

Лекция 2.4 Сернокислотная переработка фосфатного сырья (4 ч)

Применение фосфатов

Природные фосфаты перерабатывают в фосфор и фосфорную кислоту, которую далее используют:

- ❑ в производстве фосфорнокислых солей, являющихся удобрениями – фосфаты кальция, аммония, калия;
- ❑ в пищевой, керамической, стекольной, текстильной промышленности;
- ❑ в производстве моющих средств, для умягчения воды – фосфатные соли натрия;
- ❑ для защиты стальных изделий от коррозии (фосфатирование) – фосфаты цинка, марганца, железа.

Свыше 90 % добываемых фосфорных руд перерабатывают в минеральные удобрения (схема).

Однокомпонентные удобрения: *простой и двойной суперфосфаты*. Их главная составная часть – монокальцийфосфат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Качество удобрения оценивается по содержанию фосфатных соединений, переходящих в почвенные растворы, т. е. по сумме водорастворимых и цитрато-растворимых фосфатов (в простом суперфосфате P_2O_5 до 15 %).

При добавке к суперфосфату молотого известняка, мела, доломита получают *нейтрализованный суперфосфат*.

При нейтрализации свободной кислотности аммиаком получают негигроскопичный *аммонизированный суперфосфат*, содержащий помимо фосфора еще один питательный элемент – азот.

Более концентрированное удобрение – *двойной суперфосфат*, содержит 42–50 % P_2O_5 , в РФ выпускается в гранулированном виде.

Наряду с водорастворимыми выпускают нерастворимые фосфаты – фосфоритную муку (размолотые природные руды), металлургические шлаки и др.

Кормовые фосфаты кальция – монокальцийфосфат, дикальцийфосфат (преципитат), трикальцийфосфат – минеральные добавки в корма животных



Фосфатное сырье

Природные фосфатные руды – минеральные образования, содержащие фосфор в таких соединениях и концентрациях при которых их промышленное использование технически возможно и экономично.

По содержанию P_2O_5 различают (%):

убогие 2 – 8; бедные 8 – 18; средние 18 – 28; богатые более 28.

Апатиты (магматического происхождения – горные породы) – образуют мощные месторождения, входят в состав агрономических руд, представлены минералами: фторапатит $Ca_5(PO_4)_3F$, гидроксилapatит $Ca_5(PO_4)_3OH$, хлорапатит $Ca_5(PO_4)_3Cl$, карбонатапатит и др. Частично кальций в них замещен стронцием, барием, лантаном, железом, марганцем. Крупнейшее в мире Хибинское месторождение апатита на Кольском полуострове. *1/5 общих запасов сырья в мире.*

Фосфориты залегают в земной коре (осадочного происхождения) образованы в результате осаждения фосфатов кальция из морской воды с включениями кварца SiO_2 , кальцита $CaCO_3$, доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$. Большое содержание оксидов Fe и Al затрудняет переработку в минеральные удобрения. На территории РФ имеются месторождения фосфоритов: Кингиссепское, Егорьевское, Вятско-Камское. По содержанию P_2O_5 (%): от 6–8, до 33–36. *4/5 общих запасов сырья в мире.*

Природные фосфаты промышленного значения



ФОСФОРИТ



АПАТИТ

Гуано – разложившиеся в условиях сухого климата скопления помета морских птиц и продукт их взаимодействия с породами, содержащими фосфаты. Состав (%) влага – 23, фосфорная кислота – 12, азот – 9. Экспортный товар (XX века) стран: Перу, Чили, Сейшельских Островов.

Задачи химической переработки сырья в минеральные удобрения:

- получение соединений с более легким усвоением фосфора растениями;
- максимально возможное содержание в них P_2O_5 ;
- минимальное содержание примесей;
- хорошие эксплуатационные

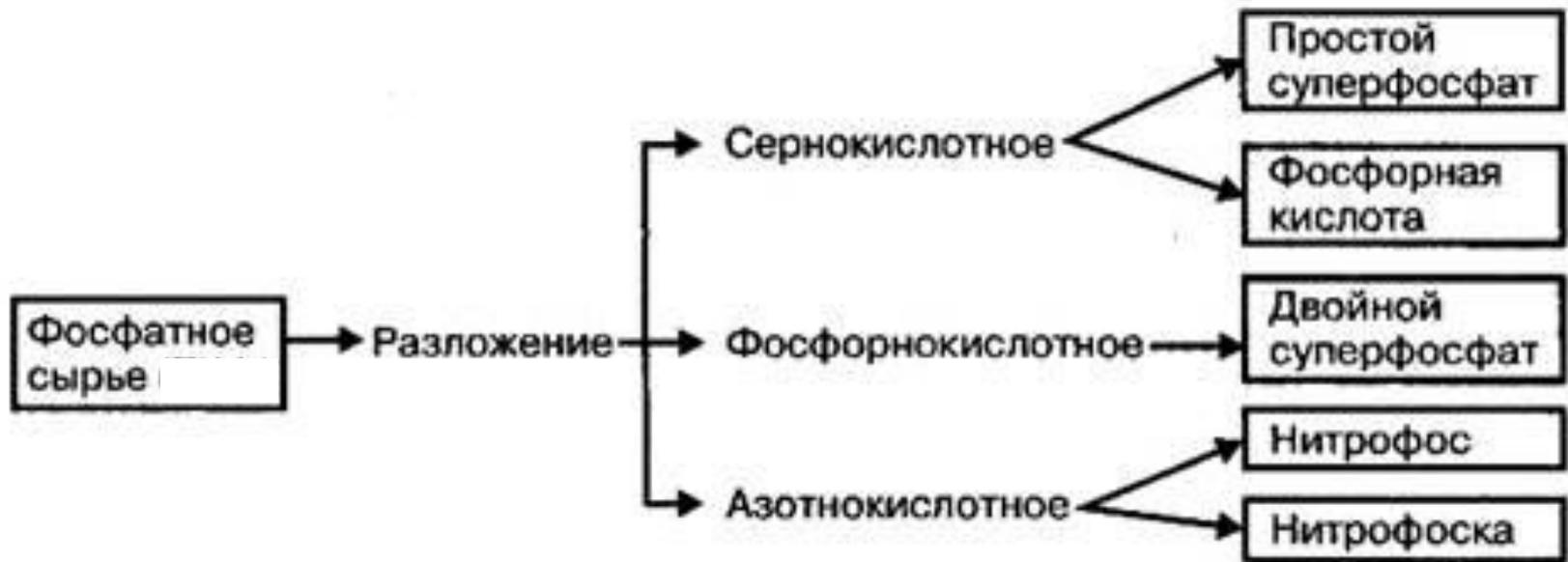


Способы переработки фосфатного сырья

- ❖ *Механическое* измельчение фосфоритов с получением фосфоритной муки, непосредственно применяемой в качестве удобрения. Способ простой, дешевый, однако удобрение медленнодействующее и малоэффективное.
- ❖ *Химическое* разложение фосфатов минеральными кислотами (H_2SO_4 , HCl , HNO_3). Пригоден для сырья, не содержащего значительных количеств карбонатов, силикатов Ca и Mg, затрудняющих переработку и снижающих качество удобрения.
- ❖ *Восстановление* фосфатов углеродом с извлечением фосфора и его последующей переработкой в H_3PO_4 и ее соли. Пригоден для менее качественного сырья.
- ❖ *Термическое* разложение фосфатов при высокой температуре 1200–1800 °C и



Кислотная переработка фосфатного сырья



При кислотной обработке возможна утилизация из сырья других ценных компонентов: фтора, редкоземельных элементов. При других способах эти примеси не извлекаются.

Термическая и экстракционная фосфорная кислота

Фосфор получают электрохимическим способом (термическим разложением) в электрических печах. При конденсации паров фосфора образуется жидкий фосфор, при охлаждении твердый. Далее его окисляют до пентаоксида P_2O_5 , затем его гидратацией получают термическую фосфорную кислоту (**ТФК**).

Более экономично и распространено производство фосфорной кислоты экстракцией из фосфатов серной кислотой – экстракционная кислота (**ЭФК**).

ТФК – концентрированная, высокой чистоты, исходное сырье любого качества: низкокачественное без обогащения, но дорогая (высокий расход электроэнергии). Из нее получают кормовые фосфаты и реактивы.

ЭФК – более дешевая, но низкой концентрации требует использования высококачественных фосфатов для производства удобрений, кормовых и технических ф

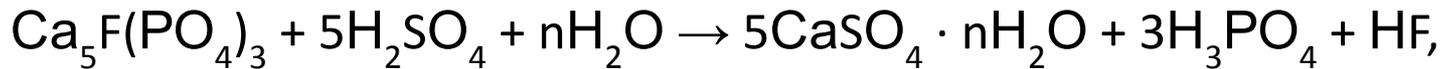


Сернокислотное разложение природных фосфатов.

Получение экстракционной фосфорной кислоты

I. *Сернокислотное разложение* – извлечение (экстрагирование) P_2O_5 в виде H_3PO_4 обработкой природных фосфатов H_2SO_4 .

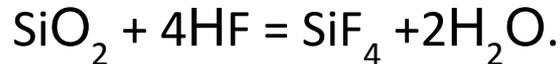
Основная реакция:



где $n = 0$ (ангидрит); 0,5 (полугидрат); 2 (дигидрат).

В раствор помимо фосфора частично переходят содержащиеся в сырье железо, алюминий, калий, натрий, фтор, кремнезем.

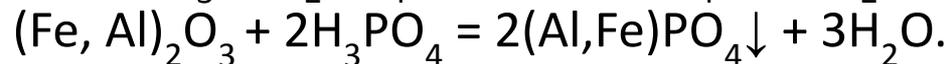
Сопутствующие реакции:



Частично SiF_4 удаляется в газообразном виде, частично превращается в кремнефтористую кислоту



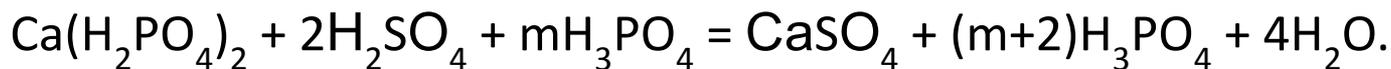
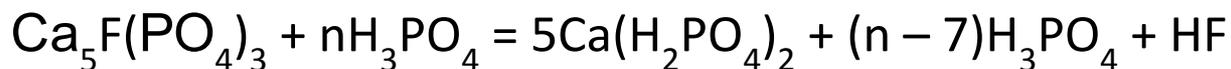
Кальцит разлагается по реакции:



II. *Фильтрование* полученной пульпы для отделения H_3PO_4 от осадка. Отделенный от раствора осадок (неразложившаяся часть минералов, H_2SiF_6 , $Ca(Mg)SO_4$, $2(Al, Fe)PO_4$) называется *фосфогипсом* – отход производства.

При смешении фосфата с концентрированной H_2SO_4 образуется густая суспензия, разделить которую невозможно. Поэтому часть выделенного основного фильтрата, а также весь фильтрат, полученный при промывке осадка на фильтре, возвращают в процесс экстрагирования (раствор разбавления) для обеспечения достаточной подвижности пульпы при ее перемешивании и транспортировке.

В присутствии обратного раствора фосфорной кислоты (ФК) процесс протекает следующим образом:



Разложение природных фосфатов – апатита и фосфорита – кислотами – гетерогенный некаталитический процесс в многофазной системе Ж-Т-Г, лимитируемый скоростью диффузии и массообмена между фазами. При разложении образуется многофазная система, включающая жидкую фазу (раствор H_3PO_4), несколько твердых фаз (гипс, монокальцийфосфат, фосфаты железа алюминия) а также газовую фазу



Эффективность экстракции определяется выделением фосфогипса в виде достаточно крупных, легко отделяемых и хорошо отмываемых от ФК кристаллов малым количеством воды. Это достигается:

- Достаточным временем пребывания пульпы в экстракторе, т. е. объемом (количеством) реакторов.
- Непрерывным и равномерным поступлением в экстрактор реагентов и равномерным отводом из него пульпы, чтобы не образовывались пересыщенные растворы.
- Оптимальной температурой в экстракторе.
- Интенсивным перемешиванием пульпы для обеспечения постоянных концентраций и температуры во всем объеме пульпы.
- Оптимальным отношением Ж:Т (2:1 до 3,5:1) для обеспечения подвижности пульпы.
- Необходимым избытком ионов SO_4^{2-} для получения крупных кристаллов.

Если образуется мелкокристаллический осадок фосфогипса, для промывки требуется много воды. Так как ФК возвращается в производственный процесс, то она получается менее концентрированной.

Природные фосфаты, содержащие большое количество

Основы технологического процесса

В зависимости от температуры и концентрации ФК, находящийся в равновесии с ней CaSO_4 существует в трех формах: ангидрита; полугидрата; дигидрата.

При увеличением концентрации ФК растворимость кристаллогидратов CaSO_4 сначала возрастает, достигает максимума при 16–22 %, затем снижается (рис. 1). Минимальной растворимостью обладает ангидрит наибольшей – полугидрат

При осаждении CaSO_4 вначале выделяется метастабильный полугидрат, который затем в зависимости от условий превращается в стабильную форму, обладающую меньшей растворимостью (ангидрит).

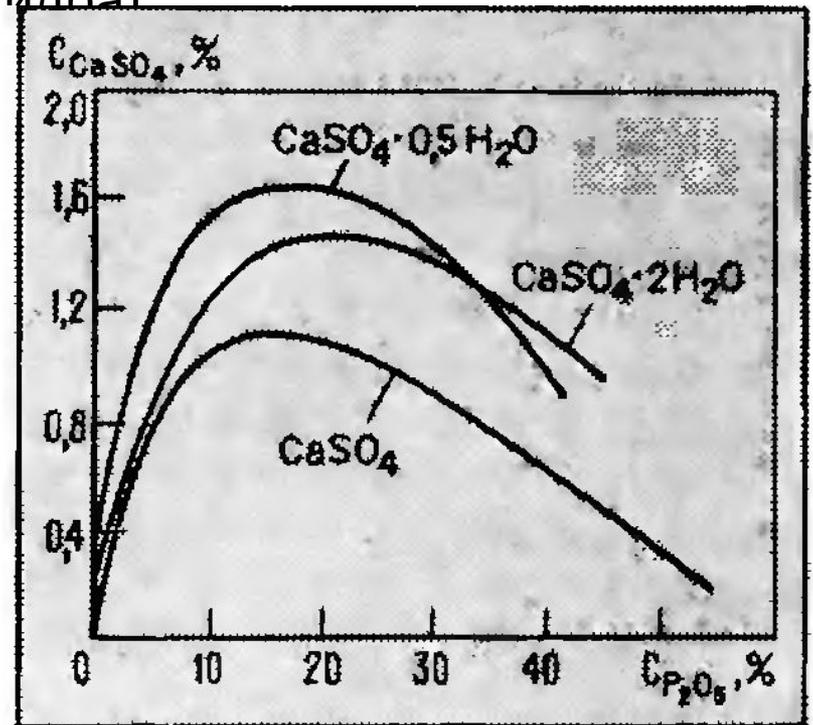


Рис.1. Изотермы растворимости сульфата кальция в ФК при 80 °С

В реальных растворах **ЭФК** фактические границы областей кристаллизации, скорости протекания фазовых превращений существенно изменяются из-за присутствия примесей (рис.2). В области ниже кривой 2 CaSO_4 отделяется в виде дигидрата (гипса), выше кривой 1 – в виде ангидрида, а между ними – в виде полугидрата.

В соответствии с этим различают три режима экстракции ФК (таблица).

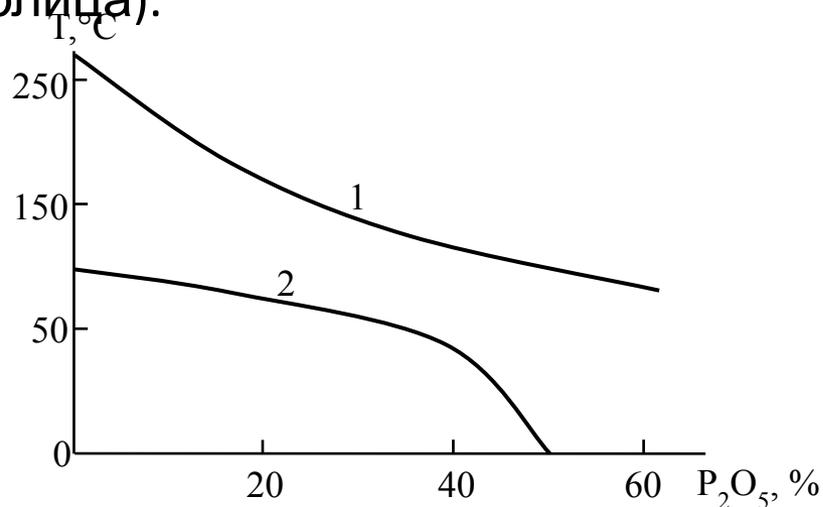


Рис.2. Влияние температуры и содержания P_2O_5 в растворе на практическую гидратированность отделяемого осадка CaSO_4

Метод (режим)	$T, ^\circ\text{C}$	$C_{P_2O_5}, \%$
Дигидратный (самый распространенный)	65 – 80	30 – 32
Полугидратный	90 – 105	До 50
Ангидритный не применяется из-за усиленной коррозии аппаратуры при высоких температурах, низкой фильтруемости ФК через слой мелких		

Форма и размеры кристаллов CaSO_4 , определяющие фильтрующие свойства слоя этого материала, зависят от температуры и концентрации ФК, концентрации в растворе ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} . При избытке Ca^{2+} гипс выделяется в форме тончайших игл 20–80 мкм. При избытке SO_4^{2-} размеры достигают 100 мкм в ширину и более 100 мкм в длину.

Для получения крупных кристаллов гипса необходимо отношение $\text{SO}_3 : \text{CaO}$ (1,5–4), полуhydrата (10–15).

Скорость разложения фосфатов увеличивается при увеличении:

- температуры (рис. 3),
- концентрации ионов водорода (рис. 4),
- тонкости помола фосфата;
- улучшении перемешивания.

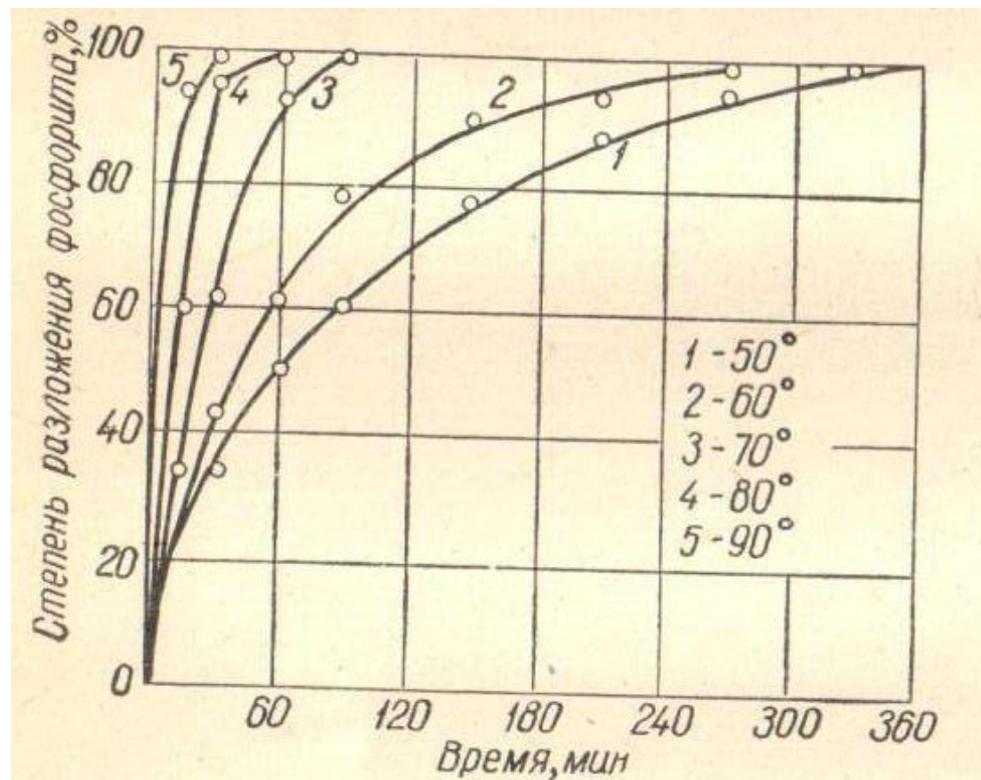
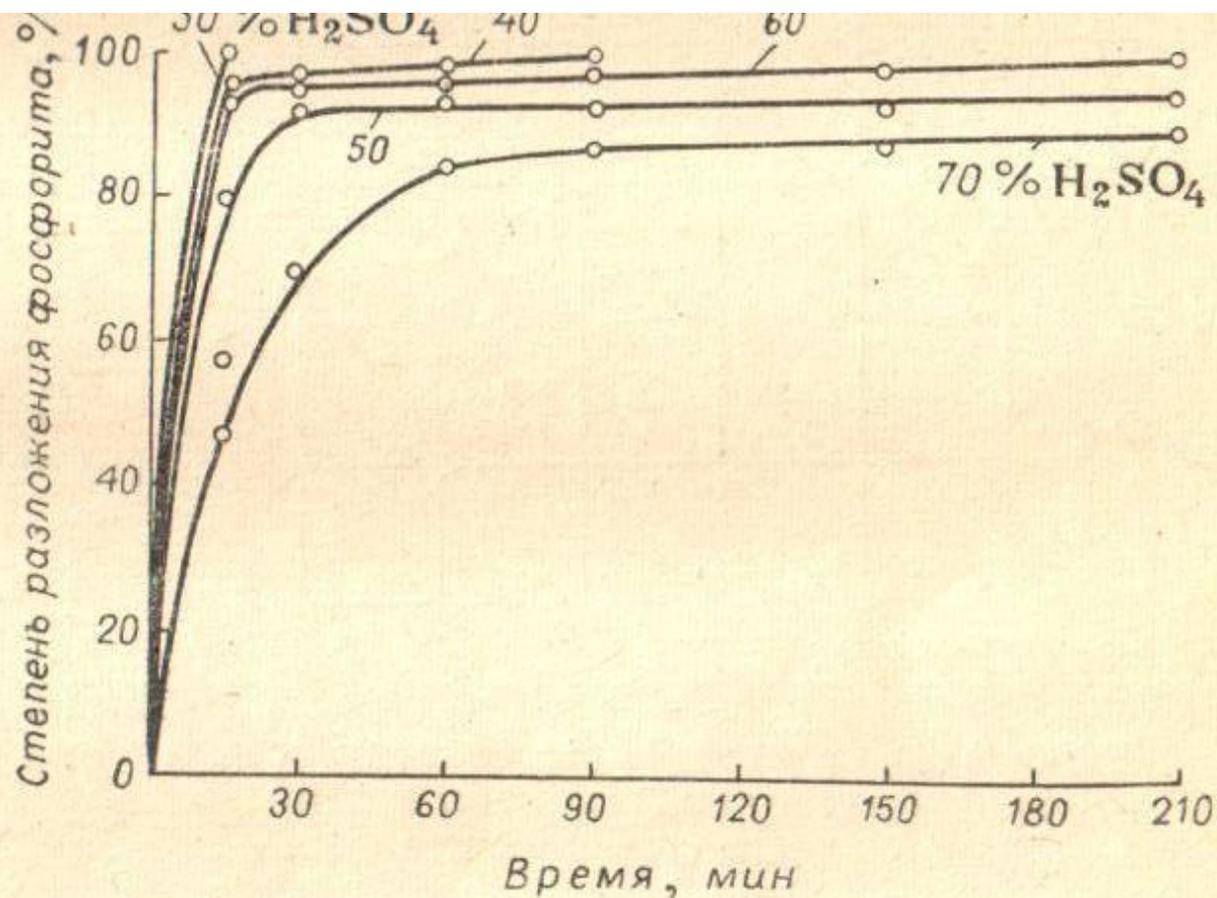


Рис. 3. Зависимость степени разложения фосфорита серной кислотой от времени и температуры (размер частиц фосфорита 105–150 мкм).

Рис. 4. Зависимость степени разложения фосфорита от времени и концентрации исходной серной кислоты при $T : Ж = 1 : 4$.



Продолжительность процесса определяется скоростью образования и роста кристаллов CaSO_4 , для разного сырья колеблется в пределах 4–8 часов. Длительность процесса обеспечивается объемом реактора – экстрактора (один и более).



Технологические схемы. Дигидратный процесс

Одна из технологических схем получения **ЭФК** с применением ленточного вакуум-фильтра представлена на рис. 5. Измельченный фосфат разлагается в серии стальных реакторов 8, покрытых изнутри полиизобутиленом или свинцом (устойчивые материалы защищают экстракторы от коррозии при действии горячих кислот, а также от эрозии – истирания перемешиваемой пульпой) и оборудованных вытяжными трубами для отвода газов и паров.

Реагенты перемешиваются пропеллерными или турбинными мешалками, вращающимися с частотой 400–600 об/мин.

Фосфат дозируется ленточным весовым дозатором 5, непрерывно поступая в первый реактор. Сюда же непрерывно вводятся через напорные аппараты 6, 7 переносная кислота (87,5

Функциональная смесь переносной кислоты, проходит все реакторы и поступает на фильтрование. Часть пульпы из последнего реактора откачивается насосом в вакуум-испаритель 14, где температура снижается за счет вакуума, и направляется в первый реактор для создания благоприятных условий для роста кристаллов CaSO_4 .



ленточный вакуум-

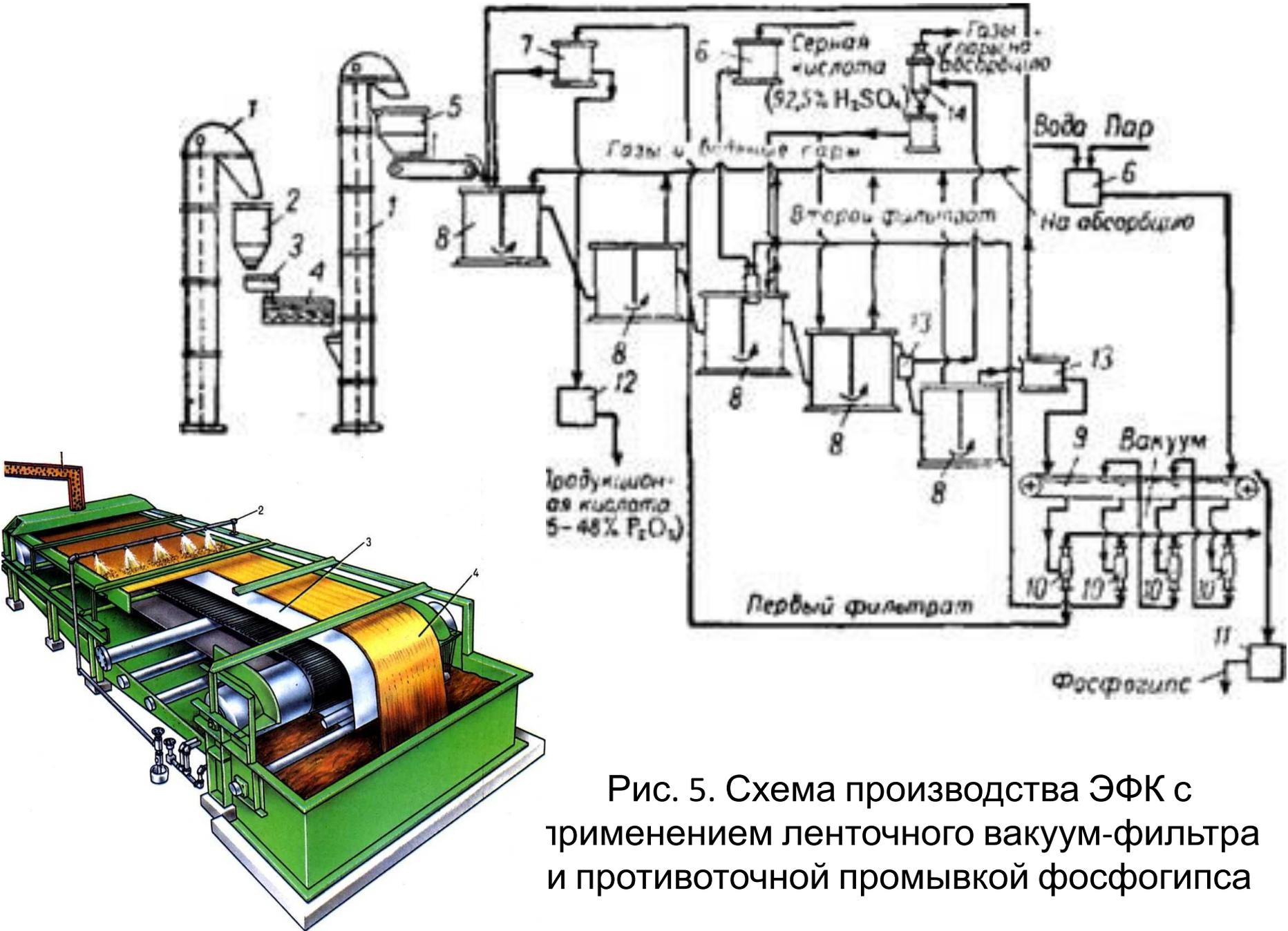


Рис. 5. Схема производства ЭФК с применением ленточного вакуум-фильтра и противоточной промывкой фосфогипса

Часть пульпы из вакуум-испарителя поступает через последний реактор- сборник на фильтр. Охлаждение пульпы необходимо, поскольку ее температура может возрасти до 115 °С, это приведет к дегидратации CaSO_4 и усилению коррозии аппаратуры и фильтровальной ткани.

Реакторы закрыты крышками; выделяющиеся в процессе пары воды и фтористые газы поглощаются водой в абсорбере 6. Очищенные газы выбрасываются в атмосферу, а разбавленная кремнефтористая кислота направляется на переработку.

Фосфогипс фильтруют и отмывают от ФК на вакуум-фильтрах. Ленточный фильтр 9 состоит из длинного стола, по которому скользит натянутая на двух барабанах резиновая лента, в средней части имеющая сквозные отверстия. Поверх ленты натягивается фильтрующая ткань (лавсан, капрон).

Суспензия поступает на движущуюся ленту, жидкость отсасывается в вакуум камеры, осадок на полотне орошается промывной водой. Основной фильтрат концентрированная ФК (до 32 % P_2O_5) поступает в первый вакуум-сборник 10, из которого часть поступает потребителю, другая часть в первый экстрактор.

В конце фильтра фосфогипс промывается горячей водой. Промывной раствор (2–3 % P_2O_5) поступает в последний вакуум-сборник, из него насосом на следующую промывку, получается более концентрированный раствор (11–12 % P_2O_5). Он перекачивается на первую промывку. Полученный раствор (22–25 % P_2O_5) возвращается в первый экстрактор.

Промытый фосфогипс взмучивается в воде в репульпере 11 и поступает на дальнейшую переработку.

На рис. 6 приведена другая схема экстракции. Фосфат разлагается в одном или нескольких железобетонных реакторах с внутренними перегородками и мешалками в каждом отделении. Фильтрация пульпы и противоточная промывка фосфогипса проводится на карусельном вакуум-фильтре, который состоит из лотков с бортами.

Лотки, установленные на каретках, движущихся по круговым рельсам. При выгрузке осадка каждый лоток поочередно опрокидывается.



Карусельный
фильтр

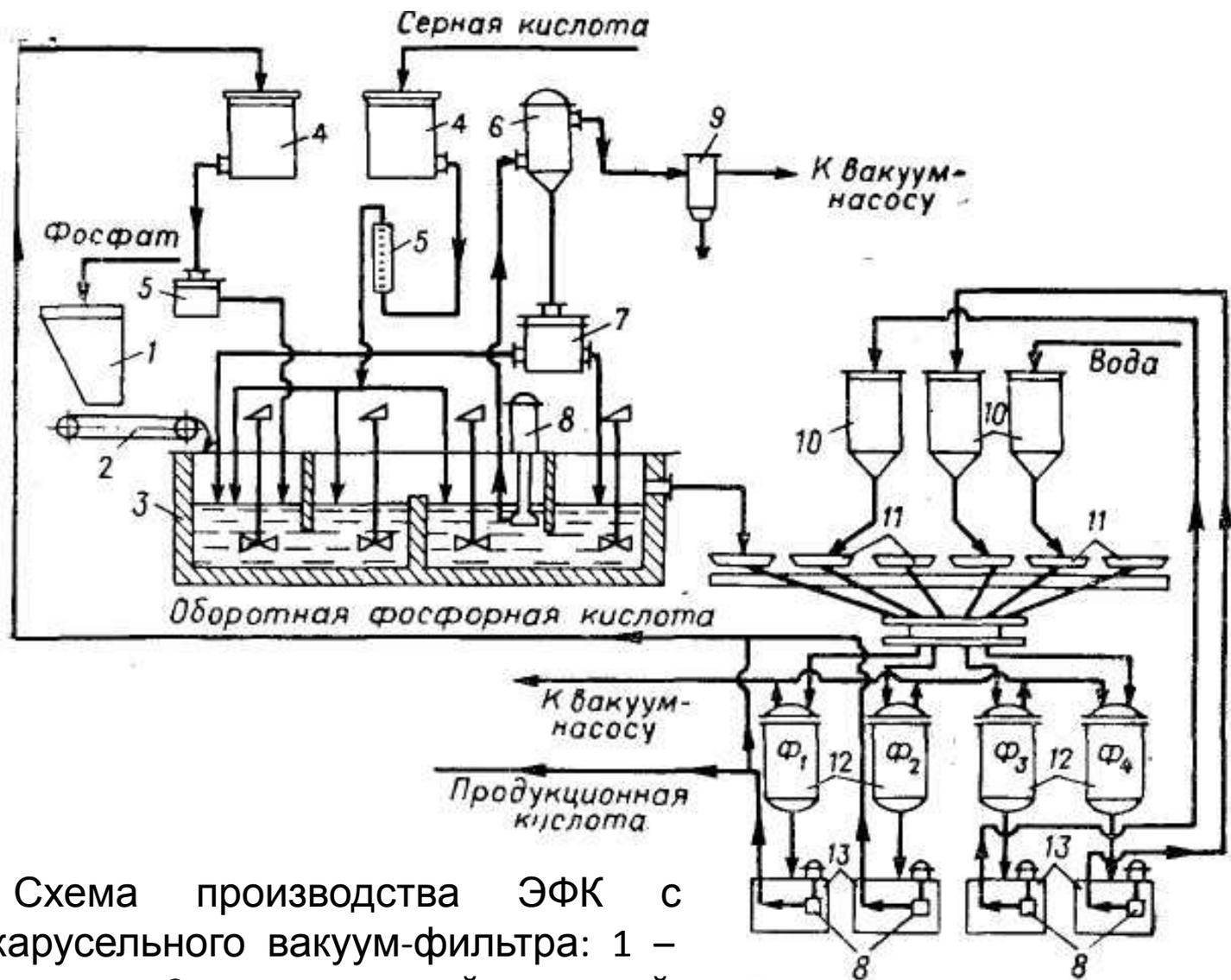


Рис. 6. Схема производства ЭФК с применением карусельного вакуум-фильтра: 1 – бункер для апатита; 2 – ленточный весовой дозатор; 3 – реактор; 4 – дозаторы серной кислоты; 5 – дозаторы фосфорной кислоты; 6 – вакуум-испаритель; 7 – распределитель пульпы; 8 – погружные насосы; 9 – барометрический конденсатор; 10 – 11 – лотки карусельного фильтра; 12 – вакуум-сборники; 13 – сборники фильтратов

Достоинством полугидратного процесса (рис.7) является получение более концентрированной ФК, чем в дигидратном процессе, что позволяет уменьшить объем основного оборудования (экстрактора и фильтра).

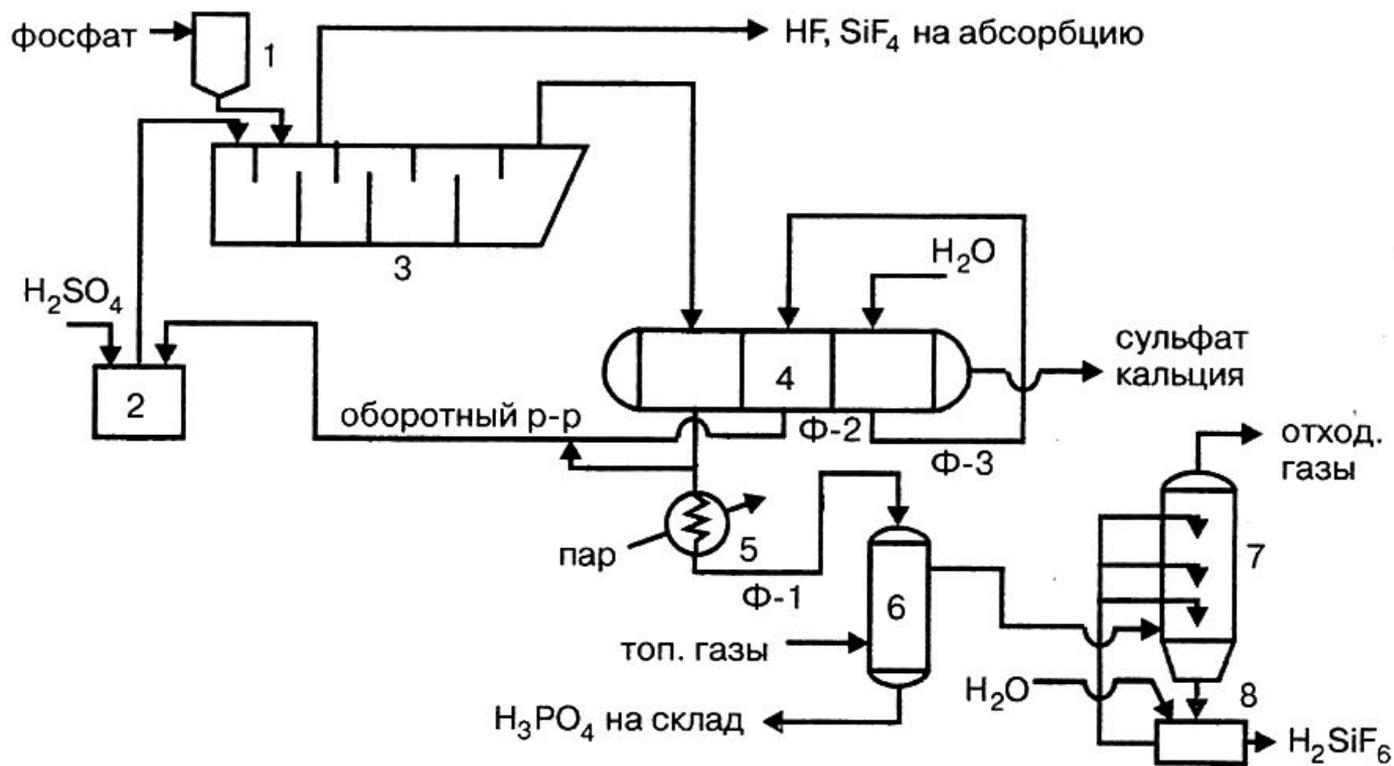


Рис. 7. Технологическая схема производства экстракционной фосфорной кислоты полугидратным методом:

1 — бункер фосфата, 2 — сборник серной кислоты, 3 — экстрактор, 4 — вакуум-фильтр, 5 — подогреватель фосфорной кислоты, 6 — концентратор, 7 — промывной скруббер, 8 — сборник промывной жидкости

Различия в технологических схемах

Технологические схемы и режимы производства ЭКФ отличаются:

- распределением реагентов между зонами реакционного объема;
- наличием или отсутствием циркуляции раствора разбавления;
- способами охлаждения пульпы;
- методами разбавления жидкой и твердой фаз;
- ступенчатостью схем промывки фосфогипса.

Концентрирование ЭФК

Для производства комплексных удобрений и двойного суперфосфата применяют концентрированную ФК, содержащую до 53 – 55 % P_2O_5 и получаемую выпариванием ЭФК. В процессе нагревания водных растворов ФК в газовую фазу выделяются только пары воды, следовательно, ФК можно упарить до очень высоких концентраций. Однако этот процесс осложняется осаждением на греющих поверхностях содержащихся в ФК примесей: $CaSO_4$, кремнефторидов, и др. солей, а также коррозией аппаратуры (высокие концентрация кислоты и температура).

Концентрирование проводят в вакуум-выпарных аппаратах с выносной греющей камерой, обогреваемой паром 130 °С. Внутри аппарата поддерживают разряжение ~0,09 МПа, что позволяет упаривать ФК при низких температурах 80–90 °С.

Корпус аппарата гуммирован, нагревательная камера из графита с просверленными каналами для кислоты и пара. На внутренних поверхностях камеры отлагаются примеси, что требует частых промывок водой – раз в трое суток.

Применяют барботажные концентраторы – камеры из кислотоупорного материала, в которых через слой ФК барботируют горячие (650–900 °С) топочные газы. Осадки благодаря высокой скорости подачи греющих газов находятся во взвешенном состоянии и выносятся из аппаратов вместе с кислотой, которая затем очищается отстаиванием.

Недостаток – унос газами тумана ФК, следовательно потери продукта и загрязнение окружающей среды.



Сернокислотное разложение природных фосфатов



***Спасибо за
внимание!***

