

Лекція 5

ВИРОБНИЦТВО ФОСФОРУ І ФОСФОРНИХ КИСЛОТ

9.1. Загальні відомості

Основною сировиною для виробництва фосфорних добрив та інших фосфорнокислих солей (включаючи одержання напівпродуктів – фосфору і фосфорних кислот) є:

- фосфорит;
- апатит;
- фосфоровмісні залізні руди;
- кістки.

Головною складовою частиною цих видів сировини (крім залізних руд) є фосфорит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ або трикальційфосфат $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

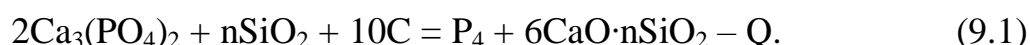
Існуючі методи хімічної переробки фосфатної сировини можна розділити на чотири групи:

1. Термічна сублимація фосфору з можливою переробкою його у фосфорну кислоту, концентровані добрива, солі і сполуки фосфору.
2. Кислотний розклад фосфатів дією сульфатної, хлоридної, нітратної і фосфорної кислот, в результаті чого утворюються фосфорна кислота, добрива та інші фосфорнокислі солі.
3. Лужний розклад фосфатів шляхом спікання і сплавляння їх з солями К, Na, Mg і ін., в результаті чого одержують добрива, які містять цитратного розчинну P_2O_5 – так звані термофосфати і плавлені фосфати. До цієї групи відносять одержання так званих фосфатшлаків, в тому числі томасшлаків – побічних продуктів при виробництві сталі з фосфоровмісних залізних руд.
4. Інші способи розкладу фосфатів: обробка водяною парою при високих температурах для видалення фтору, електрохімічний розклад в сольових розчинах і розплавах; обробка хлором; термічна дисоціація у вакуумі з возгонкою P_2O_5 ; обробка газоподібним SO_2 , оксидами азоту, тощо.

Як видно з приведеної класифікації, елементарний фосфор одержують тільки термічними методами, а фосфорна кислота може бути одержана як кислотним, так і термічним методами.

9.2. Електротермічне виробництво фосфору

Сублімація фосфору здійснюється в електропечах, або в печах типу домен, куди завантажується суміш з кусків фосфату, піску або подрібненого кварцу і коксу чи антрациту. При відповідній температурі відбувається процес сублімації, який можна зобразити такою сумарною реакцією:



Електротермічна сублімація фосфору з природних фосфатів полягає в тому, що при 1500-1600⁰С SiO₂ заміщує P₂O₅ в його сполуках, а присутній тут вуглець відновлює P₂O₅ до фосфору.

Залежно від складу шихти значення n коливається від 4 до 7. При n = 6 реакція відбувається з поглинанням 3557 кДж тепла на 1 моль P₄.

Крім основної реакції в печі відбувається реакція відновлення заліза:



Відновлене залізо реагує з фосфором, утворюючи ферофосфор:



Крім того, відбувається реакція:



Частина вуглецю в шихті не вступає в реакцію із-за недостатньо повного стикання реагентів, тому на практиці кількість вуглецевого відновника береться з надлишком до 5% від потреби за стехіометричним розрахунком.

Вода, яка міститься в шихті у невеликій кількості, частково випаровується, а частково розкладається з утворенням водню, який взаємодіє з фосфором, в результаті чого в газах фосфорних печей міститься незначна кількість PH₃.

Леткі органічні речовини шихти обумовлюють появу в газовій фазі вуглеводнів, які служать причиною забруднення фосфору і забарвлюють його в темно-сірий або чорний колір.

Пари фосфору виходять з печі разом з газоподібним Карбон(II)оксидом, а Кальцій силікат видаляється у вигляді розплавленого шлаку. В шлак переходять також силікати і оксиди Al, Mg та інші домішки з шихти. Феро-фосфор збирається у нижній частині печі і також виводиться разом зі шлаком.

Від складу шихти і кількісних співвідношень реагентів, а також від температурного режиму процесу залежить структура і колір шлаків, які утворюються при сублімації фосфору: світло-сірий, голубий, синій, фіолетовий, чорний і ін.

Сумарна реакція (9.1) при 1500°C протікає практично до кінця (99%) на протязі 30 хв. Швидкість реакції відновлення фосфору зі збільшенням кількості SiO_2 та Al_2O_3 в шихті зростає. На швидкість реакції відновлення впливають якість і кількість вуглецю, а також якість змішування, ступінь подрібнення і брикетування компонентів шихти. Прискорення всього процесу можна досягнути також видаленням сполук, що утворилися, зі сфери реакції; для цього Кальцій оксид зв'язується силікатною кислотою в Кальцій силікат, а фосфор відводиться з верхньої частини печі.

Всі реагенти, які вводяться у процес, є твердими речовинами, тому для прискорення їх взаємодії, за закономірностями гетерогенних процесів, необхідне тонке подрібнення вихідних матеріалів і найтісніше їх стикання. Доцільно сировину спочатку розмелювати і змішувати, а потім брикетувати або агломерувати. Так як операція брикетування дуже дорога при роботі на великих печах, в яких процес плавлення шихти протікає достатньо швидко, як правило, обмежуються подрібненням і змішуванням шихти.

Таким чином, через нижній лоток із печі періодично випускається рідкий сплав, а зверху безперервно відводяться пари фосфору і газу. Після електрофільтрів парогазова суміш охолоджується і пари фосфору конденсуються під водою у білий фосфор. Рідкий фосфор, що утворюється внаслідок сублімації, насосами перекачують на склад і в цистерни для транспортування, або переробляють тут же на заводі у фосфорну кислоту.

Білий фосфор через його отруйність і здатність самозайматися широкого застосування не знаходить. Тому основну його масу переробляють на червоний фосфор – найбільш стійку алотропну видозміну. Для цього білий фосфор поміщають у закритий обертовий барабан і поступово нагрівають. Оскільки леткість парів білого фосфору дуже висока, то спочатку його нагрівають до 270-280⁰С і лише після того, як значна частина білого фосфору перетворилася в червоний, температуру підвищують до 330-340⁰С. Процес перетворення білого фосфору у червоний екзотермічний і триває 40-60 год. Галогени дещо прискорюють цей процес. Для очистки червоного фосфору від білого його обробляють розчином лугу, який реагує тільки з білим фосфором.

9.3. Термічний спосіб одержання фосфорної кислоти

Виробництво термічної фосфорної кислоти з фосфору здійснюють у спеціальних баштах, футерованих кислототривкою керамікою, двома способами:

1. Повне спалювання фосфоровмісних газів, одержаних при сублимації фосфору в електричних печах (одностадійний безперервний спосіб).
2. Спалювання рідкого фосфору (двостадійний спосіб).

Розплавлений фосфор подається у форсунки з хромонікелевої сталі і розпилюється повітрям, яке подається з надлишком в два-три рази від кількості, яка потрібна для реакції:



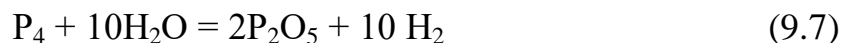
Надлишок повітря дає змогу уникнути утворення нижчих оксидів фосфору. Кількість води, що впорскується для утворення кислоти, розраховується так, щоб утворювалась приблизно 90%-на ортофосфорна кислота:



Кислота виводиться у гумовані сталні збирачі, футеровані кислототривкими плитами. У башті заввишки 10 м, діаметром 2,5 м

виробляють за добу близько 38 т 100%-ної кислоти, переробляючи 12 т фосфору.

Окиснення фосфору можна вести водяною парою за такими рівняннями реакцій:



або



Ці процеси відбуваються при високих температурах (близько 1000°C) і за наявності каталізаторів. Водень, що утворюється під час окиснення фосфору, можна використовувати для виробництва NH_3 . Виробництво фосфорної кислоти термічним способом дає можливість добувати чисту кислоту будь-якої концентрації (до 100%).

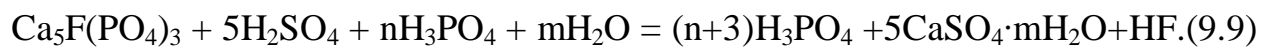
Термічна ортофосфорна кислота відрізняється високою чистотою (майже не містить домішок заліза, алюмінію, кальцію і ін.) і високою концентрацією (вміст H_3PO_4 до 80-95%, або 56-60% P_2O_5); особливо чисту кислоту одержують двостадійним методом. Тому термічна ортофосфорна кислота застосовується для органічних синтезів, а також для виробництва ряду технічних солей і реактивів: амоній, Натрій, Кальцій, Алюміній, Ферум, Манган фосфатів і ін. Після додаткової очистки від слідів Рь, As і F така ортофосфорна кислота придатна для одержання солей, які застосовуються для виготовлення пекарських порошків, кормового преципітату і ін., а також лікарських препаратів.

9.4. Виробництво екстракційної фосфорної кислоти

Основний метод одержання технічної екстракційної фосфорної кислоти – сірчано-кислотний метод. Цей метод полягає в обробці природного подрібненого фосфату надлишком сірчаної кислоти з одержанням H_3PO_4 і осаду гіпсу, який містить не розкладені фосфати (фосфогіпс).

При змішуванні H_2SO_4 і фосфату утворюється пульпа в якій співвідношення Р:Т підтримується у межах від 2:1 до 3:1. Для цього H_2SO_4 розбавляють розчином, одержаним змішуванням частини продукційної H_3PO_4

з промивною водою, яку одержують від промивки фосфогіпсу. Таким чином екстракція ведеться сумішшю H_3PO_4 і H_2SO_4 і виражається сумарною реакцією:



Розчин H_3PO_4 , одержаний після відділення фосфогіпсу фільтрацією, забруднений домішками фосфату, які перейшли в розчин, кремнеземом, сульфатами і фосфатами заліза, алюмінію і ін.

Оптимальні умови екстракції визначаються прагненням одержати найвищу концентрацію кислоти, крупні, що добре фільтруються, кристали фосфогіпсу і прискорити процес екстракції. Крупні кристали гіпсу одержують при $70-80^\circ\text{C}$ і невисокій концентрації H_2SO_4 . Для одержання більш концентрованої H_3PO_4 і прискорення процесу застосовують 75%-ну баштову H_2SO_4 (а іноді і купоросна олія) і вищу температуру на початку екстракції. Швидкість екстракції збільшують також інтенсивним перемішуванням. Процес ведуть безперервно у батареї реакторів з мішалками – в екстракторах, розміщених каскадно і з'єднаних між собою перетоками. Фосфогіпс відділяють на безперервно діючих барабанних вакуум-фільтрах і багатократно промивають водою і розбавленими оборотними розчинами. Фосфогіпс містить деяку кількість фосфору і може бути використаний як побічне добриво для покращення структури ґрунту, як пряме добриво для деяких культур і будівельних цілей.

Екстракційна фосфорна кислота містить не більше 36% H_3PO_4 . Концентрування H_3PO_4 ускладнюється корозією апаратури і випаданням осадів гіпсу і інших домішок на нагрівальних поверхнях. Тому найчастіше для концентрування H_3PO_4 застосовують барабанні барботажні концентратори, в яких нагрів проводиться безпосереднім стиканням випарюваної кислоти з паливними газами.