

Использование БУ, окисленных минеральными кислотами, приводит к перерасходу гидроксида калия на нейтрализацию остаточных кислот, при этом если проводить предварительное разделение и отмывку окисленного БУ, то с жидкой фазой будут уноситься фульвокислоты. Исходя из этого наиболее оптимальным будет применение 2 % раствора пероксида водорода.

Полученные результаты показывают, что для бурых углей с высоким содержанием нерастворимых гуминовых веществ (более 50 %) на стадии окисления БУ значительная часть содержащихся в исходном угле гуминовых кислот окисляется до фульвокислот. Применение предварительного окисления возможно проводить для увеличения содержания фульвокислот в конечном продукте, однако это приводит к снижению выхода гуминовых веществ при экстракции. Исходя из этого, наиболее целесообразно проведение процесса окисления БУ после предварительной экстракции основного количества гуминовых кислот.

УДК 54.058

**Мохорт М.С., Дормешкин О.Б.,
Гаврилюк А.Н., Бышик А.А.**

(Белорусский государственный технологический университет)

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЕ

Одним из наиболее крупнотоннажных и востребованных на мировом рынке видов химической продукции является ортофосфорная кислота. Мировые мощности по производству которой в 2024 г. составили 67,36 млн т (в пересчете на P_2O_5), а к 2029 г., согласно прогнозам, достигнут 82,87 млн т P_2O_5 [1]. Действующие в СНГ и зарубежных странах технические требования к кормовым и техническим фосфатам, пищевым солям предъявляют жесткие ограничения по содержанию фторидов, сульфатов, полуторных оксидов и ряду других примесей. Наиболее подходящим видом сырья для получения указанных фосфорсодержащих солей является термическая ортофосфорная кислота, однако объемы ее производства крайне ограничены. Так, среди стран СНГ мощности по получению термической кислоты сохранились только в Казахстане. Основная часть кормовых, технических и пищевых фосфатов сегодня производится на основе очищенной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК).

Вопросам очистки экстракционной фосфорной кислоты посвящен ряд работ, описывающих методы, принципиальные особенности и аппаратное оформление процессов, позволяющих получать ортофосфорную кислоту технической и пищевой квалификации.

В опубликованном авторами исследовании [2], касающемся комплексной очистки фосфорной кислоты, показано, что ключевым фактором в достижении высоких степеней очистки является разрушение содержащихся в кислоте комплексных соединений, характеризующихся высокой химической стабильностью. Литературные данные о содержании в экстракционной фосфорной кислоте комплексных соединений, их качественном составе и механизмах образования практически отсутствуют, что обуславливает необходимость их систематизации, поиске методов анализа и идентификации.

Экстракционная фосфорная кислота, являясь микрогетерогенной системой, характеризуется поливариантностью качественного и количественного состава, связанной как с исходным сырьем, так и с непрерывно протекающими физико-химическими процессами, на стадии ее хранения и переработки. Изменение ион-молекулярного состава водных растворов фосфорной кислоты приводит к трансформации структуры комплексных соединений, образующихся на всех стадиях ее производства, основное количество которых образуется при концентрировании кислоты и разложения фосфатного сырья.

Опираясь на данные об ионно-молекулярном составе раствора ортофосфорной кислоты при различных ее концентрациях, в общем случае он представлен: H^+ , H_2PO_4^- , $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^-$, H_3PO_4 , $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$, а также о содержании примесей, количество которых варьируется от 5 до 15 мас. %, установление точных механизмов образования комплексных соединений представляется трудноосуществимым ввиду отсутствия практических методов определения качественного состава комплексных соединений в столь сложных системах.

Анализ литературных данных показывает, что в качестве комплекссообразователей в растворах экстракционных фосфорных кислот могут выступать ионы алюминия и железа, а также в меньшей степени, ввиду их низкого содержания, ионы кобальта, никеля, марганца, хрома и других поливалентных металлов. В качестве лигандов преимущественно выступают фторид и серосодержащие анионы.

Фосфорная кислота, получаемая сернокислотной экстракцией природных фосфатов, содержит примеси, имеющие следующий качественный состав:

- катионы: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , NH_4^+ и др.;
- анионы: SO_4^{2-} , HSO_4^- , F^- , SiF_6^{2-} , HF_2^- , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , AsO_4^{3-} и др.

Из приведённых примесей наиболее опасными являются соединения фтора, ввиду токсического действия на живые организмы и расширения термодинамических границ загрязнения фосфорной кислоты катионами металлов из-за образования прочных фторсодержащих комплексов. Фтор содержится в экстракционной фосфорной кислоте преимущественно в виде кремнефтористоводородной кислоты и ее соединений: $\text{Fe}_2(\text{SiF}_6)_3$, FeSiF_6 , $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$, Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 и др., а также фторидов – HF , SiF_4 , NaF , CaF_2 , AlF_3 и др., фторфосфорных кислот – $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, $\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}_2$, комплексных фторидов Fe и Al – FeF_{3-x}^{x+} , AlF_{3-x}^{x+} , и солей $\text{Me}_n(\text{H}_2\text{PO}_4)_x\text{F}_y(\text{PO}_3\text{F})_z(\text{H}_2\text{O})_k$, где Me – Ca, Fe, Al, характеризующихся высокой химической стабильностью.

Серосодержащие соединения присутствуют в виде: сульфат- и гидросульфат ионов, соединений типа – MeSO_4 , $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Me}(\text{HSO}_4)_3$, $\text{MeF}_n(\text{HSO}_4)_m$, где Me – Ca, Mg, Fe, Al, Ni, Ti, Mn, Zn и другие.

В процессе концентрирования фосфорной кислоты происходит ее частичное дефторирование за счет десорбции легколетучих HF и SiF_4 , образующихся при частичном разрушении гексафторкремниевой кислоты и соединений комплексного типа – $\text{MeF}(\text{HSO}_4)_2$, MeF_2HSO_4 , $(\text{Me})_2(\text{SiF}_6)_3$, $\text{MeF}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ и других, где Me – Al, Fe (III).

Одним из возможных вариантов определения количества комплексных соединений в растворах экстракционных фосфорных кислот является метод основанный на определении содержания иона, присутствующего в растворе как в виде комплексных соединений, так и в ион-молекулярных формах, обусловленных растворимостью веществ.

Определение количества ионов, присутствующих в растворе ЭФК в виде комплексных соединений, основано на расчете разницы общего содержания примесного иона и содержания ион-молекулярных форм примесей, обусловленных взаимной растворимостью в рассматриваемой системе.

Работа выполнялась в рамках ГБ 24-107 «Разработка метода получения ортофосфорной кислоты технической квалификации на основе комплексной очистки экстракционной фосфорной кислоты», номер государственной регистрации: 20240816.

ЛИТЕРАТУРА

1. Production capacity of phosphoric acid worldwide from 2016 to 2021, with a forecast until 2029. URL: <https://www.statista.com/statistics/1289304/global-phosphoric-acid-production>.
2. Мохорт М.С., Бышик А.А., Дормешкин О.Б., Гаврилюк А.Н. Особенности очистки экстракционной фосфорной кислоты от

фторсодержащих соединений комбинированным методом // Сборник статей республиканской научно-практической конференции “Перспективы развития инновационных технологий производства неорганических веществ и материалов в условиях глобализации”: Ташкент, 9 –10 ноября 2023 г. [Электронный ресурс] – Ташкент :ТХТИ, 2023. – 466 с. – 389.

УДК 66.012

**Дормешкин О.Б., Гаврилюк А.Н.,
Мохорт М.С., Бышик А.А.**

(Белорусский государственный технологический университет)

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И КАЛОРИЙНОСТИ
ПРИРОДНОГО ГАЗА НА ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИЕ
ПОКАЗАТЕЛИ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКОГО
АММИАКА**

Основным видом сырья для получения синтетического аммиака как известно является природный газ, поставщиками которого на ОАО «ГродноАзот» являются российские газодобывающие компании. Согласно сложившейся практике, технико-экономические показатели цехов по производству аммиака рассчитываются исходя из усредненных качественно-количественных показателей состава поступающего природного газа. Однако, как показывает практика, состав природного газа колеблется как для различных месторождений, так и в границах одного месторождения, что неизбежно оказывает влияние на конечные показатели работы аммиачных производств. В связи с этим, авторами по заказу ОАО «ГродноАзот» выполнен комплекс исследований, целью которых явилось изучение влияния калорийности природного газа на величину расхода природного газа на тонну аммиака, в том числе влияние калорийности природного газа на величину расхода природного газа, отдельно потребляемого на технологию и отдельно потребляемого на сжигание в качестве топлива, что в свою очередь позволит заранее спрогнозировать влияние изменения состава и расхода природного газа на технологический процесс и его технико-экономические показатели.

В настоящее время на предприятии эксплуатируются два цеха по производству аммиака: «Аммиак-3» и «Аммиак-4». Метод производства