



*С.П. Кочетков, Н.Н. Смирнов,  
А.П. Ильин*

# **КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОЧИСТКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

*Иваново 2007*



Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Ивановский государственный химико-технологический университет

**С.П. Кочетков, Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин**

# **КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОЧИСТКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**



Иваново 2007

УДК 541.183:66.081.3:661.634.2:546.185

Кочетков, С.П., Смирнов, Н.Н., Ильин, А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты: монография / ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2007. 304с. ISBN 5-9616-0212-5

Рассмотрены технологические и экологические проблемы и задачи переработки фосфатного сырья в концентрированные фосфорные и комплексные удобрения. На основе анализа структуры потребления фосфатного сырья даны прогнозы развития производства фосфорной кислоты на ближайшую перспективу. Проанализированы тенденции развития производства термической, экстракционной и очищенной фосфорной кислот. С учетом изменений структуры мирового производства и потребления технической и пищевой фосфорной кислоты показаны перспективы развития производства очищенной фосфорной кислоты (ОФК). Анализ методов получения ОФК свидетельствует, что основная проблема заключается в очистке от фтора, а также компонентов, связанных с ним в различные комплексные соединения. Показано, что необходимое качество продукта достигается при использовании универсальных методов комплексной очистки экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Проведен анализ современных методов очистки ЭФК. Показана перспективность тонкой очистки ЭФК адсорбционными методами.

Книга может быть полезна для читателей, занятых в производстве неорганических веществ и переработке фосфатного сырья на концентрированные фосфорные и комплексные удобрения и чистые фосфорные соли. Она может быть рекомендована для студентов высших учебных заведений.

Библиогр.: 665 назв.

Рецензенты:

кафедра общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, г. Москва;

доктор технических наук, В. Н. Блиничев (Ивановский государственный химико-тех. университет)

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

ISBN – 5-9616-0212-5

© Ивановский государственный химико-технологический университет, 2007

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Фосфор и его соединения играют важную роль в жизнедеятельности всех живых организмов и растительного мира наряду с углеродом, кислородом, азотом, водой [1, 2]. С этой точки зрения проблемы и задачи переработки фосфатного сырья в целевые продукты с соблюдением условий выхода из экологического кризиса являются, несомненно, актуальными и представляют большой научный и практический интерес. Условия же общеизвестны: рациональное и комплексное использование фоссырья, а также разработка ресурсо- и энергосберегающих, экологически безопасных технологий его переработки и получения по возможности чистых продуктов.

В сложившихся условиях возникает необходимость пересмотра методов переработки фосфатного сырья в сторону его кислотной переработки с получением экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), её очистки и дальнейшем использовании в крупнотоннажных производствах высококлассных удобрений, триполифосфата натрия (ТПФН), синтетических моющих средств (СМС), фосфатирующих, технических солей и других продуктов. В условиях стран СНГ, где в настоящее время многократно возросла стоимость энергоносителей, этого можно достичь при условии решения задач очистки от тяжёлых металлов, мышьяка, кальция, обезмагнивания и обесфторивания ЭФК [16–23].

Основные методы очистки фосфорнокислых растворов – экстракционная очистка органическими растворителями, ионный обмен, перекристаллизация, метод осаждения и электрохимический метод. Однако, не все перечисленные направления пригодны для их осуществления относительно ЭФК. Так, метод ионного обмена неприемлем из-за высокого содержания примесей в исходной кислоте, метод перекристаллизации – из-за низкой концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , неэффективен и электрохимический метод.

Таким образом, технологически приемлемыми методами для очистки ЭФК являются методы осаждения и экстракции органическими растворителями.

По отдельным вопросам очистки фосфорных кислот и получения

суперфосфорных имеются довольно многочисленные публикации в виде статей, патентов, обзоров и разделов в монографиях и диссертациях. Однако в систематическом изложении такой материал отсутствует. Цель настоящей книги в какой то мере восполнить этот пробел.

Большинство исследований в этой области посвящено очистке кислоты от отдельных элементов. Однако наличие в ЭФК целого ряда примесей определяет необходимость совместного их извлечения. Необходимость очистки экстракционной фосфорной кислоты от примесей как катионного, так и анионного характера, определяет выбор экстрагентов и реагентов, обеспечивающих наиболее полное удаление из нее этих примесей, а также применения химических, физических и физикохимических методов очистки.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время фосфорная кислота имеет широкое применение. Она используется во многих отраслях промышленности, а также в медицине, машиностроении. Но основным ее потребителем является сельское хозяйство. Фосфорная кислота служит для получения концентрированных односторонних и сложных удобрений. На основе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  получают двойной суперфосфат, кормовой монокальцийфосфат, дикальцийфосфат, аммофос, диаммонийфосфат, нитроаммофос. Она является катализатором в процессах дегидратирования, полимеризации и алкилирования углеводородов. Пищевая фосфорная кислота с успехом используется в производстве безалкогольных напитков, фруктовых соков, дрожжей и т.п. Соли фосфорной кислоты широко применяют во многих отраслях промышленности (пищевой, сахарной, керамической, стекольной, текстильной и др.), в строительстве, разных областях техники, в быту для защиты от радиации и коррозии, для очистки и умягчения воды, а также для изготовления синтетических моющих средств [3 – 5].

Фосфорную кислоту получают из природных фосфатов двумя основными методами – термическим (ТФК) и экстракционным (ЭФК) [4, 6, 7].

Количество и соотношение примесей определяется качеством фосфатного сырья и способом производства ЭФК. Суммарное содержание примесей в кислоте составляет до 15 мас.%. Основными из них являются ионы фтора, сульфат-ионы, катионы железа, алюминия, кальция, магния, натрия, калия. Фтористые соединения присутствуют в фосфорной кислоте в виде фтористоводородной, кремнефтористоводородной кислот и в виде их сложных соединений с фосфорной кислотой, алюминием, железом [5, 8, 11]. Наиболее чистым, но дорогостоящим продуктом является ТФК. Однако, в последние годы, как в России, так и за рубежом, наблюдается спад производства ТФК и рост производства очищенной экстракционной фосфорной кислоты (ОФК) [9].

Наряду с низкой себестоимостью, широкому развитию и распространению производства ОФК способствует и низкая энергоёмкость процесса (до 200 кВт·ч на 1 т  $\text{P}_2\text{O}_5$  против 7500 кВт·ч) [9].

Среди известных методов очистки фосфорной кислоты можно выделить следующие: сорбционные способы очистки ЭФК; осаждение примесей в виде малорастворимых солей; экстракционные способы очистки ЭФК; отдувка летучих компонентов газообразными теплоносителями при интенсивном тепломассообмене, а также комбинированные методы очистки [4, 5, 10 – 13].

Одним из перспективных методов очистки ЭФК является адсорбционный, который обеспечивает высокую степень извлечения примесей. В промышленности чаще всего применяют следующие пористые адсорбенты: активные угли, сульфоугли, силикагели, цеолиты, глинистые минералы и другие. Широкое распространение для очистки жидкостей и растворов получили активные угли, обладающие сильно развитой пористой структурой и способные избирательно поглощать различные соединения. При подборе адсорбента для очистки ЭФК необходимо учитывать его свойства. В данном случае он должен обладать высокой степенью чистоты, термической устойчивостью и способностью к регенерации; проявлять высокую активность и сорбционную емкость по различным соединениям; быть недорогим.

Современное развитие производства фосфорной кислоты переживает значительные технологические изменения. Поэтому разработка технологии тонкой очистки ЭФК, а также исследование и подбор наиболее эффективных адсорбентов для этого процесса на сегодняшний день являются весьма актуальными, экономически целесообразными и востребованы в связи с непрерывным ростом ее производства.

## Глава 1

### Получение очищенных фосфорных и суперфосфорных кислот

#### 1.1. Тенденции мирового производства фосфорных удобрений и экстракционной фосфорной кислоты

По оценке Международной Ассоциации производителей удобрений (IFA), мировое производство фосфорных концентратов в 2004 г. увеличилось на 5% и составило 32,6 млн т  $P_2O_5$ , в то время как их продажи увеличились на 11% и составили 4.9 млн т  $P_2O_5$ . Главный вклад в этот рост внесли США, Россия, Тунис, Египет и Китай. Мировой экспорт фосфорных концентратов вырос по сравнению с 2003 г. на 4%. В период 2004-2008 гг. мировые мощности по производству фосфорной кислоты увеличатся на 12% (с 41,8 до 47 на 5,2 млн т  $P_2O_5$ ). Мировое производство ЭФК составило в 2005 году 42,4 млн т  $P_2O_5$  и по прогнозам увеличится на 5,7 млн т  $P_2O_5$  к 2010 году. Наибольшую долю роста обеспечит Китай. По оценке IFA, потребление фосфорных удобрений в 2003/04 сельскохозяйственном году вырастет на 2.6%, а в 2004/05 г. – более чем на 2.5%. Мировое производство фосфорной кислоты в 2004 г. выросло по сравнению с предыдущим годом на 6%. Загрузка мощностей её производителей составила 79%. Мировая торговля фосфорной кислотой увеличилась более чем на 15% [12 – 15].

Что касается удобрений, то более 85% роста производственных мощностей придётся на диаммофос, 10% – на аммофос и 5% – на суперфосфат. Наиболее значительный рост произойдет в основных странах - потребителях удобрений. Так, Китай в 2004-2008 гг. обеспечит половину мирового прироста производства аммофоса. Крупные мощности предполагается ввести также в Алжире, Бразилии, Марокко, Саудовской Аравии и Вьетнаме.

Потребление фосфорных удобрений в мире будет расти на 2,7% в год и в 2008 г. составит 40,2 млн т  $P_2O_5$ . В 2008 г. мировые мощности по производству фосфорной кислоты достигнут 47,6 млн т  $P_2O_5$ , а её мировое производство – 40,6 млн т



Промышленность минеральных удобрений является одной из базовых отраслей химического комплекса России. Ее производственный потенциал составляют свыше сорока специализированных предприятий, способных выпускать до 21 млн тонн азотных, калийных и фосфорных удобрений в год.

Проблемы и задачи рациональной переработки фосфатного сырья в целевые продукты с соблюдением условий выхода из экологического кризиса являются, несомненно, актуальными и представляют большой научный и практический интерес. Условия же общеизвестны: рациональное и комплексное использование фосфатного сырья, а также разработка ресурсо- и энергосберегающих, экологически безопасных технологий его переработки и получения по возможности экологически чистых продуктов. К таковым относятся квалифицированные (очищенные) фосфорные кислоты и чистые фосфорные соли на их основе. Сюда же следует отнести суперфосфорную кислоту (СФК)\*, получаемую методом термической дегидратации слабой фосфорной кислоты и содержащую значительное количество полиформ  $P_2O_5$  (от 15 до 80% в зависимости от марки).

Ситуация на мировом рынке фосфорной кислоты и фосфорных удобрений в последние несколько лет улучшилась, ввиду роста их глобального потребления [14].

Уровень загрузки производственных мощностей по выпуску фосфорной кислоты в США вырос с 78 % в 2000–2001 сельскохозяйственном году до 92 % в 2004–2005 г. Прогнозируется увеличение уровня загрузки до 93 % в 2005–2006 сельскохозяйственном году. Это вызвано не только ростом объемов производства фосфорных удобрений в стране, но и ростом продаж фосфорной кислоты для использования в других целях [15].

В течение ближайших четырех-пяти лет несколько новых проектов по производству фосфорной продукции будут завершены в Южной Америке (Бразилия), в Северо-Западной Африке (Алжир, Марокко) и Азии (Вьетнам) [16].

---

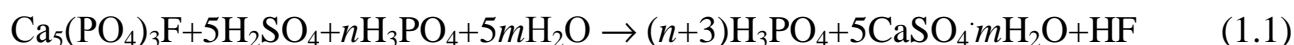
\* Коммерческое название

Потребление фосфатного сырья в мире в 2001 году составило около 38 млн тонн в расчете на  $P_2O_5$ . При этом 87 % сырья идёт на получение удобрений, 7 % – на технические и пищевые соли и 6 % – на кормовые фосфаты [9, 17].

В промышленности фосфорную кислоту производят двумя способами: термическим (из элементарного фосфора); экстракционным (разложением фосфатов серной кислотой). Фосфорная кислота получается также при разложении фосфатов азотной и соляной кислотами [4, 6, 7].

Производство экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) потребляет до 90 % добываемых природных фосфатов. Она содержит до 8–10 % примесей и используется, в основном, для получения концентрированных фосфорных и комплексных удобрений, таких, как диаммонийфосфат, аммофос, полифосфат аммония (ЖКУ).

При получении экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) природные фосфаты разлагаются смесью кислот ( $H_3PO_4$  и  $H_2SO_4$ ) по общему уравнению:



На долю термической фосфорной кислоты приходится менее 10% добываемых фосфатов. ТФК перерабатывается в пищевые сорта фосфорных кислот, технические и пищевые фосфаты. Она более чистая по сравнению с ЭФК, но производство ТФК постоянно сокращается, так как представляется весьма энергоёмким, дорогостоящим и экологически опасным [13 – 15].

Другим методом получения технической фосфорной кислоты, а также технических и пищевых фосфатов на её основе, применяемым всё более широко в последние годы, является очистка ЭФК. Преимущества - низкая себестоимость, высокая технологичность процесса и возможность получения фосфорной кислоты любого качества (технического, пищевого, фармацевтического, реактивного) [16].

В настоящее время появились новые тенденции в развитии производства ЭФК, связанные с модернизацией и разработкой новых и более совершенных методов очистки, например органическими растворителями (метод жидкостной экстракции) [22 – 24].