

Министерство образования и науки России
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

С.В.Водопьянова, Р.Е.Фомина, О.Ю.Хацринова

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОСТОГО СУПЕРФОСФАТА

Учебное пособие

Казань
КНИТУ
2012

УДК 661.4:661.8
ББК 35.20

Водопьянова С.В.

Технология простого суперфосфата: учебное пособие / С.В. Водопьянова, Р.Е. Фомина, О.Ю. Хацринова.; М-во образ. и науки РФ, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: КНИТУ, 2012. – 88 с.

ISBN 978-5-7882-1219-7

Содержит сведения об основах технологии простого суперфосфата, методах получения и анализах суперфосфата в лабораторных условиях с целью изучения возможностей переработки фосфатного сырья на удобрения.

Пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальности 240301.65 «Химическая технология неорганических веществ» и изучающих одноименную дисциплину. Представлена методика оценки технологической компетентности студента.

Подготовлено на кафедре «Технология неорганических веществ и материалов».

Печатается по решению редакционно-издательского совета Казанского национального исследовательского технологического университета

Под редакцией Р.С. Сайфуллина

Рецензенты: зав. отделом технол. испытаний ЦНИИГеолнеруд
д-р техн. наук *А.В. Корнилов*
декан ф-та «Инженерные системы и экология» наук
КГСА, канд. техн. наук *Р.С. Сафин*

ISBN 978-5-7882-1219-7 © Водопьянова С.В., Фомина Р.Е.,
Хацринова О.Ю., 2012
© Казанский национальный исследовательский
технологический университет, 2012

ВВЕДЕНИЕ

Главная задача высшей школы в современных условиях – подготовка конкурентоспособных специалистов.

Согласно требованиям Государственного образовательного стандарта, инженер химик-технолог, обучающийся по специальности «Химическая технология неорганических веществ» должен обладать технологической компетенцией.

В рамках дисциплины «Химическая технология неорганических веществ» изучается тема «Технология простого суперфосфата».

После прохождения данной темы студент должен знать:

- состав и виды фосфорных минеральных удобрений;
- виды природного минерального сырья, из которого получают удобрения;
- технологию переработки природного минерального сырья в фосфорное неорганическое удобрение.

Обучающийся также должен уметь:

- получать фосфорные удобрения в лабораторных условиях;
- использовать методы химического анализа;
- определять свойства полученных удобрений;
- разработать рекомендации для использования удобрений в производственных условиях.

Время, отводимое на изучение темы, составляет 12 часов. Из них 2 часа теоретического и 10 часов практического обучения. После выполнения лабораторных работ студент может набрать до 60 баллов персонального рейтинга.

Предлагаемое учебное пособие состоит из 4 разделов, позволяющих изучить теорию производства и закрепить полученные знания выполнением лабораторных работ и расчетов.

В разделе 1 представлены теоретические сведения о технологии суперфосфата, его физико-химических свойствах и схемах производства. Теоретический материал завершается контрольными вопросами, тестовым заданием и перечнем тем для рефератов, предназначенных для глубокой проработки теоретического материала и отвечающих индивидуальным познавательным возможностям студентов.

В разделе 2 предложены методики выполнения лабораторных работ. Знакомство с ними начинается с разбора общих типов ошибок, свойственных студентам. Анализируются используемые в нашей стране и за рубежом промышленные технологии производства просто-

го суперфосфата, их преимущества и недостатки. Студентам предстоит выполнить на данную тему девять лабораторных работ.

Раздел 3 представляет собой набор контролирующих мероприятий для оценки знаний и умений обучающихся.

В разделе 4 предложена методика расчета технологической компетенции студента.

В пособии и в приложениях к нему также представлен обширный иллюстративный и справочный материал, необходимый для проведения расчетов.

В современных условиях предприятия предъявляют высокие требования к качеству подготовки специалистов, компетентных в своей профессиональной области, способных решать профессиональные задачи в кратчайшие сроки и быть профессионально мобильными. Компетентность же, по мнению ряда современных исследователей, представляет собой обладание человеком соответствующей компетенцией, включающей его личностное отношение к ней и предмету деятельности.

Инновационные функции инженера, реализуемые в материальном производстве – это его форма влияния на все циклы производственного процесса. Содержанием инженерной деятельности является материализация, то есть «овеществление» передовых научно-технических знаний и идей, использование их в процессе создания нового продукта, а также форм его производства с наилучшими или заранее заданными параметрами, технико-экономическими показателями.

Так как предмет «Химическая технология неорганических веществ» относится к блоку специальных дисциплин, то после изучения данного курса у студента должна сформироваться базовая технологическая компетенция.

Раздел 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕХНОЛОГИИ ПРОСТОГО СУПЕРФОСФАТА

1.1. Основные виды фосфорных удобрений

Фосфорные удобрения – минеральные удобрения, содержащие фосфор, используемые для улучшения фосфорного питания растений. К ним относятся суперфосфат, двойной суперфосфат, аммофос, диаммофос, орто- и метафосфаты калия, преципитат, томасшлак, фосфоритная и костная мука и др.

Фосфорные удобрения различаются между собой не только по процентному составу, но и по степени растворимости. По степени растворимости они подразделяются на три группы:

- содержащие фосфор в водорастворимой форме, легкодоступные для растений суперфосфаты: простой и двойной, аммонизированный, обогащенный;

- содержащие фосфор, нерастворимый в воде, но растворимый в слабых кислотах; не могут непосредственно использоваться растениями (фосфоритная и костная мука);

- содержащие фосфор в виде не растворяющихся в воде и слабых кислотах соединений, которые под воздействием почвенной кислотности и корневых выделений растений постепенно переходят в усвояемую растениями форму.

В настоящее время объемы производства чистых фосфорных удобрений (суперфосфат, двойной суперфосфат и др.) в России и в мире незначительны. Сам же фосфор как питательное вещество включается в основном в комплексные минеральные удобрения, в производстве которых используются также азот и калий. На территории России основными видами производимых фосфорных удобрений являются аммофос, диаммофос и азофоска (NPK).

Суперфосфат простой, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$. Содержит 16-20 % усвояемой P_2O_5 . Это основное фосфорное удобрение получают путем обработки серной кислотой тонко размолотого апатита или фосфорита. Почти вся фосфорная кислота, находящаяся в суперфосфате, растворяется в воде и хорошо усваивается растениями. В составе удобрения находится около 6 % азота, 10 % серы, 17 % кальция, 0,5 % магния.

Качество суперфосфата оценивается по содержанию усвояемой формы P_2O_5 , которая присутствует в нем в виде водорастворимых

соединений H_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ и цитратно-растворимых соединений CaHPO_4 , MgHPO_4 , фосфатов железа и алюминия.

Суперфосфат представляет собой порошок или зерна серого цвета. Его главными составными частями являются дигидрофосфат кальция $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и безводный сульфат кальция CaSO_4 . Суперфосфат состоит из нескольких твердых фаз и пропитывающей их жидкой фазы. В *твердых фазах* находятся фосфаты кальция, магния, железа, алюминия, CaSO_4 с примесью $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, остатки неразложенных минералов, входящих в состав исходного фосфата, кремнегель и другие. *Жидкая фаза* состоит из водного раствора H_3PO_4 , насыщенного дигидрофосфатом кальция. Содержание твердых фаз составляет 65-72 %, в том числе 50-55 % CaSO_4 .

Выпускается порошковидный и гранулированный суперфосфат.

Гранулированный суперфосфат имеет ряд преимуществ перед порошкообразным – обычно содержит больше фосфора (до 26 %), не образует комков и не слеживается, его можно вносить в почву с помощью зернотуковых сеялок.

В процессе грануляции свободная фосфорная кислота нейтрализуется и суперфосфат высушивается, поэтому количество свободной фосфорной кислоты в нём снижается до 1-2,5 %, а влаги – до 1-4 %.

В прил. 1 приведены свойства простого суперфосфата и его технические характеристики.

Суперфосфат двойной $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_3\text{PO}_4$. Отличается от простого суперфосфата повышенной концентрацией фосфора – до 45 % и выше. Это наиболее распространенное фосфорное удобрение как в странах СНГ, так и за рубежом.

Преципитат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Содержит до 35 % P_2O_5 . Белый или светло-серый порошок, не слеживающийся; хорошо рассеивается при внесении в почву. Фосфор преципитата растворяется в лимонно-кислом аммонии и достаточно хорошо доступен растениям. По своему действию на урожайность растений он близок к суперфосфату, но пригоден лишь для основного внесения под вспашку. На кислых почвах и сероземах преципитат даже эффективнее суперфосфата. На черноземах эти два удобрения равноценны, или действие суперфосфата несколько выше, чем преципитата.

Фосфоритная мука $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{CaCO}_3$. Минер-

ральное фосфорное удобрение, получаемое при тонком размоле фосфоритов – осадочных горных пород, образованных в основном минералами группы апатита. Содержит 19-30 % P_2O_5 в виде $Ca_3(PO_4)_2$. Поскольку фосфат кальция малорастворим в воде, фосфоритная мука может усваиваться растениями только на кислых почвах – подзолистых и торфяных, в которых $Ca_3(PO_4)_2$ постепенно переходит в доступный растениям дигидрофосфат $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$. Усвоению фосфоритной муки благоприятствует тонкость помола, а также внесение её в почву совместно с кислыми удобрениями, например, с $(NH_4)_2SO_4$ или навозом. Применяется также для приготовления навозных и торфяных компостов. Основным достоинством фосфоритной муки как удобрения является её дешевизна; можно отметить также экологическую безвредность и длительное последствие.

В представленном пособии подробно рассматриваются основы технологии и методы анализа простого суперфосфата.

1.2. Сырье для производства простого суперфосфата

Исходным сырьем для производства соединений фосфора являются природные минеральные фосфатные руды – **апатиты** (магматического происхождения) и **фосфориты** (осадочного происхождения). Фосфатные руды различаются по своим физическим и химическим свойствам в зависимости от минералогического состава, структуры, содержания примесей. Мировые запасы фосфатных руд представлены преимущественно фосфоритами, количество апатита не превышает 6 % достоверных запасов, а его доля составляет около 15 %.

Известно 187 природных фосфорных минералов, но только минералы апатитовой группы, образующие достаточно мощные месторождения, входят в состав агрономических руд, т.е. руд, используемых для получения удобрений.

Апатиты в небольших количествах входят в состав многих изверженных горных пород, но промышленно ценные, концентрированные месторождения встречаются редко. В настоящее время эксплуатируются месторождения комплексных апатитсодержащих руд – апатитонефелиновых, апатитомagnetитовых.

Апатитовые руды образованы **апатитом** класса фосфатов общей формулы $Ca_5[PO_4]_3X_2$, где X – обычно F, Cl. Основными минералами являются: фторапатит $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, гидроксоапатит

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, хлорапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, фторокарбонатапатит $\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$. Кальций в составе минерала может изоморфно замещаться стронцием, редкоземельными элементами, натрием и другими элементами; ион PO_4^{3-} – ионами SO_4^{2-} и SiO_4^{4-} .

Крупнейшие в мире Хибинские месторождения характеризуются значительной протяженностью (несколько километров) и большой мощностью пластов (100-200 м). Минеральные образования – комплексные: кроме апатита (30-70 %) и нефелина (30-50 %) они включают также сфен (1-2 %), титаномагнетит, эгирин. Руды обогащаются флотацией: из руд, содержащих 15-18 % P_2O_5 , получают апатитовый концентрат с 39,4 % P_2O_5 , который содержит Sr и PЗЭ.

Спайность апатита несовершенная, блеск стеклянный, жирный, твердость по минералогической шкале 5, плотность меняется от 3160 до 3200 кг/м³, $T_{\text{пл}}$ фторапатита 1660°C, хлорапатита – 1530°C.

Согласно Государственным стандартам и техническим условиям апатитовые концентраты для производства простого суперфосфата должны содержать не менее 29 % P_2O_5 . Для сернокислотной переработки апатитовых концентратов на суперфосфат или фосфорную кислоту необходимо, чтобы содержание полуторных оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) и FeO не превышало 8 %, а содержание оксида магния – 4 %, остаток на сите 0,18 мм должен составлять не более 11,5 %.

В состав **фосфоритных руд** кроме апатита входят также нефосфатные минералы (минералы-примеси): глауконит, лимонит, кальцит, доломит, каолин, полевые шпаты, кварц и другие, а также органические вещества. Содержание их различно и зависит от месторождения.

Фосфориты имеют обычно темный (до черного), серый, бурый, редко белый, иногда зеленый, красный или желтый цвет; плотность 2,8-3,0 г/см³; твердость по шкале Мооса 2-4; содержание P_2O_5 от 5 до 38-40 % по массе.

Фосфориты подразделяют на *морские* и *континентальные*. Среди морских фосфоритов выделяют пластовые или микрозернистые (разновидность – оолитово-микрозернистые), зернистые, желваковые, ракушечные. Среди континентальных – породы коры выветривания (карстовые, вторичные, или остаточные) и органогенные (гуано). В СНГ промышленное значение имеют в основном оолитово-микрозернистые, желваковые и ракушечные фосфориты, залегающие преимущественно в России и Казахстане.

Оолитово-микрозернистые фосфориты (Каратауский бас-