

фосфоритов марки К-9 и К-10 не зависимо от температуры более 96 %, а для К-20 при 90 °С только 93%, что соответствует степени разложения традиционного фосфатного сырья. Возрастание степени разложения составляет в среднем абсолютных 14-15 %.

При продолжительности разложения 4 часа основной фазой сульфата кальция является не зависимо от вида фосфатного сырья гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Что подтверждает ранее высказанные предположения о влиянии фазового состава фосфатного сырья на скорость фазового превращения полугидрата сульфата кальция в гипс. Также необходимо отметить, что с увеличением продолжительности разложения увеличивается размер кристаллов сульфата кальция.

На основании данных химического, микроскопического и рентгенофазового анализов осадков, можно сделать следующие выводы: из рассмотренных источников сырья предпочтительными к переработке являются фосфориты марок К-9 и К-10; температурный режим разложения должен приближаться к 84 °С, т.к. в интервале температур 88-92 °С наблюдается снижение коэффициента разложения; продолжительность процесса разложения должна быть не менее 4 часов, за это время значительно возрастает коэффициент разложения, и практически заканчивается перекристаллизация полугидрата сульфата кальция в гипс.

Результаты исследований позволили установить оптимальные условия кислотного разложения рассматриваемых источников сырья в не загустевающих суспензиях и обосновали возможность их применения в условиях поточной технологии получения экстракционной фосфорной кислоты при обеспечении достаточно высокой степени разложения.

УДК 54.058

**Мохорт М.С., Дормешкин О.Б., Гаврилюк А.Н., Бышик А.А.**  
(Белорусский государственный технологический университет)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОБЕСФТОРИВАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

Фосфор и его соединения играют важную роль в жизнедеятельности всех живых организмов наряду с углеродом, кислородом, азотом, водой. 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.

Ввиду различия в химическом и минералогическом составе альтернативных видов фосфатных руд, перерабатываемых, либо планируемых к переработке на профильном предприятии Республики Беларусь, ОАО «Гомельский химический завод», их существенные различия определяют необходимость проведения самостоятельных исследований с учетом особенностей состава конкретных видов фосфатного сырья.

Объектом исследования явились технологии получения очищенной экстракционной фосфорной кислоты применяемой в качестве сырья для производства кормовых фосфатов, пищевых добавок, особо чистых минеральных удобрений.

Целью данной работы является исследование физико-химических закономерностей и определение оптимальных технологических параметров обесфторивания фосфорных кислот обеспечивающих получение очищенной фосфорной кислоты пригодной для производства кормовых фосфатов.

Согласно нормативной документации, при производстве кормовых фосфатов содержание в них фторид иона не должно превышать 0,2 масс. %.

Фосфорная кислота, получаемая сернокислотной экстракцией природных фосфатов, содержит суммарно от 5 до 15 мас. % примесей.

Основными из них являются:

- катионы:  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{NH}^{+4}$  и др.;
- анионы:  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{HSO}_4^{-}$ ,  $\text{F}^{-}$ ,  $\text{SiF}_6^{-2}$ ,  $\text{AsO}_4^{-2}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$  и др.

Основные методы очистки фосфорных кислот являются – 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  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а применение органических растворителей – из-за отсутствия производства необходимых реагентов в стране и необходимости их импорта при их достаточно высокой стоимости.

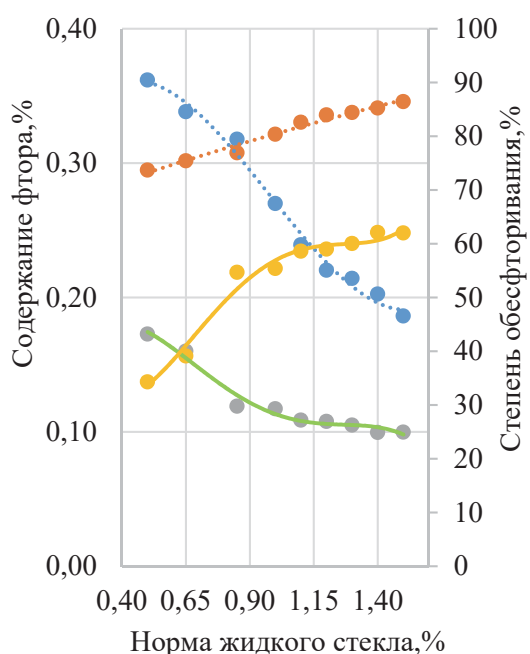
На основании вышесказанного при проведении исследований изучалась очистка фосфорной кислоты методом осаждения фтористых соединений с определением норм расхода осадительных компонентов, очистка фосфорной кислоты методом отдувки, а также в присутствии адсорбентов с определением и отработкой оптимальных технологических параметров процессов очистки.

Метод осаждения основан на связывании фтора в виде труднорастворимых кремнефторидов щелочных металлов с последующим отделением осадка с помощью фильтрации.

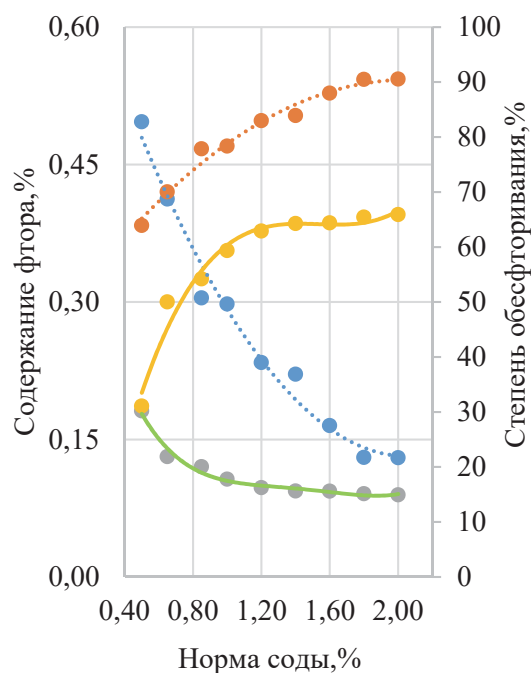
В качестве осадительного реагента использовалась осадительная суспензия, приготовленная путем смешивания жидкого стекла, разбавленного водой до соотношения 1 : 3, взятого в пересчете на SiO<sub>2</sub> в количестве 50–150% в пересчете на фтор, соды взятой в количестве 50–200% в пересчете на фтор, очищаемой кислоты 20 % от очищаемой массы.

Предварительная подготовка осадительной смеси позволяет получить более крупные кристаллы гексафторсиликата натрия, увеличить скорость и полноту выделения соединений фтора в осадок.

При осуществлении очистки ЭФК методом осаждения основными параметрами, влияющими на качество получаемой кислоты, является соотношение жидкого стекла и соотношение соды к начальному содержанию фтора. На рисунках 1 и 2 изображены зависимости остаточного содержания фторид-ионов и степени обесфторивания от нормы жидкого стекла и соды соответственно.



**Рисунок 1 – Зависимость остаточного содержания фторид-ионов от нормы жидкого стекла и соды**



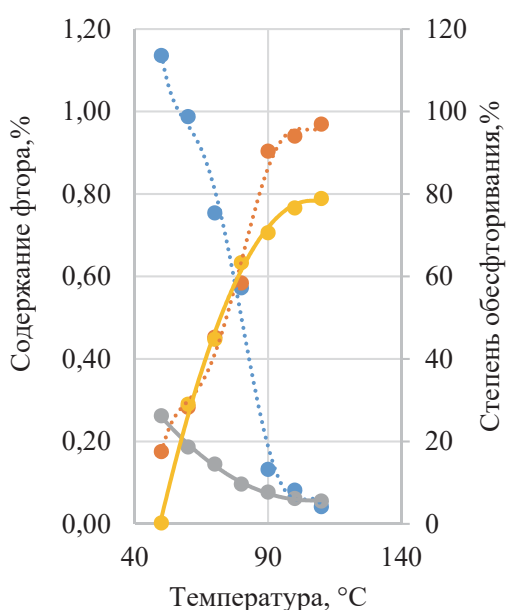
**Рисунок 2 – Зависимость степени обесфторивания от нормы жидкого стекла и соды**

Из многочисленных вариантов отдувки фтористых соединений из ЭФК и УЭФК наиболее приемлемым представляется процесс отдувки фтора воздухом, а также комбинированием отдувки с применением адсорбентов.

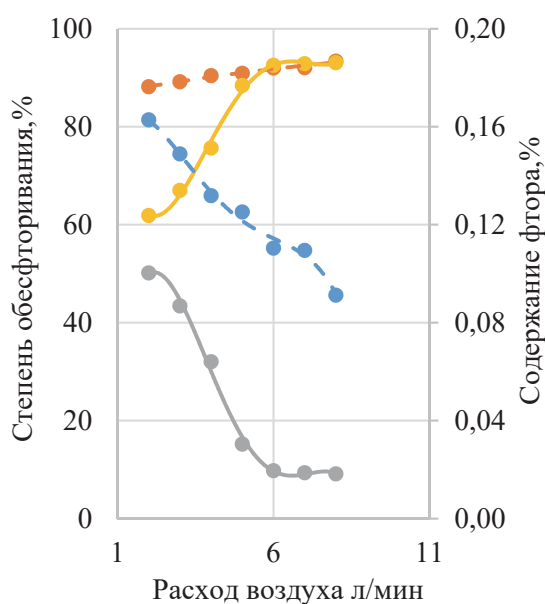
При осуществлении очистки кислот методом отдувки основными параметрами, влияющими на качество получаемой кислоты, является температура процесса и расход подаваемого воздуха.

Так как отдувка – это процесс, основанный на уносе растворенных фторидов в ЭФК, а с повышением температуры растворимость газов уменьшается, можно сделать вывод, что процесс отдувки фторидов из ЭФК нужно проводить при нагреве кислоты. Так как изменения содержания фторид-ионов в ЭФК при 90°C и при 100°C не значительны, оптимальная температура продувки составляет 90°C.

Исследование влияния расхода воздуха на процесс отдувки проводилось при оптимальной температуре 90°C. Расход воздуха изменялся от 2 до 8 л/мин. На рисунках 3 и 4 изображены зависимости остаточного содержания фторид-ионов и степени обесфторивания от температуры процесса и расхода воздуха.



**Рисунок 3 – Зависимость остаточного содержания фторид-ионов и степени обесфторивания от температуры процесса**



**Рисунок 4 – Зависимость остаточного содержания фторид-ионов и степени обесфторивания от расхода воздуха**

После определения оптимальных параметров процесса, была проведена серия экспериментов с использованием в процессе отдувки воздухом адсорбентов, для определения возможности достижения наиболее глубокой степени очистки.

Исследование влияния адсорбентов на процесс очистки фосфорных кислот от фтора проводилось с использованием углей различных марок, а также микропористого силикогеля, полученные данные представлены в таблице 1.

Действие диоксида кремния объясняется тем, что при температуре 90 °С происходит взаимодействие со сложными комплексными соединениями фтора с алюминием, железом и магнием.

Таблица 1 – Показатели содержания фторид-иона при использовании адсорбентов

№	Содержание фтора в исходной ЭФК (1) и УЭФК (2), масс. %	Адсорбент	Оптимальные параметры процесса, %		Содержание фтора в очищенной ЭФК, %	Степень выделения F
			T, °C	Расход воздуха, л/мин		
1.1	1,378	Уголь УБФ	90	8	0,192	86,039
1.2	1,378	Уголь АР-3	90	8	0,025	98,188
1.3	1,378	SiO <sub>2</sub>	90	8	0,021	98,457
2.1	0,263	Уголь УБФ	90	8	0,084	68,232
2.2	0,263	Уголь АР-3	90	8	0,070	73,397
2.3	0,263	SiO <sub>2</sub>	90	8	0,049	81,502

В результате протекания реакций образуется тетрафторид кремния, который с газовой фазой удаляется из кислоты.

При комбинации методов очистки можно получить кислоту достаточно глубокой степени очистки. Это можно объяснить тем, что после осаждения, оставшейся активный SiO<sub>2</sub> способствует переходу HF в SiF<sub>4</sub>, а как известно, SiF<sub>4</sub> более летуч чем HF, поэтому целесообразно использовать последовательность методов осаждение и отдувка.

Результаты исследований позволили определить оптимальный технологический режим процесса очистки фосфорных кислот методом химического осаждения, а также методом отдувки.

Оптимальная норма жидкого стекла для ЭФК составляет 150 %, соды – 180 %, содержание фтора в ОЭФК 0,13%. Для УЭФК норма жидкого стекла составляет 140 %, соды – 120%, содержание фтора в ОУФК 0,09%.

Способ очистки фосфорных кислот отдувкой их воздухом позволяет достичь наибольшей степени обесфторивания, по сравнению с методом осаждения.

Оптимальная температура процесса обесфторивания составляет 90 °С, расход воздуха 8 л/мин, при данных параметрах содержание фтора в очищенной ЭФК составляет 0,02%, а для УЭФК 0,012%.

Использование как индивидуальных способов очистки кислот - осаждение и отдувка, так и комбинации отдувки с адсорбентами обеспечивают требуемую для последующего получения кормовых фосфатов степени очистки от фтор-иона.