых фосфатов сырья - фторапатита и гидроксилapatита - в более растворимые (усвояемые) формы, сопряженный со снижением отношения $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ от 3,33 в природных фосфатах до 0-2 в продуктах, для чего требуется связывать избыточный кальций используемым реагентом. При этом образуются твердые продукты, для кристаллизации которых активность ионов кальция в растворе ($[\text{Ca}^{2+}]$) должна превышать $[\text{Ca}^{2+}]$ в насыщенном растворе кристаллизующейся соли. Активность ионов кальция в насыщенных растворах ортофосфатов кальция может быть определена из следу-

щей зависимости, полученной на основе литературных данных о произведениях растворимости рассматриваемых солей:

$$[Ca^{2+}] = \exp(2,4 - 5,08 M) \text{ г-ион/дм}^3, \quad (I)$$

где, M - отношение CaO/P_2O_5 в соли, моль/моль.

Сравнение этой зависимости (рис. I) с диаграммой рН существования фосфатов кальция М.Л.Чепелевского и Е.Б.Бруцкус показывает, что для кристаллизации сульфата кальция (продукта сернокислотного разложения) необходимо обеспечить $pH \leq 3$, отвечающее области существования $Ca(H_2PO_4)_2$. При разложении фосфатного сырья солями фтора образуется фторид кальция, для кристаллизации которого достаточно создать условия существования $CaHPO_4$ (т.е. $pH \leq 5,5$). Указанное обстоятельство говорит в пользу фторидного разложения фосфатного сырья.

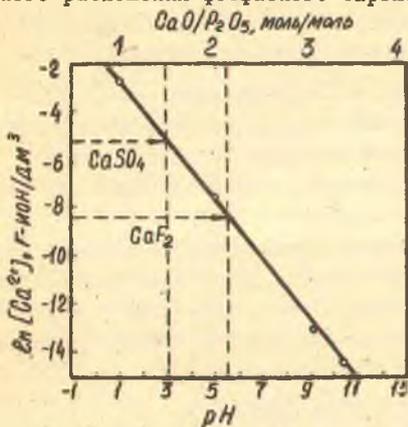


Рис. I. Области кристаллизации сульфата и фторида кальция при растворении фтор-апатита.

Однако литературные данные по растворимости получены в условиях, резко отличающихся от условий разложения фосфатного сырья, что послужило побудительной причиной для постановки собственных исследований растворимости фторапатита и фторида кальция.

Для исследований использовали хибинский апатитовый концентрат (как наиболее близкий по составу к фторапатиту) и фторид кальция, полученный при разложении фосфатного сырья кремнефторидом аммония, содержащий (% масс.): 54,7 CaO ; 34,7 F ; 20,0 SiO_2 . Растворимость изучали методом изотермического насыщения при непрерывном перемешивании. Жидкую фазу анализировали на содержание

Ca^{2+} пламеннофотометрическим и оксалатным методами.

Зависимость активности ионов кальция в насыщенных при $100^{\circ}C$ растворах апатита от pH (рис.2) описывается уравнениями:

$$[Ca^{2+}] = 0,555 \exp(-0,397 \text{ pH}) \text{ г-ион/дм}^3, \quad (\text{pH} = 3,2-6,5) \quad (2)$$

$$[Ca^{2+}] = 175,72 \exp(-2,394 \text{ pH}) \text{ г-ион/дм}^3, \quad (\text{pH} = 2,5-3,2) \quad (3)$$

Значения $[Ca^{2+}] = 4,05 \cdot 10^{-3} - 114,5 \cdot 10^{-3}$ г-ион/дм³ значительно превышают величину $[Ca^{2+}] = 0,21 \cdot 10^{-3}$ г-ион/дм³, рассчитанную из произведения растворимости фторида кальция.

Присутствие в растворе фосфатных ионов приводит к некоторому снижению растворимости апатита ($[Ca^{2+}] = 1,25 \cdot 10^{-3} - 5,95 \cdot 10^{-3}$ г-ион/дм³). Однако, при концентрации $P_2O_5 > 1,25\%$ в растворе, очевидно, образуется фосфатный комплекс $[CaH_2PO_4]^+$, что приводит к увеличению растворимости апатита до значений $[Ca^{2+}] = 13,0 \cdot 10^{-3} - 19,0 \cdot 10^{-3}$ г-ион/дм³ (рис.3). При этом в области концентраций $P_2O_5 > 1,25\%$ активность ионов кальция в насыщенных растворах апатита может быть описана уравнениями:

$$[Ca^{2+}] = 5,38 C^{0,44} \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/дм}^3, \quad (\text{pH} = 3,5) \quad (4)$$

$$[Ca^{2+}] = 1,07 C^{1,02} \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/дм}^3, \quad (\text{pH} = 4,5) \quad (5)$$

где, C - концентрация P_2O_5 в исходном растворе, % масс.

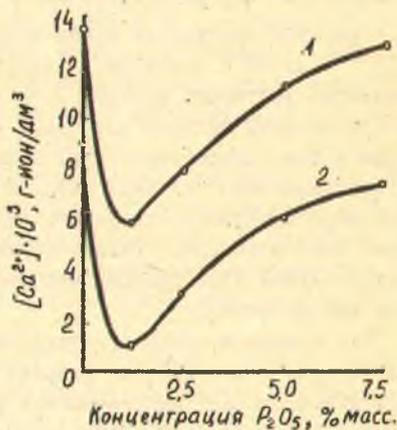
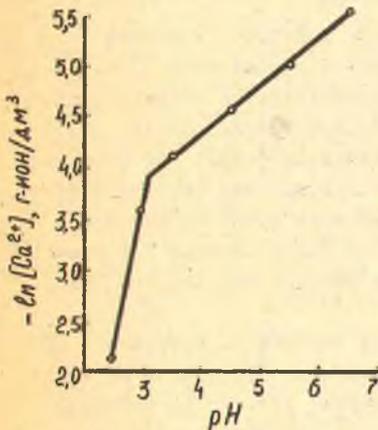


Рис.2. Влияние pH на растворимость апатита при температуре $100^{\circ}C$.

Рис.3. Влияние $NH_4H_2PO_4$ на растворимость апатита при $100^{\circ}C$: pH = 3,5(1); 4,5(2).

статистической обработки их результатов получено адекватное уравнение регрессии:

$$Y = 12,28X_1 + 0,123X_2 + 11,44X_4 + 11,82X_5 - 43,07, \quad (15)$$

на основе которого методом крутого восхождения определены условия достижения 96%-ной степени извлечения P_2O_5 в раствор при температуре реакционной смеси $100 \pm 2^\circ C$:

- отношение F/NH_3 в гидрофториде (X_1) - 3,5;
- норма фтора (X_2) - 450% от стехиометрии на содержание $CaO + MgO$ в сырье;
- концентрация фтора в реакционной смеси (X_3) - 25% масс.;
- тонина помола сырья (удельная поверхность X_4) - $0,42 \text{ м}^2/\text{г}$ (фракция $\leq 0,10 \text{ мм}$);
- длительность процесса разложения - 3,5 ч.

Ковдорский апатит (% масс.: 36,6 P_2O_5 ; 50,69 CaO ; 2,66 MgO ; 1,43 F ; 1,21 н.о.) разлагается на 96-97% 300%-ным избытком бифторида аммония ($F/NH_3 = 2$; $pH = 3,2 - 3,5$) за 3 ч при концентрации фтора 9,6%.

Для снижения высоких избытков фтора, очевидно, необходимо уменьшать pH раствора, что возможно при использовании кремнефторида аммония, для усиления гидролиза которого предложено насыщать раствор ионами кальция путем предварительной обработки фосфатного сырья сильной кислотой. Предварительными исследованиями показано, что наиболее пригодна для этой цели серная кислота. Однако введение сильной кислоты в растворы фтористых соединений может привести к увеличению парциальных давлений фтористых газов над раствором. В связи с этим измерены упругости HF и SiF_4 над растворами кремнефторида аммония (10, 15 и 20% масс.), предварительно подкисленными серной кислотой до $pH \sim 2,5$. Результаты измерений показали, что значительного увеличения выделений фтористых соединений в газовую фазу опасаться не следует. Концентрация фтора в газовой фазе (в пересчете на HF) составляет $0,06-0,56 \text{ г/м}^3$.

Условия разложения фосфатного сырья кремнефторидом аммония при температуре $100 \pm 2^\circ C$ определены методом крутого восхождения по уравнению регрессии:

$$Y = 2,24X_1 + 0,65X_2 + 11,47X_3 - 1,56X_4 + 1,84X_5 + 45,91, \quad (16)$$

которое получено после обработки результатов 1/4 реплики пятифакторного плана экспериментов.

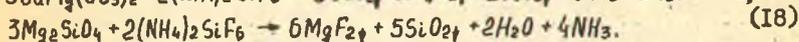
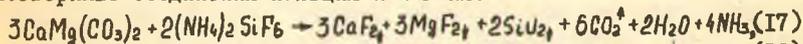
Максимальному выходу P_2O_5 отвечают условия:

- исходная концентрация серной кислоты (X_1) - 5,6% масс.;
- норма кремнефторида аммония (X_2) - 130% от стехиометрии на содержание $CaO + MgO$ в сырье;
- время кислотной обработки (X_3) - 0,85 ч.;
- концентрация твердой фазы (X_4) - из расчета 8 кг P_2O_5 в сырье на 100 кг воды;
- длительность процесса разложения (X_5) - 5,0 ч.

При соблюдении этих условий флотационные хвосты разлагаются на 84,6%, кингисеппский фосфорит (% масс.: 29,5 P_2O_5 ; 55,9 CaO ; 2,73 MgO ; 2,58 F; 9,91 н.о.) на 92%, а ковдорский апатит на 96,9%. При разложении ковдорского апатита возможно уменьшение концентрации серной кислоты до 3,1% при снижении степени разложения до 95%. Остаточное содержание P_2O_5 в осадках разложения составляет 1,4-2,8%, что не превосходит значений, рекомендуемых для сернокислотной экстракции.

При разложении фосфатного сырья кремнефторидом аммония образуются растворы фосфата аммония, содержащие до 1,5% фтора, что не позволяет использовать их для получения кондиционных удобрений.

Обесфторивание указанных растворов целесообразнее всего проводить исходным фосфатным сырьем, содержащим относительно легко растворимые соединения кальция и магния:



Для использования в качестве обесфторивающего агента ортосиликата магния из сырья необходимо переводить его в раствор, повышая кислотность последнего. Это было учтено при выборе факторов, определяющих степень обесфторивания растворов фосфата аммония.

Условия обесфторивания определены методом крутого восхождения по уравнению регрессии, полученному после статистической обработки результатов опытов 1/8 реплики semifакторного плана экспериментов:

$$Y = 628,12 - 33,1X_1 + 0,4266X_2 + 12,18X_3 - 7,218X_4 - 9,88X_5 - 2,065X_7 - 0,4073X_1X_2 + 6,36X_1X_3 + 0,647X_1X_4 + 0,0314X_2X_4 - 0,696X_3X_4.$$

97,8%-ная степень обесфторивания достигается при следующих

условиях:

- концентрация P_2O_5 в исходном растворе (X_1) - 7,6%;
- степень замещения водородного иона в исходном фосфате (X_2) - 80-85% из расчета на моноаммонийфосфат ($NH_3/P_2O_5 = 1,6-1,7$);
- исходная концентрация фтора (X_3) - 0,8-0,85%;
- + расход обесфторивающих реагентов (X_4) - 106-108% от стехиометрии по реакциям I7 и I8;
- длительность процесса (X_5) - 0,6-0,7 ч.;
- температура (X_6) - 100°C;
- содержание сульфата аммония в исходном растворе (X_7) - 3,8-4,1%.

При повышении исходной концентрации фтора до 2,5% и сохранении остальных условий степень обесфторивания снижается до 94,8%, однако, получаемые при этом растворы фосфата аммония имеют отношение $P_2O_5/F = 65-100$, что позволяет получать из них удобрения, содержащие максимум 0,15-0,25% фтора. При использовании двухстадийного противоточного обесфторивания удается получать фосфат аммония, содержащий 0,05-0,1% фтора при отношении $P_2O_5/F = 300-400$, что удовлетворяет требованиям по содержанию фтора в кормовых добавках, применяемых в животноводстве.

Проверка результатов исследований по разложению сырья и обесфториванию растворов фосфата аммония осуществлена в полупромышленных условиях на Сумском ПО "Химпром" при разложении ковордского апатита кремнефторидом аммония. В результате испытаний получены опытные партии растворов фосфата аммония, содержащие 10,5-12,0% P_2O_5 ; 3,4-3,8% NH_3 ; 2,8-4,6% SO_3 ; 0,4-0,6% F, после упаривания которых выделено удобрение состава: 40,5% P_2O_5 ; 18,4% N; 19,4% SO_3 ; 0,3% F.

Из вышеприведенных данных следует, что разложение низкосортного фосфатного сырья кремнефторидом аммония может с успехом применяться для получения сложных NP-удобрений. Однако, промышленная реализация данного процесса возможна только при организации возврата в технологический цикл фтористых соединений из образующихся при разложении сырья и обесфторивании производственных растворов осадков.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОСАДКОВ СТАДИИ РАЗЛОЖЕНИЯ

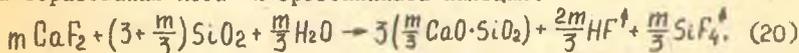
Химическим и рентгенофазовым анализами установлено, что основным фторсодержащим компонентом осадков стадии разложения является фторид кальция. Размеры частиц осадка составляют 1,3-15,8 мкм, а удельное сопротивление фильтрованию $\sim 22 \text{ Тм}^{-2}$.

Анализ известных литературных данных по способам переработки природного и синтетического фторида кальция показывает, что наиболее вероятными путями регенерации фтористых соединений из получаемых осадков являются фосфорнокислотное разложение, автоклавное выщелачивание и высокотемпературный гидролиз.

Применение для разложения фторида кальция фосфорной кислоты сопряжено с использованием для ее получения кондиционного фосфатного сырья и дефицитной серной кислоты, а также с образованием больших количеств отхода - фосфогипса.

Выполненные нами исследования по автоклавному выщелачиванию фтора карбонатами показали их низкую технологичность из-за высоких давлений в автоклаве (более 5,0 МПа) при использовании в качестве выщелачивающего агента аммиака.

Поэтому наиболее перспективным методом переработки осадков признан высокотемпературный гидролиз. Термодинамический анализ предполагаемых реакций в системе $\text{CaF}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ указывает на наибольшую термодинамическую вероятность процессов, приводящих к образованию мета- и ортосиликата кальция:



Исследования процесса гидролиза, выполненные по четырехфакторному плану экспериментов 2^{4-1} , позволили выявить зависимость степени обесфторивания осадка от исследуемых факторов:

$$\eta_F = 0,2X_1 + 9,68X_2 + 0,04X_4 - 162,48 \quad (21)$$

Условиями 96%-ного выхода фтора являются:

- температура (X_1) - 1300°C;
- длительность пирогидроллиза (X_2) - 1,1 ч.;
- расход воздуха (X_3) - 4,5 $\text{дм}^3/\text{ч}$, что соответствует линейной скорости 20 м/ч.;
- упругость паров воды в продуваемой паровоздушной смеси (X_4) - 460 гПа.

На основе литературных данных, а также результатов термо-

динамического анализа предполагаемых реакций в системе $\text{CaF}_2 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ сделано предположение о возможности снижения температуры процесса при введении в шихту сульфата аммония. Этот вывод проверен при изучении сульфатно-аммонийной конверсии фтористых соединений из осадков стадии разложения.

После реализации 1/4 реплики шестифакторного плана экспериментов и статистической обработки результатов получено адекватное уравнение регрессии:

$$\eta_F = 68,09 - 5,76X_1 + 9,41X_2 + 0,0297X_3, \quad (22)$$

по которому методом крутого восхождения определены условия 97%-ного выхода фтора:

- норма диоксида кремния (X_1) - 1,06 моль/моль CaF_2 ;
- норма сульфата аммония (X_2) - 0,83 моль/моль CaF_2 ;
- температура (X_3) - 975°C;
- упругость паров воды (X_4) - 400 гПа;
- длительность обжига (X_5) - 1,0 ч.;
- скорость потока воздуха (X_6) - 20 м/ч.

Оптимальная область исследована методом ротатабельного планирования, в результате чего получено уравнение регрессии второго порядка, описывающее параметр оптимизации в координатах $X_2 - X_3$:

$$\eta_F = 968,494X_2 + 1,0921X_3 - 0,1766X_2X_3 - 483,3293X_2^2 - 0,00047X_3^2 - 850,6. \quad (23)$$

Поверхность отклика имеет форму эллиптического параболоида с экстремумом в точке $\eta_F = 97,91\%$.

При высокотемпературной обработке осадка в присутствии сульфата аммония образуется твердый осадок, содержащий (% мас.): 38,2 CaO ; 1,1 MgO ; 27,8 SiO₂ ; 0,9 P₂O₅ ; 0,6 F.

В газовую фазу выделяется 100% NH₃, внесенного с сульфатом аммония и ~30% SO₃. Концентрация фтора в газовой фазе составляет до 10% об. Отношение F/SiO₂ = 8,5-10,0, что соответствует переходу 40-45% фтора в SiF₄. Это подтверждает возможность получения кремнефторида аммония при поглощении газовой фазы в присутствии аммиака.

Выполнение исследования по высокотемпературному гидролизу позволили рекомендовать его в качестве основного способа регенерации фтористых соединений из осадков стадии разложения фосфат-

ного сырья кремнефторидом аммония.

РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОИЗВОДСТВА

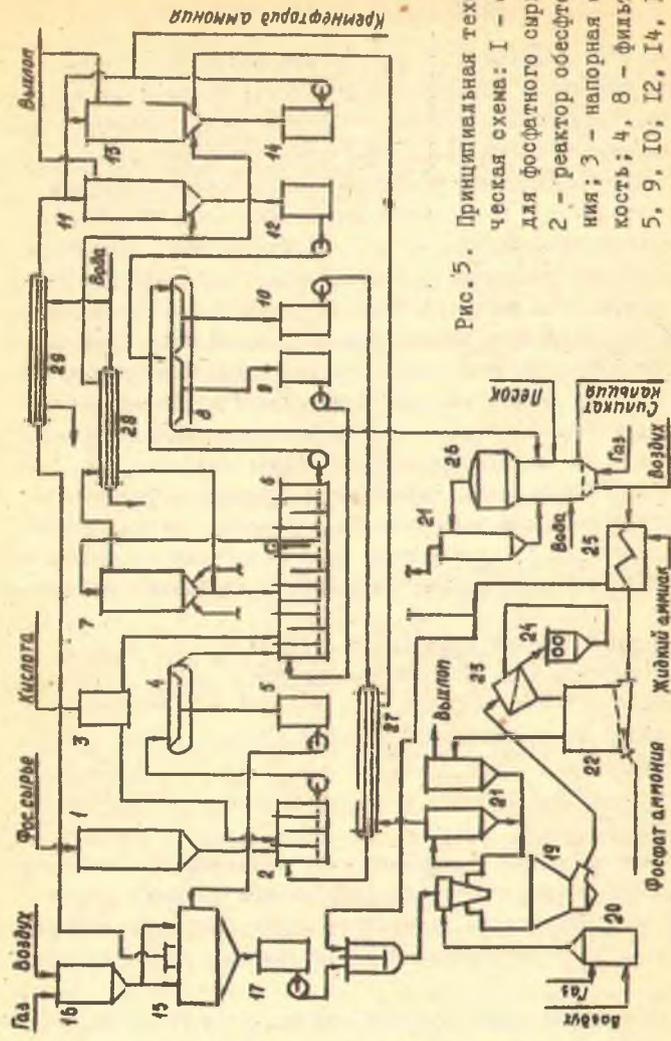
Результаты исследований по разложению фосфатного сырья кремнефторидом аммония и регенерации фтористых соединений из осадков стадии разложения положены в основу разработанной принципиальной технологической схемы получения аммофоса (рис.5), включающей стадии разложения фосфатного сырья кремнефторидом аммония, получаемым при поглощении фтористых газов стадии пиро-гидролиза реакционной смесью в присутствии аммиака, обезфторивания продукционного раствора фосфата аммония исходным фосфатным сырьем, упаривания раствора и сушки аммофоса, а также высокотемпературного гидролиза осадка стадии разложения. Организация процесса по данной схеме позволит повысить комплексность использования компонентов сырья, создать безотходный технологический процесс (твердый остаток стадии пирогидроллиза предполагается использовать в производстве строительных материалов).

Для разработанной схемы выполнены материальные расчеты и составлены балансы стадий процесса. Результаты расчетов показали, что для получения 1 т удобрения, содержащего (% масс.): 15,4 N ; 41,8 P_2O_5 ; 18,2 SO_3 ; 0,2 F ; 1,0 H_2O , необходимо расходовать:

- ковдорского апатита (36% P_2O_5) - 1,247 т ;
- серной кислоты (92,5% H_2SO_4) - 0,239 т ;
- аммиака (100% NH_3) - 0,188 т ;
- кварцевого песка (90% SiO_2) - 0,767 т ;
- природного газа - 646,3 $м^3$;
- воздуха - 6133,6 $м^3$;
- воды - 0,15 $м^3$.

Проведенные материальные расчеты использованы при определении экономической эффективности разработанного способа производства. Для этой цели также произведен выбор основного оборудования и выполнен ориентировочный расчет себестоимости продукта.

Ожидаемый годовой экономический эффект, рассчитанный на основе сравнения приведенных затрат на перевод 1 т P_2O_5 в удобрение по предлагаемому и базовому производству аммофоса мето-



Кремнефторид аммония

Рис. 5. Принципиальная технологическая схема: 1 - бункер для фосфатного сырья; 2 - реактор обесфторивания; 3 - напорная емкость; 4, 8 - фильтры; 5, 9, 10, 12, 14, 17 - сборники; 6 - реактор разложения; 7, 11, 13 - абсорберы; 15 - выпарной аппарат; 16, 20 - толки; 18 - аммонизатор; 19 - сушилка РКС; 21 - циклоны; 22 - холодильник КС; 23 - грохот; 24 - дробилка; 25 - испаритель аммиака; 26 - печь КС; 27 - теплообменник; 28, 29 - конденсаторы.

разложения; 7, 11, 13 - абсорберы; 15 - выпарной аппарат; 16, 20 - толки; 18 - аммонизатор; 19 - сушилка РКС; 21 - циклоны; 22 - холодильник КС; 23 - грохот; 24 - дробилка; 25 - испаритель аммиака; 26 - печь КС; 27 - теплообменник; 28, 29 - конденсаторы.

дом аммонизации экстракционной фосфорной кислоты на Сумском ПО "Химпром") способом, составляет ~1,33 млн.руб. в расчете на производство мощностью 110 тыс.т P_2O_5 в год.

Результаты исследований и расчетов переданы НИИУИФ'у, где они использованы при разработке исходных данных для проектирования опытной установки.

ВЫВОДЫ

1. Высокие темпы роста производства минеральных удобрений и ограниченность запасов высокосортного фосфатного сырья настоятельно требуют изыскания и вовлечения в сферу производства новых видов природных фосфатов, в том числе непригодных для сернокислотного разложения.

2. Анализ литературных данных о методах переработки фосфатного сырья показывает, что одним из перспективных методов получения удобрений из низкосортного фосфатного сырья является его разложение солями фтора с получением в осадке фторида кальция.

3. Исследованиями растворимости фторapatита и фторида кальция при температуре $100 \pm 2^\circ C$ в интервале pH 2,5-6,5 и концентрации P_2O_5 в растворе 0-7,5% установлено, что возможность кристаллизации фторида кальция при растворении фторapatита обеспечивается при pH 3,0-3,5, концентрации $P_2O_5 \leq 7,5\%$ и фтора 5-10%.

4. Изучены превращения в растворах кремнефторида и гидрофторидов аммония и определена зависимость pH растворов кремнефторида аммония от концентрации, температуры и активности ионов кальция в растворе. Предложено обеспечивать необходимую концентрацию ионов кальция ($0,02-0,1$ г-ион/дм³) предварительной кислотной обработкой фосфатного сырья. Показано, что введение в растворы кремнефторида аммония серной кислоты до значений pH ~2,5 не приводит к значительному выделению фтористых соединений в газовую фазу.

5. С использованием методов математического планирования эксперимента определены условия разложения флотационных хвостов обогатительной фабрики фосфоритов Каратау и ковдорского апатита гидрофторидами и кремнефторидом аммония, позволяющие извлекать 85-95% P_2O_5 из сырья в раствор.

6. Выявлены общие закономерности и определены условия обесфторивания производственных растворов фосфата аммония исходным фос-

фатным сырьем. Показана возможность получения при этом NP-удобрения, содержащего менее 0,3% фтора.

7. Полученные результаты по разложению фосфатного сырья и обесфториванию растворов фосфата аммония проверены на полупромышленной установке при разложении ковдорского апатита. В результате испытаний получены опытные партии растворов фосфата аммония и осадков фторида кальция. Из производционных растворов выделено NP-удобрение, содержащее (% масс.): 18,4 N ; 40,5 P₂O₅ ; 19,4 SO₃ ; 0,3 F.

8. Исследованы процессы высокотемпературного гидролиза и сульфатно-аммонийной конверсии осадков фторида кальция. Применение метода планирования эксперимента позволило определить оптимальные условия регенерации фтористых соединений из осадков. Степень извлечения фтора составляет 96-97%, что позволяет организовать его рециркуляцию на стадии разложения без дополнительного введения соединений фтора в производственный цикл. Получаемые твердые остатки стадии высокотемпературного гидролиза содержат силикаты и сульфат кальция (при использовании сульфата аммония), которые могут быть использованы в производстве строительных материалов.

9. На основе результатов лабораторных исследований и полупромышленных испытаний разработана замкнутая по фтору принципиальная технологическая схема производства аммофоса. Произведена технико-экономическая оценка предполагаемого производства и определен ожидаемый экономический эффект от ее реализации, составляющий -1,33 млн.руб. при производстве мощностью 110 тыс.т P₂O₅ в год.

10. Полученные в работе результаты переданы НИУИФ'у, где они использованы при разработке исходных данных для проектирования опытной установки.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Попик В.Г., Гладушко В.И., Астрелин И.М. Перспективы бескислотных способов переработки магнийсодержащего фосфатного сырья. -Химическая технология. Научно-произв.сб.отд.химии и хим.технологии АН УССР и Укр.респ.прав.ВХО им.Д.И.Менделеева (Киев), 1979, № 4, с.11-12.

2. Попик В.Г., Гладушко В.И., Астрелин И.М., Лазурина П.С.

Разложение некондиционного фосфатного сырья гидрофторидами аммония.-Вестн.Киев. политехн.ин-та, 1980, вып.17, с.78-80.

3. Попик В.Г., Гладушко В.И., Астрелин И.М., Копытовская Е.С. Разложение некондиционного фосфатного сырья кремнефторидом аммония.-Вестн.Киев. политехн.ин-та, 1981, вып.18, с.49-52.

4. Гладушко В.И. Попик В.Г., Астрелин И.М. Разложение солями фтора магнийсодержащих фосфатов.-В кн.: XI Всесоюзн.конф. по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений (Новочеркасск, 1978): Тез.докл., Новочеркасск, 1978, с.138.

5. Попик В.Г., Кармышов В.Ф., Астрелин И.М. Разложение фосфатного сырья Каратау растворами солей фтора.-Промышленность мин.удобр. и серной кислоты/ Реф.научно-техн.сб.НИИУФ. М.: НИИТЭХИМ, 1981, вып.4, с. 9-11.

6. Попик В.Г., Гладушко В.И., Астрелин И.М., Стройкина Н.П. Обесфторивание растворов фосфата аммония карбонатами фосфатного сырья.-Деп.Черк.отд.НИИТЭХИМ, № 53 хп Д 81, 15.01.1981.

7. Попик В.Г., Астрелин И.М., Гладушко В.И. К вопросу о механизме взаимодействия фосфатов с растворами солей фтора.-В кн.: Физико-химические исследования фосфатов. У Всесоюзн.конф. "фосфаты-81" (Ленинград, 1981): Тез.докл. Л., 1981, с.316-317.

8. Попик В.Г., Гладушко В.И., Астрелин И.М. Изменение рН растворов в процессе гидролиза кремнефторида аммония.-Изв.вузов. Химия и хим.технология, 1981, вып.7, с. 861-863.

9. А.с.793961 (СССР). Способ получения комплексных удобрений /Попик В.Г., Гладушко В.И., Астрелин И.М., Кармышов В.Ф. Баскакова М.И. - Оpubл.в Б.И., 1981, № 1.

10. Попик В.Г., Гладушко В.И., Астрелин И.М., Грунерт М. Пирогидролиз фторида кальция в присутствии сульфата аммония.-В кн.: XII Всесоюзн.конф.по технологии неорг.веществ и мин.удобр. (Чимкент, 1981): Тез.докл.Чимкент, 1981, с. 138.

Виниц

Подп. к печ. № 08. 81. БФ 24355 . Формат 60×84^{1/16}.
Бумага тип. № 3 . Печать офсетная. Физ. печ. л. 7,25. Уч.-изд. л. 0,91.
Усл. печ. л. 1,16 . Тираж 100 . Зак. № 5906 . Бесплатно.

КПИ, 252056, Киев, Брест-Литовский проспект, 39.

Межвузовское полиграфическое предприятие.
252135, Киев, бульвар Т. Шевченко, 78.