

УДК 661.63.001

Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Перевертайленко А.Ю., Хавин Г.Л.

**ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ МОДЕРНИЗАЦИИ
ЗАВОДОВ ПО ПРОИЗВОДСТВУ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

После серной кислоты, фосфорная кислота одна из важнейших минеральных кислот. Тем не менее, в течение последних двух десятилетий роста ее производства не происходит, что связано с рядом проблем, в основном, экологического характера. Анализ данных производства термической (ТФК) и экстракционной (ЭФК) фосфорных кислот, а также удобрений из них в странах СНГ и развитых странах, показал, что приоритет в производстве принадлежит ЭФК. В первую очередь это объясняется удорожанием производства фосфорной кислоты термическим способом в странах СНГ, где сосредоточены основные объемы производства фосфорной кислоты этим методом [1–3]. Фактически произошел уход производителей из стран СНГ с мирового рынка фосфорной кислоты.

Другим немаловажным фактором в замедлении темпов роста производства фосфорной кислоты является явно наметившаяся тенденция выделения производства высококачественных фосфорсодержащих веществ в отдельную отрасль с использованием специальных технологий.

Таким образом, с одной стороны наблюдается высокая стоимость получения ТФК, с другой стороны имеется насущная необходимость производства фосфорсодержащих соединений на внутреннем рынке, в том числе для производства удобрений и синтетических моющих средств. Все это делает актуальным производство ЭФК, требует пересмотра методов переработки сырья, модернизации имеющегося оборудования, внедрения энергосберегающих и экологически чистых технологий.

Термический способ обладает тем преимуществом, что работает с любыми видами сырья и позволяет получать чистые фосфаты для фармацевтической и пищевой промышленности. Производство ТФК, с другой стороны, обходится значительно дороже, чем ЭФК. Так расход электроэнергии на 1 т фосфора составляет 12–18 тыс. кВт/ч, или 6–7 тыс. кВт/ч на 1 т P_2O_5 . Практически вся производимая термическая фосфорная кислота используется для производства промышленных фосфатов, главным образом натриевых, калиевых, кальциевых и аммиачных солей.

Экстракционный метод является наиболее распространенным в производстве фосфорной кислоты способом. Основное назначение этого производства ЭФК – дальнейший процесс переработки в удобрения. Экстракционный (сернокислый способ) эффективен при использовании высококачественных фосфатов.

Наиболее распространенным из экстракционных сернокислых способов получения фосфорной кислоты является дигидратный способ. Применяется также полугидратный и комбинированные способы, такие как дигидратно-полугидратный и полугидратно-дигидратный. Они различаются, прежде всего, по процессам кристаллизации сульфата кальция [4,5]. В начале 80-х годов 80 % всех действующих производственных установок ЭФК (за пределами СССР) работали по дигидратному способу, 1,5 % по полугидратному, 16 % по полугидратно-дигидратному и 2,5 % по дигидратно-полугидратному [4].

На рис. 1 представлена технологическая схема экстракционного отделения типового производства фосфорной кислоты по дигидратному способу из апатитового концентрата мощностью 110 тыс. т P_2O_5 в год. Установка предусматривает концентрацию фосфорной кислоты путем дальнейшего выпаривания.

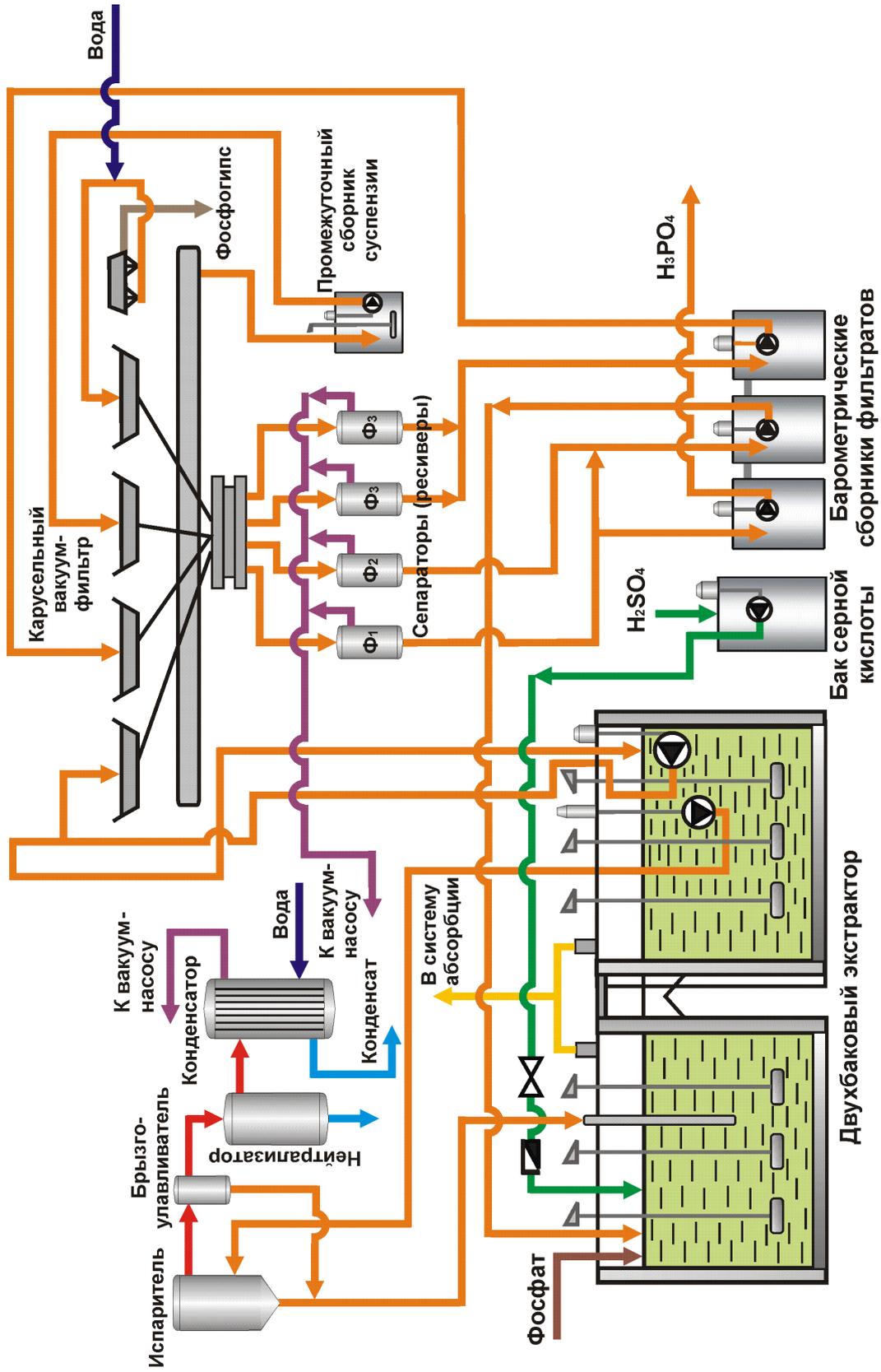


Рисунок 1 - Технологическая схема типовой производства экстракционной фосфорной кислоты в дигидратном процессе из апатитового концентрата мощностью 110 тыс. т P_2O_5 в год [5]: содержание P_2O_5 в фильтрагах составляет Φ_1 - 28-32%; Φ_2 - 22-25%; Φ_3 - 5-10%.

Основными стадиями процесса являются:

- экстракция в двухбаковом экстракторе, куда подается подготовленное фосфатное сырье, циркуляционная фосфорная кислота и также концентрированная серная кислота (до 93 %);

- отвод тепла от образовавшейся в экстракторе пульпы осуществляется путем ее циркуляции через внешний вакуум-испаритель;

- отделение фосфорной кислоты на вакуум-фильтрах и подача из отделения экстракции на выпарку, где ее концентрируют до содержания P_2O_5 порядка 52–54 %.

Для создания вакуума используют водокольцевые выкуум-насосы или паровые вакуум-эжекционные установки. Применяются также абсорбционные аппараты для поглощения выделяющихся соединений фтора. Эффективность процесса получения фосфорной кислоты определяет, в основном, узел экстракции.

Комбинированные (двухстадийные) способы были разработаны и внедрены для повышения степени использования сырья и снижения содержания P_2O_5 в полученном фосфогипсе. Наиболее известными являются полугидратно-дигидратные процессы Nissan Chemical N&C, а также процессы фирмы Fisons (Великобритания). При использовании в качестве сырья фторидских или марокканских фосфоритов коэффициент выхода достигал более 98 % [4].

Из дигидратно-полугидратных процессов необходимо отметить технологию фирмы Central-Prayon фирмы Prayon (Бельгия). Процесс заключается в перекристаллизации дигидрата, полученного обычным способом после отделения из него фосфорной кислоты, содержащей 33–35 % P_2O_5 , концентрированной серной кислотой, а полученный полугидрат сульфата кальция отфильтровывают. При этом выход P_2O_5 повышается на 2 % по сравнению с обычным дигидратным процессом Prayon [4,5].

В большинстве случаев для производства фосфорных и сложных удобрений требуется фосфорная кислота, содержащая 37–55 % P_2O_5 и более, а для получения полифосфатов аммония и концентрированных жидких удобрений – кислота, содержащая 72–83 % P_2O_5 [5]. Для этого экстракционную фосфорную кислоту концентрируют методом выпаривания. Этот процесс сводится только к выпариванию воды и не сопровождается дегидратацией самой фосфорной кислоты и образованием фосфорного ангидрида не в орто-форме. Главной сложностью в этом процессе является сильное корродирующее действие оказываемое горячей фосфорной кислотой практически на все металлы и сплавы и выделение примесей, содержащихся в кислоте. Особенно сильно этот процесс происходит выпаривании растворов содержащих 3–5 % свободной H_2SO_4 .

В настоящее время выпарку экстракционной фосфорной кислоты производят в аппаратах с паровым обогревом или с непосредственным обогревом топочными газами. На рис. 2 представлена схема одной из четырех параллельно работающих одноступенчатых вакуум-выпарных установок для типового завода по производству экстракционной кислоты. Выпаривание производится с 28–29 % до 52–54 % P_2O_5 . Работа под разрежением протекает при пониженной температуре 70–90 °С, что существенным образом сказывается на понижении коррозии и позволяет использовать сбросный пар сернокислого производства.

Наиболее распространены выпарные аппараты с выносной нагревательной камерой, в которых процесс осуществляется при интенсивной принудительной циркуляции кислоты. Для уменьшения инкрустации трубок выпарного аппарата концентрированная фосфорная кислота смешивается с исходной разбавленной. Учитывая, что растворимость примесей в упаренной кислоте значительно меньше, чем в исходной, то при смешении примеси, содержащиеся в исходной кислоте, кристаллизуются, выпадают в осадок и их удаляют в отстойник.

Процесс в выпарном аппарате организован таким образом, что кислота, соответствующая готовому продукту, разделяется на две неравных части. Меньшая часть от-

