

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ, ФИЗИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

---

УДК 661.658.567:661.634.2

Н. И. Воробьев, А. А. Меженцев, О. Б. Дормешкин

### ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФТОРФОСФАТНОГО ШЛАМА НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Одним из наиболее многотоннажных отходов в производстве фосфорных удобрений на стадии очистки сточных вод известковым способом является фторфосфатный шлам. Согласно расчетам, потери  $P_2O_5$  со шламами составляют 3—5% от количества, содержащегося в сырье. Ни один из описанных в литературе методов утилизации шламов [1] до настоящего времени не нашел практического применения. Поэтому проблема их утилизации остается весьма актуальной.

Наиболее простой способ переработки шламов заключается в использовании их в производстве фосфорных удобрений и экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) на стадии кислотного разложения фосфатного сырья. Однако влияние шлама на процесс кислотного разложения еще недостаточно изучено, что препятствует применению данного способа в производстве. Целью настоящей статьи явилось изложение результатов исследования влияния добавки фторфосфатного шлама к фосфориту Каратау на степень удаления фтора, разложения фосфатного сырья, производительность фильтрации в процессе получения экстракционной фосфорной кислоты полугидратно-дигидратным способом.

В качестве исходного сырья использовали шлам станции нейтрализации сточных вод Алмалыкского химического завода следующего состава (массовая доля, %):  $Al_2O_3$  — 2,5;  $MgO$  — 2,5;  $P_2O_5$  — 5,7;  $SiO_2$  — 13,2;  $F$  — 3,16;  $CaO$  — 18,7;  $H_2O$  — 57,14; и фосфориты Кара-

Экспериментальные данные по получению ЭФК с использованием

№ опыта	Исходная смесь		Температура смеси исходного сырья с $H_2SO_4$ , К	Содержание в ЭФК, %	
	Массовый доль $H_2O$ , %	Соотношение шлама и фосфорита		$P_2O_5$	F
1	15	0,33 : 1	388	30,0	0,80
2	20	0,5 : 1	398	26,0	0,72
3	25	0,65 : 1	403	24,0	0,56
4	32	1 : 1	405	24,2	0,64
5	35	1,25 : 1	408	22,8	0,38
6	42	2 : 1	418	18,0	0,30
7	1	—	353	22,0	1,8

тау, включающие (массовая доля, %):  $P_2O_5$  — 24,5;  $CaO$  — 39,0;  $MgO$  — 2,7;  $R_2O_3$  — 2,5 ( $R=Al; Fe$ ); F — 3,0. Для разложения смеси шлама с фосфатным сырьем применяли 93%-ную серную кислоту марки «ч», в качестве раствора разбавления — ЭФК, содержащую 15%  $P_2O_5$ . Опыты проводили на лабораторной установке, которая состояла из реактора, представляющего собой трехгорлую круглодонную колбу объемом  $25 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$  с мешалкой. Выделяющиеся при разложении газы откачивали вакуум-насосом через два последовательно соединенных дрекселя, заполненных водой.

В реактор с навесками фосфорита и шлама, взятыми в определенном соотношении, при интенсивном перемешивании вводили серную кислоту в количестве, обеспечивающем ее 3%-ный избыток по сравнению со стехиометрически необходимым на разложение всего количества шлама и фосфорита (в расчете на  $CaO$ ). Влажность исходной смеси фосфорита и шлама изменялась в зависимости от количества вводимого шлама от 15 до 42%. Первоначальная концентрация серной кислоты регулировалась таким образом, чтобы она с учетом влажности исходной смеси соответствовала условиям получения экстракционной фосфорной кислоты в производстве. При перемешивании исходной смеси с серной кислотой температура смеси повышалась до 388—418 К. Через 5 мин в реактор вводили раствор разбавления при массовом соотношении исходной суспензии и раствора разбавления, равном 1 : 1,5, и проводили перекристаллизацию полугидрата сульфата кальция в дигидрат при

Таблица

## шлама станции нейтрализации сточных вод

Выход ЭФК по $P_2O_5$ , %	Степень удаления F из ЭФК, %	Производительность фильтрации, т/(м <sup>2</sup> .ч)	Коэффициент фильтрации, 10 <sup>-4</sup> м/с	Размеры образовавшихся кристаллов фосфогипса, мкм
94,0	55,0	5,5	0,04	—
99,0	66,5	5,5	0,04	46×27; 32×37; 23×27; 27×5
99,0	71,2	4,9	0,038	32×37; 37×11; 21×10; 32×14
99,0	61,0	4,8	0,037	30×9; 32×9; 24×7; 16×5
98,6	80,0	4,5	0,037	64×18; 82×32; 32×18; 18×18
98,0	85,0	4,6	0,035	—
91,0	20,0	1,0—1,5	0,01	18×3; 9×2; 9×4; 16×3

353 К в течение 2,5 ч. Раствор ЭФК с помощью воронки Бюхнера отделяли от фосфогипса и осадок отмывали от растворимых соединений фтора и фосфора репульпацией дистиллированной водой.

Раствор ЭФК анализировали на содержание в нем  $P_2O_5$  и фтора, а также определяли производительность фильтрации и коэффициент фильтрации по стандартным методикам [2, 3]. Для сравнения полученных результатов был осуществлен опыт по промышленной методике без добавления фторфосфатного шлама [4] (см. таблицу, опыт 7). С целью выяснения влияния добавки шлама к фосфатному сырью при их совместном разложении на производительность фильтрации проводились микроскопические исследования кристаллов фосфогипса, полученного при различных условиях.

Как видно из таблицы, степень выделения фтора в газовую фазу составляет 55—85% от первоначального его количества в сырье. Это достигается вследствие того, что при обработке влажной смеси концентрированной серной кислотой за счет экзотермического эффекта смешения развивается высокая температура. Кроме того, как известно, давление паров фтористых газов над серноокислыми системами выше, чем над фосфорноокислыми. Все это дает возможность получить ЭФК с массовой долей фтора 0,3—0,8%.

Поскольку фторфосфатный шлак является более легкоразложимым сырьем по сравнению с фосфоритом, его введение в сырьевую смесь позволяет повысить общую степень разложения фосфатного сырья до 98,5—

99,0%. Состав образующейся фосфорной кислоты, приведенный в таблице, полностью соответствует требованиям ГОСТа. Оптимальная влажность исходной смеси составляет 20—35%, что соответствует соотношению шлама и фосфорита, равному  $(0,5 \div 1,25) : 1$ .

Микроскопические исследования образцов фосфогипса показали, что в присутствии шлама (опыты 2—5) размеры образующихся конгломератов кристаллов увеличиваются. Это объясняется тем, что фторфосфатный шлак представляет легкоразлагаемую составляющую часть исходной смеси и образующиеся при его разложении кристаллы полугидрата сульфата кальция при последующем разложении фосфорита и перекристаллизации осадка являются зародышами для образования более крупных кристаллов дигидрата сульфата кальция. Кроме того, совместное присутствие алюминия и фтора способствует формированию крупных, хорошо фильтрующихся конгломератов кристаллов сульфата кальция вследствие образования фторалюминатных комплексов типа  $(AlF_x)^{3-x}$ , где  $x=0 \div 6$ , в процессе кислотного разложения [5]. Причем наиболее вероятно существование комплекса  $AlF_2^+$  [6]. При добавлении к фосфатному сырью фторфосфатного шлама создаются наиболее благоприятные условия образования таких комплексов на первоначальной стадии за счет большей концентрации соединений фтора и алюминия в смеси.

Образование более крупных кристаллов обеспечивает увеличение производительности фильтрации с 1,5 до 5,5 т/(м<sup>2</sup>·ч).

При возрастании степени удаления фтора в газовую фазу снижается вязкость раствора фосфорной кислоты, что также благоприятно влияет на процесс фильтрации.

Таким образом, использование фторфосфатного шлама на стадии кислотного разложения фосфорита в процессе получения экстракционной фосфорной кислоты позволяет увеличить степень выделения фтора в газовую фазу до 55—85% и достичь общей степени разложения фосфатного сырья, равной 98,5—99,0%. Присутствие шлама станции нейтрализации способствует процессу образования крупнокристаллического осадка и приводит к увеличению производительности фильтрации фосфогипса.

Проведенные исследования дают возможность предложить новый способ утилизации фторфосфатных шла-

мов путем их совместного разложения с исходным фосфатным сырьем и последующей переработкой пульпы на экстракционную фосфорную кислоту.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Наркевич И. П., Печковский В. В., Плышевский С. В. и др. Использование шламов станции нейтрализации сточных вод для производства сложно-смешанных удобрений // Хим. пром-сть. — 1984. — № 1. — С. 32.
2. Методы анализа фосфатного сырья, фосфатных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. — М., 1975. — 132 с.
3. Вассерман И. М. Химическое осаждение из раствора. — Л., 1980. — 208 с.
4. Переработка фосфоритов Каратау / Под ред. М. Е. Позина. — Л., 1975. — 180 с.
5. Зинюк Р. Ю., Копылев Б. А., Позин М. Е. О взаимодействии фтора в системах, образующихся при переработке фосфатов в удобрения // Хим. пром-сть. — 1967. — № 1. — С. 37.
6. Коновалова С. Л. Исследование превращений фтористых соединений в фосфорнокислых растворах: Автореф. ... канд. хим. наук. — Л., 1970. — 22 с.

УДК 541.13:669.245'27

С. А. Юрчик, В. И. Сонин, И. М. Жарский

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА НИКЕЛЬ—ВОЛЬФРАМ

Использование для гальванических покрытий сплавов вольфрама с металлами группы железа позволяет в широких пределах изменять такие свойства покрытий, как жаропрочность, износостойкость, устойчивость к электронной бомбардировке и т. д. [1].

Для осаждения сплава никель—вольфрам применяются обычно электролиты, содержащие сульфат никеля, вольфрамат натрия, комплексообразователь (сегнетова соль, цитрат натрия, борная кислота, винная кислота и др.) и добавки (аммиак, хлорид аммония, сульфат аммония и др.), которые значительно повышают выход сплава по току (ВТ) [1—6]. В качестве анодов обычно используют вольфрам, поскольку никель при плотности тока выше  $30 \text{ А/м}^2$  пассивируется [2].

Наиболее полно процесс осаждения сплава никель—вольфрам из виннокислого электролита исследован авторами работы [6]. Методом планирования эксперимента при температуре  $T=348 \text{ К}$ , катодной плотности тока  $i_k$ ,