

ПЕРЕРАБОТКА НИЗКОСОРТНЫХ ФОСФОРИТОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ОДНОСТАДИЙНЫМ МЕТОДОМ ПО ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ

М.П. Арлиевский, И.Р. Немировский, Ю.В. Шкарупа

Общество с ограниченной ответственностью «ЛЕННИИГИПРОХИМ»
(ООО «ЛНГХ»)

Переработка низкосортных фосфоритов с получением термической фосфорной кислоты одностадийным методом по энергосберегающей технологии позволяет ввести в промышленную переработку фосфатное сырье низкого качества, не подлежащее другим методам обогащения, с получением дешевой термической фосфорной кислоты, пригодной для получения высококачественных минеральных удобрений.

На данный способ получен патент на изобретение №2420452.

В мировой практике в настоящее время производится два вида ортофосфорной кислоты:

- экстракционная фосфорная кислота (ЭФК);
- термическая фосфорная кислота (ТФК).

Свыше 90 % фосфорной кислоты используется в производстве фосфорных удобрений.

Несмотря на то, что ЭФК получается только из высококачественного фосфатного сырья, содержащего P_2O_5 – не менее 30 %, и качество ее уступает качеству ТФК, из-за низкой стоимости экстракционной кислоты она является основным сырьем для получения удобрений.

Высокая стоимость ТФК объясняется большим расходом технологической электроэнергии, сложной схемой подготовки фосфатного сырья и большими потерями желтого фосфора в процессе конденсации, отстоя и хранения.

Однако существует возможность резкого снижения себестоимости производства термической фосфорной кислоты, что сделает ее вполне конкурентоспособной в сравнении с экстракционной фосфорной кислотой.

В процессе возгонки фосфора в руднотермической электропечи образуется печной газ, содержащий 6-8 % фосфора и 80-85 % оксида углерода. Тепловой потенциал выделяющегося в печи печного газа практически равен количеству тепла, расходуемого в печи на возгонку фосфора из фосфатного сырья. /1/

На действующих заводах на возгонку тонны желтого фосфора расходуется 14 000 – 15 000 кВт·ч технологической электроэнергии. Такое же количество энергии может выделяться при сжигании образующегося в печи печного газа. /1/

В производствах желтого фосфора и термической фосфорной кислоты из фосфора (двухступенчатый способ), эксплуатируемых в мире в настоящее время, не утилизируется тепло от окисления фосфора и оксида углерода.

ООО «ЛНГХ» предлагает на базе существующих руднотермических электропечей для производства желтого фосфора мощностью 48-80 МВА создать печь нового поколения с получением фосфорной кислоты непосредственно у печи за счет сжигания печного газа (одноступенчатый способ).

При этом предусматривается утилизация выделяющегося тепла путем нагрева и обжига шихты, подаваемой в печь, и выработки вторичной электроэнергии. /2/

Технологический процесс предлагаемого к осуществлению производства основан на созданных ранее нашими специалистами в СССР и за рубежом производствах желтого фосфора и термической фосфорной кислоты. По сравнению с действующими производствами желтого фосфора и ТФК, значительно упростится схема подготовки сырья,

не потребуется предварительная глубокая термическая подготовка фосфорита (обжиг), исключаются следующие стадии:

- очистка печного газа от пыли;
- конденсация фосфора;
- отстой и хранение желтого фосфора;
- переработка фосфорсодержащих шламов;
- переработка коттрельного молока;
- нейтрализация фосфорсодержащих стоков;
- узел сжигания фосфора в башне сжигания и гидратации.

В переработку могут быть включены фосфатные месторождения с низким содержанием P_2O_5 , которые не могут быть переработаны экстракционным методом из-за отсутствия конкурентоспособного метода обогащения фосфатного сырья.

В связи со значительными сокращениями производства апатитового концентрата проблема использования бедных фосфатов для получения фосудобрений приобрела особую актуальность.

Исходными сырьевыми материалами для получения электротермической фосфорной кислоты являются:

- фосфатное сырье;
- кремнистое сырье;
- кокс металлургический.

Основные требования к качеству сырьевых материалов:

- фосфатное сырье: содержание P_2O_5 – не менее 18 %, гранулометрический состав – 10-70 мм, влажность – не регламентируется;
- кремнистое сырье: содержание SiO_2 – не менее 90 %, гранулометрический состав – 10-70 мм, влажность – не регламентируется;
- кокс металлургический: содержание С – 85 %, гранулометрический состав – более 10 мм, влажность – не регламентируется.

Предусматривается отдельное складирование сырьевых материалов и их сушка в сушильных барабанах до влажности не более 1,0 %.

Из высушенных до влажности не более 1,0 % фосфорита и кремнистого сырья составляется шихта с модулем кислотности 0,76-1,0. Модуль кислотности – соотношение

$$M_k = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO} .$$

Предусматривается добавление в шихту восстановителя - высушенного дробленого кокса (5-25 мм) в широком диапазоне от 100 % до 0% от расчетного.

Кокс, подаваемый в печь через трубчатые электроды, размалывается до класса 0-5 мм.

Шихта, кокс и корректировочный фосфорит (0-10 мм) отдельно подаются в печной цех.

В печном цехе устанавливаются:

- электротермическая печь для производства фосфора, оборудованная системой подачи шихты, трубчатыми самоспекающимися электродами, воздуховодами для подачи воздуха под крышку печи, камерой дожигания печного газа;
- керамическим рекуператором для нагрева воздуха дымовыми газами фосфорной печи, образующимися в камере дожигания печного газа;
- установкой получения ортофосфорной кислоты из дымовых газов фосфорной печи;
- котлом-утилизатором для получения пара высокого давления за счет утилизации тепла горячего воздуха, выходящего из рекуператора.

Система подачи шихты в фосфорную печь включает приемные бункера, точки непрерывной подачи шихты в печь, камеру дожигания печного газа.

Через трубчатые самоспекающиеся электроды непосредственно в реакционную зону расплава печи подается восстановитель – кокс и корректировочный фосфорит.

Работа фосфорной печи при установившемся режиме осуществляется следующим образом. Шихта из приемных бункеров непрерывно подается в печь на колошник. Одновременно под электроды в реакционную зону расплава печи подается кокс. Образовавшийся в зоне расплава за счет восстановления фосфора из фосфоритов печной газ, содержащий фосфор 6-8 % и СО 80-85 % проходит через слой шихты и поступает в подсводовое пространство. Одновременно в подсводовое пространство подается воздух. При этом в подсводовом пространстве образуется окислительная среда и происходит частичное сгорание фосфора до пентаоксида фосфора и оксида углерода до диоксида углерода.

Воздух под свод печи подается дозировано, так, чтобы окисление фосфора и оксида углерода происходило не полностью для поддержания температуры газа в подсводовом пространстве в диапазоне 1000-1200 °С.

Печь работает под незначительным разрежением до минус 5 мм вод. ст.

Печной газ, частично нагревая шихту в подсводовом пространстве печи, отсасывается через точки подачи шихты в печь. Проходя по течкам, печной газ нагревает шихту. Температура шихты, поступающей под свод печи, составляет 500-900 °С.

По ходу движения по течкам печной газ поступает в камеру дожигания. Температура печного газа, поступающего в камеру дожигания, не менее 600 °С – соответствует температуре самовозгорания СО, что исключает возможность образования взрыва.

Подача воздуха, обогащенного кислородом, в камеру дожигания осуществляется дозировано для обеспечения полного сгорания фосфора и оксида углерода и поддержания температуры газа в камере дожигания не менее 1300 °С. В камере дожигания поддерживается разрежение.

Газ из камеры дожигания поступает в керамический рекуператор. В рекуператоре газ охлаждается до температуры 700 °С, отдавая тепло воздуху, который нагревается до температуры 600 – 800 °С.

Нагретый воздух подается в котел-утилизатор, где образуется перегретый пар, идущий на производство вторичной электроэнергии.

Охлажденный до температуры 700 °С газ поступает в колонну гидратации и охлаждения, где происходит конденсация пентаоксида фосфора с образованием ортофосфорной кислоты.

Для улавливания из газа остаточных капель кислоты, он подается на электрофильтр, затем проходит санитарную колонну для нейтрализации вредных примесей в газе и выбрасывается в атмосферу.

Образующаяся фосфорная кислота отфильтровывается от взвесей. Полученная фосфорная кислота имеет концентрацию 73 % H_3PO_4 .

Проведено сравнение объема инвестиций получения ТФК по классической схеме и по предлагаемой схеме. Снижение объема инвестиций по предлагаемому методу снизится примерно в 2 раза.

Это объясняется следующими факторами:

- в предлагаемом методе термическая подготовка фосфора осуществляется методом сушки, а не обжига;
- благодаря короткой технологической схеме исключается целый ряд отделений и цехов;
- в одноступенчатом методе производство ТФК входит в состав печного цеха.

Проведены сравнения себестоимости термической фосфорной кислоты и экстракционной фосфорной кислоты.

При расчете себестоимости приняты следующие условия на 100% P_2O_5 :

Термическая фосфорная кислота

- сырье – низкосортные фосфориты Вятско-Камского месторождения;
- цены на сырье и энергоресурсы приведены для условий РФ.

Себестоимость термической фосфорной кислоты рассчитывалась на два метода производства:

- существующий двухступенчатый метод получения кислоты,
- одноступенчатый метод по энергосберегающей технологии ЛНГХ.

Экстракционная фосфорная кислота

- сырье – Хибинские апатиты.

Сравнение себестоимости различных кислот показало:

- себестоимость термической кислоты, полученной по методу ООО «ЛНГХ» в 1,8 раза ниже себестоимости термической фосфорной кислоты, получаемой по двухступенчатому методу и на 38% выше себестоимости экстракционной фосфорной кислоты технической;

- из сравнения технических характеристик кислот различных марок следует, что качество термической кислоты, полученной по одноступенчатому методу будет не ниже качества улучшенной экстракционной фосфорной кислоты по ТУ 2142-002-00209450-96, /3/ цены на эти кислоты сопоставимы. /4/

Переработка низкосортных фосфоритов с получением термической фосфорной кислоты одностадийным методом по энергосберегающей технологии позволит получить термическую кислоту высокого качества, низкой себестоимости, пригодной для производства всех видов продукции, получаемых из ортофосфорной кислоты, включая квалифицированные удобрения высокого качества.

Список литературы

1. Позин М.Е., к.т.н., Копылев В.А., д.т.н., Белов В.И.к.т.н., Ершов В.А., д.т.н «Переработка фосфоритов Каратау», 1975 г., с. 63-85.
2. Немировский И.Р., Арлиевский М.П., Шкарупа Ю.В., Варфоломеева Ю.М., Бороздина Л.С. Патент №2420452 «Способ получения термической фосфорной кислоты и устройство для его реализации», 2009 г.
3. ТУ 2142-002-00209450-96 «Экстракционная фосфорная кислота «улучшенная».
4. <http://www.epapump.ru/ksk/produkcija-ksk>

ЭНЕРГИЯ САҚТАЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫ БОЙЫНША БІР САТЫЛЫ ӘДІСПЕН ТЕРМИЯЛЫҚ ФОСФОРЛЫҚ ҚЫШҚЫЛДЫ АЛУ АРҚЫЛЫ ТӨМЕН СОРТТЫ ФОСФОРИТТЕРДІ ӨНДЕУ

М.П. Арлиевский, И.Р. Немировский, Ю.В. Шкарупа

Энергия сақталу технологиясы бойынша бір сатылы әдіспен термиялық фосфорлық қышқылды алу арқылы төмен сортты фосфориттерді өндеу жоғары сапалы минералды тыңайтқыштарды алу үшін пайдалы арзан термиялық қышқылды алу арқылы байытудың басқа әдістеріне жатпайтын төмен сапалы фосфаттық шикізатты өнеркәсіптік өндеуге енгізуге мүмкіндік береді.

Осы әдіске №2420452-ші өнертабысқа патент алынған.

WASTE RECEPTION COARSE ROCK PHOSPHATE WITH THERMAL PHOSPHORIC ACID SINGLE-BY ENERGY EFFICIENT TECHNOLOGII

M.P. Arlievsky, I.R. Nemirovsky, U.V. Shkarupa

Processing of low-grade rock phosphate to produce phosphoric acid, single-stage thermal method of energy-saving technology allows the introduction of phosphate raw materials industrial processing of low quality, not subject to other methods of enrichment, to produce low-cost thermal phosphoric acid, suitable for high-quality fertilizer. At the way the patent for the invention №2420452.