

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ (19) BY (11) 24705



(13) C1

(45) 2025.10.05

(51) МПК

C 01B 25/234 (2006.01)

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(54)

СПОСОБ ОЧИСТКИ УПАРЕННОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

(21) Номер заявки: а 20240051

(22) 2024.03.14

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный тех-
нологический университет" (BY)

(72) Авторы: Дормешкин Олег Борисо-
вич; Гаврилюк Андрей Николаевич;
Мохорт Марк Сергеевич; Бышик
Александр Александрович (BY)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государствен-
ный технологический университет"
(BY)

(56) BY 4692 C1, 2002.
RU 2408530 C1, 2011.
RU 2109681 C1, 1998.
FR 2549460 B1, 1985.
RU 2467949 C1, 2012.
RU 2323875 C1, 2008.
RU 2452685 C1, 2012.

(57)

Способ очистки упаренной экстракционной фосфорной кислоты, включающий обра-
ботку кислоты осадительными реагентами и отделение осадка отстаиванием в присут-
ствии флокулянта, отличающийся тем, что обработку осадительными реагентами
проводят в две стадии: на первой стадии в очищаемую экстракционную фосфорную кис-
лоту вводят гидроксид кальция в количестве 200 % от стехиометрии в пересчете на SO_4^{2-} ,
перемешивают в течение 60-80 минут при температуре 90 °C, отделяют осадок и очища-
емую кислоту подают на вторую стадию, где вводят соду в количестве 120-140 % или кар-
бонат калия в количестве 100-105 % от стехиометрии в пересчете на фтор и натриевое
жидкое стекло в количестве 120-140 % от стехиометрии в пересчете на фтор, перемеши-
вают при температуре 80 °C в течение 60-80 минут, отделяют осадок и очищаемую кисло-
ту подают на стадию десорбции, где проводят отдувку фтора горячим воздухом при
температуре 100-110 °C в течение 40-60 минут.

Изобретение относится к получению очищенной экстракционной фосфорной кислоты,
используемой в производстве кормовых и технических фосфатов, водорастворимых ком-
плексных удобрений для тепличного хозяйства.

Для удаления примесей и получения очищенной экстракционной фосфорной кислоты
предлагаются различные физико-химические и химические методы. Так, весьма эффективными являются сорбционные методы. В ряде работ рассматривают возможность из-
влечения примесей металлов - ионов кальция, магния, железа, алюминия, а также
анионных примесей (ионов фторида, кремнефторида, сульфата) с помощью ионообмен-
ных смол, силикагеля, двуокиси кремния и активированных углей типа БАУ. К сорбцион-
ным методам очистки ЭФК можно также отнести использование молекулярных и ионных
сит, а также электро- и диффузационного диализа с применением ионообменных мембранных

BY 24705 C1 2025.10.05

Однако сорбционные методы не решают самостоятельно вопросы получения экстракционной фосфорной кислоты с высокой степенью очистки и рекомендуются в качестве заключительной стадии комбинированных методов очистки. Кроме того, использование дорогостоящих сорбентов и образование значительных объемов регенерационных стоков существенно удорожают и усложняют процесс очистки.

Другой группой физико-химических методов, применяемых для очистки экстракционной фосфорной кислоты, являются методы экстракционной очистки. Экстракционные методы очистки основаны на различной растворимости компонентов ЭФК в органических растворителях. Процессы очистки ЭФК методом жидкой экстракции проводятся по двум направлениям. По первому способу фосфорная кислота переходит в органическую фазу, а примеси остаются в водной фазе. Достоинствами этого метода являются низкая стоимость и доступность экстрагентов, недостатком - большой расход растворителя. По второму способу из ЭФК извлекают фтор и другие примеси. Исследованы более 40 растворителей, среди которых алифатические и циклические спирты, простые и сложные эфиры, амины, кетоны, альдегиды, углеводороды. Несмотря на достижение высокой степени обесфторивания и очистки от примесей экстракционной фосфорной кислоты, общим недостатком данной группы методов является использование дорогостоящих органических растворителей, производство которых, в частности, в Республике Беларусь отсутствует, а также сложность и многостадийность процесса очистки.

В связи с этим наибольшее практическое использование для очистки неупаренной и упаренной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК и УЭФК) получили химические методы, основанные на выделении нежелательных примесей в твердую фазу в виде труднорастворимых соединений (в частности, кремнефторидов).

Так, авторами [1] предложен способ обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты, включающий введение в нее алюминийсодержащей добавки, в качестве которой используют нефелиновый концентрат в количестве 110-150 % от стехиометрии с последующим перемешиванием при температуре 30-80 °C в течение 30-60 мин и отделением осадка от полученной суспензии. При разложении щелочного алюмосиликата нефелина исходным раствором фосфорной кислоты выделяющиеся подвижные ионы натрия и калия связывают фтор с образованием достаточно легко осаждаемых кремнефторидов. Несмотря на простоту и низкую стоимость применяемых реагентов, данный способ не обеспечивает достижения требуемой для получения кормовых и технических фосфатов степени обесфторивания. Так, при очистке неупаренной дигидратной ЭФК остаточное содержание фтора в ней составляет 0,44-0,50 мас. %, а для полугидратной ЭФК - 0,3-0,35 мас. %.

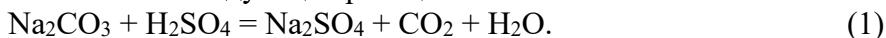
Известен способ получения очищенной, обессульфаченной, обесфторенной и осветленной упаренной экстракционной фосфорной кислоты (ОУЭФК), согласно которому фосфорнокислая суспензия, образующаяся в реакторе разложения в результате обработки фосфатной руды серной кислотой, подвергается десульфации путем введения заданного количества фосфатной руды, затем ее направляют на стадию фильтрации, куда дополнительно вводят флокулирующий агент, далее полученная ЭФК направляется на упарку в концентратор, где в процессе концентрирования ЭФК происходит частичное обесфторивание кислоты, в концентратор одновременно вводят некоторое количество флокулирующего агента, далее УЭФК обрабатывают раствором жидкого стекла и направляют в отстойник, где происходит процесс осветления (отстаивания примесей) [2].

Обесфторенная кислота содержит не более 0,2 % фтора и не более 0,2 % взвешенных частиц (степень обесфторивания, рассчитанная по данным авторов патента [2], не превышает 75 %). Как показывает опыт работы аналогичных производств по получению ЭФК, при оптимальном ведении процесса кислотного разложения образуются достаточно крупные кристаллы фосфогипса (сульфата кальция гидратированного), поэтому введение на стадии разложения флокулянта нецелесообразно. Введение флокулянта в концентратор

также нельзя считать целесообразным, поскольку процесс упарки осуществляется при высоких температурах, при которых возможно разрушение флокулянта, что подтверждается низкой скоростью отстаивания после стадии упарки. Использование для проведения стадии десульфации фосфатной руды неэффективно, поскольку фосфатная руда является трудноразлагаемым видом сырья и в условиях незначительного остаточного содержания свободной серной кислоты в фосфорнокислой суспензии скорость реакции будет низкая.

Наиболее близким по технической сущности является способ очистки упаренной экстракционной фосфорной кислоты путем связывания фтора в виде нерастворимых кремнефторидов щелочных металлов с помощью осадительного реагента, приготовленного путем смешивания жидкого стекла, разбавленного водой до соотношения 1:(2-3), взятого в пересчете на SiO_2 в количестве 25,3-27,9 % от стехиометрии в пересчете на фтор, соды, взятой в количестве 130-160 % от стехиометрии в пересчете на фтор, и очищаемой экстракционной фосфорной кислоты, взятой в количестве 10-20 % от общей массы очищаемой кислоты [3]. Для очистки от соединений фтора остальное количество упаренной экстракционной фосфорной кислоты (80-90 % от общей массы) обрабатывают приготовленным осадительным реагентом при температуре 40-80 °C. Образовавшийся осадок кремнефторида натрия и взвешенные вещества выделяют из фосфорной кислоты методом отстаивания. Для очистки УЭФК от сульфат-ионов в состав осадительной смеси дополнительно вводят кальцийсодержащий реагент, в качестве которого используют известь [3]. При смешении фосфорной кислоты с разбавленным жидким стеклом образуются дигидрофосфат натрия и активная кремнекислота, которая, по данным авторов, облегчает образование кремнефторида натрия и повышает общую степень удаления фтора в осадок. Предварительная подготовка осадительной смеси, по мнению авторов, позволяет получить более крупные кристаллы гексафторсиликата натрия, увеличить скорость и полноту выделения соединений фтора в осадок. Полученную осадительную смесь далее смешивают с основным количеством УЭФК. При этом в основном объеме УЭФК происходит образование гексафторкремниевой кислоты и ее взаимодействие с содой и дигидрофосфатом натрия с образованием гексафторсиликата натрия, выделяющегося в твердую фазу в виде кристаллов. При необходимости очистки УЭФК от сульфат-ионов при обработке УЭФК осадительной суспензией авторами предлагается дополнительное введение в состав осадительной суспензии извести, которая вступает во взаимодействие со свободной H_2SO_4 с образованием кристаллов сульфата кальция, выпадающих в осадок.

Основные недостатки данного способа следующие. На стадии приготовления осадительной смеси помимо указанных авторами реакций взаимодействия соды с фосфорной и гексафторкремниевой кислотой (реакции 3,5) будет происходить ее взаимодействие со свободной серной кислотой по следующей реакции:



Протекание данной реакции подтверждается значением величины энергии Гиппса ($\Delta G_{298}^0 = 42,32 \cdot 10^{-2}$ кДж). Образующийся сульфат натрия является водорастворимым соединением. Согласно справочным данным его растворимость при 25 °C составляет 27,9 г/100 моль H_2O , а при заявленной авторами температуре приготовления осадительной смеси 80 °C - 43,3 г/100 моль H_2O . Для сравнения растворимость сульфата кальция при этих же условиях составляет 0,206 и 0,167 г/100 моль H_2O соответственно. Таким образом, часть содержащихся в УЭФК сульфат-ионов будет также взаимодействовать с содой с образованием хорошо растворимых соединений. Тем самым эффект удаления сульфат-ионов не достигается.

Другим недостатком является то, что содержащаяся в составе осадительной смеси известь наряду с содой будет взаимодействовать с фосфорной кислотой с образованием фосфатов кальция, обладающих более низкой растворимостью по сравнению с фосфатами натрия, что приведет к дополнительным потерям фосфора в составе выделяемого на стадии отстаивания осадка.

ВУ 24705 С1 2025.10.05

Согласно приведенным в прототипе данным обесфторенная и осветленная ОУЭФК содержит 0,10-0,17 % фтора. ОУЭФК пригодна для производства кормовых фосфатов. Однако, как видно из данных табл. 1, 2, действующие в настоящее время требования по качеству кормовых и технических фосфатов предъявляют значительно более высокие требования по остаточному содержанию фтора. Таким образом, осуществление процесса очистки УЭФК согласно предложенному авторами способу не обеспечивает требуемой степени очистки от примесей фтора, что является существенным недостатком этого способа.

Таблица 1

**Регламентируемое содержание фтора в отдельных видах кормовых фосфатов
(мас. дол. %)**

Моноаммонийфосфат ТУ 2148-001-48590531-02		Диаммоний-фосфат ГОСТ 8515-75	Мононатрий-фосфат	Динатрий-фосфат	Тринатрий-фосфат ГОСТ 201-76	Монокалий-фосфат ТУ 10.91.10-101-32496445-2020	Дикалий-фосфат
марка А	марка Б		ТУ 2182-002-0685486-2009				
0,05	0,05	0,05	0,05	0,025	0,05	0,05	0,05

Таблица 2
Содержание фтора в технических фосфатах различных производителей

Качественные характеристики	ООО "Алмаз Удобрения"			По ГОСТ 8515-75	
	моноаммонийфосфат очищенный ТУ 2148-001-48590531-02			диаммонийфосфат	
	Т-МАР Премиум	Т-МАР	Tex-МАР	марка Б	марка В
Массовая доля фосфора в пересчете на P_2O_5 , %	61 ± 1	61 ± 1	60 ± 1	не менее 52	не менее 50
Массовая доля фтора, %, не более	0,005	0,02	0,08	0,1	-

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является снижение остаточного содержания фтора и сульфат-ионов в упаренной экстракционной фосфорной кислоте, т. е. повышение степени обесфторивания и обессульфачивания УЭФК.

Способ очистки упаренной экстракционной фосфорной кислоты включает обработку осадительными реагентами, которую проводят в две стадии: на первой стадии в очищающую экстракционную фосфорную кислоту вводят гидроксид кальция в количестве 200 % от стехиометрии в пересчете на SO_4^{2-} , перемешивают в течение 60-80 мин при температуре 90 °C, отделяют осадок и очищаемую кислоту подают на вторую стадию, где вводят соду в количестве 120-140 % или карбонат калия в количестве 100-105 % от стехиометрии в пересчете на фтор и натриевое жидкое стекло в количестве 120-140 % от стехиометрии в пересчете на фтор, перемешивают при температуре 80 °C в течение 60-80 мин, отделяют осадок и очищаемую кислоту подают на стадию десорбции, где проводят отдувку фтора горячим воздухом при температуре 100-110 °C в течение 40-60 мин.

При введении гидроксида кальция в состав УЭФК на первой стадии протекает связывание свободной серной кислоты в виде труднорастворимого сульфата кальция и промежуточное удаление основного количества сульфат-ионов из очищаемой кислоты (реакция 2).

Поскольку сода вводится в составе осадительной смеси на последующей стадии, образование согласно реакции 1 растворимого сульфата натрия протекать не будет, что обеспечит достижение более высокой степени очистки УЭФК от сульфат-ионов:



Кроме того, проведение стадии предварительной очистки от серосодержащих соединений позволяет частично снизить содержание ряда других нежелательных примесей, в частности железа, алюминия, фтористых соединений, в очищаемой экстракционной фосфорной кислоте, что, в свою очередь, способствует снижению расхода более дорогих реагентов осадительной смеси на стадии осаждения кремнефторидов щелочных металлов.

Исключение из состава осадительной смеси извести обеспечит более эффективное использование соды или карбоната калия на образование кремнефторидов.

Растворимость кремнефторида натрия, согласно справочным данным, составляет 0,78 г/100 моль H_2O при 25 °C и 1,95 г/100 моль H_2O при 80 °C. Таким образом, максимально достижимая степень обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты ограничивается растворимостью кремнефторидов натрия. Для достижения более высокой степени обесфторивания предлагается введение дополнительной стадии отдувки фтора из очищаемой экстракционной фосфорной кислоты горячим воздухом. Оптимальная продолжительность стадии отдувки, по результатам дополнительных исследований, составила 40-60 мин. Поскольку процессы десорбции в системе "жидкость - газ" протекают при повышенных температурах, опытным путем установлен оптимальный температурный интервал подаваемого на стадию отдувки воздуха - 100-110 °C. При температурах ниже указанного интервала степень отдувки фтора из кислоты резко снижается. При повышении температуры выше 110 °C увеличение степени обесфторивания незначительно.

В случае введения в состав осадительной смеси на второй стадии карбоната калия вместо соды, как установлено в ходе экспериментов, достигается более высокая степень обесфторивания. Достижение данного эффекта обусловлено значительно более низкой растворимостью образующегося кремнефторида калия по сравнению с кремнефторидом натрия. Так, согласно справочным данным растворимость кремнефторида калия при 25 °C составляет 0,084 г/100 моль H_2O , а кремнефторида натрия - 0,78 г/100 моль H_2O при 80 °C.

Сущность предлагаемого изобретения поясняется следующими примерами.

Пример 1.

В обогреваемый емкостной реактор подают 1000 г УЭФК, содержащей, %: 49,5 P_2O_5 , 2,5 SO_4^{2-} и 1,5 F^- . Далее в реактор вводят гидроксид кальция в количестве 38,5 г из расчета 200 % от стехиометрии в пересчете на SO_4^{2-} . После перемешивания в течение 80 мин при температуре 90 °C, образующуюся суспензию подают на стадию фильтрации. Отделяемый осадок в количестве 44,6 г направляют на переработку в производство комплексных удобрений, а УЭФК, содержащую 49,8 % P_2O_5 , 0,7 % SO_4^{2-} и 0,9 % F^- , в количестве 993,9 г подают на вторую стадию очистки в емкостной реактор, куда дозируют осадительные реагенты - жидкое натриевое стекло в количестве 17,5 г с силикатным модулем 2,6 и соду в количестве 11,6 г из расчета 140 % от стехиометрии в пересчете на F^- . После перемешивания в течение 80 мин при температуре 80 °C, образующуюся суспензию направляют на стадию отстаивания и фильтрации. При необходимости на стадии отстаивания дополнительно вводят флокулянт. Отделяемую на стадии фильтрации УЭФК с содержанием 49,4 % P_2O_5 , 0,69 % SO_4^{2-} и 0,1 % F^- в количестве 1000,7 г подают на стадию десорбции, где в течение 40 мин происходит отдувка фтора из УЭФК воздухом при температуре 100 °C. В результате в газовую фазу дополнительно переходит 1,2 г фтора в виде HF и SiF_4 .

Очищенная УЭФК после стадии десорбции содержит, %: 49,45 P_2O_5 , 0,69 SO_4^{2-} и 0,01 F^- - может быть использована для получения кормовых и технических фосфатов.

Пример 2.

В обогреваемый емкостной реактор подают 1000 г УЭФК, содержащей, %: 49,0 P₂O₅, 3,5 SO₄²⁻ и 1,0 F⁻. Далее в реактор вводят гидроксид кальция в количестве 47,0 г из расчета 200 % от стехиометрии в пересчете на SO₄²⁻. После перемешивания в течение 80 мин при температуре 90 °C, образующуюся суспензию подают на стадию фильтрации. Отделяемый осадок в количестве 110,6 г направляется на переработку в производство комплексных удобрений, а УЭФК, содержащую 52,3 % P₂O₅, 0,75 % SO₄²⁻ и 0,85 % F⁻, в количестве 936,4 г подают на вторую стадию очистки в емкостной реактор, куда дозируют осадительные реагенты - жидкое натриевое стекло в количестве 13,3 г с силикатным модулем 2,6 и соду в количестве 8,9 г из расчета 120 % от стехиометрии в пересчете на F⁻. После перемешивания в течение 80 мин при температуре 80 °C, образующуюся суспензию направляют на стадию отстаивания и фильтрации. При необходимости на стадии отстаивания дополнительно вводят флокулянт. Отделяемую на стадии фильтрации УЭФК с содержанием 52,17 % P₂O₅, 0,75 % SO₄²⁻ и 0,11 % F⁻ в количестве 938,7 г подают на стадию десорбции, где в течение 40 мин происходит отдувка фтора из УЭФК воздухом при температуре 100 °C. В результате в газовую fazу дополнительно переходит 1,3 г фтора в виде HF и SiF₄.

Очищенная УЭФК после стадии десорбции содержит, %: 52,24 P₂O₅, 0,75 SO₄²⁻ и 0,01 F⁻ - и может быть использована для получения кормовых и технических фосфатов.

Пример 3.

В обогреваемый емкостной реактор подают 1000 г УЭФК, содержащей, %: 49,5 P₂O₅, 2,5 SO₄²⁻ и 1,5 F⁻. Далее в реактор вводят гидроксид кальция в количестве 38,5 г из расчета 200 % от стехиометрии в пересчете на SO₄²⁻. После перемешивания в течение 80 мин при температуре 90 °C, образующуюся суспензию подают на стадию фильтрации. Отделяемый осадок в количестве 44,6 г направляется на переработку в производство комплексных удобрений, а УЭФК, содержащую 49,8 % P₂O₅, 0,7 % SO₄²⁻ и 0,9 % F⁻, в количестве 993,9 г подают на вторую стадию очистки в емкостной реактор, куда дозируют осадительные реагенты - жидкое натриевое стекло в количестве 17,2 г с силикатным модулем 2,6 и карбонат калия в количестве 11,4 г из расчета 105 % от стехиометрии в пересчете на F⁻. После перемешивания в течение 60 мин при температуре 80 °C, образующуюся суспензию направляют на стадию отстаивания и фильтрации. При необходимости на стадии отстаивания дополнительно вводят флокулянт. Отделяемую на стадии фильтрации УЭФК с содержанием 49,62 % P₂O₅, 0,69 % SO₄²⁻ и 0,07 % F⁻ в количестве 997,5 г подают на стадию десорбции, где в течение 60 мин происходит отдувка фтора из УЭФК воздухом при температуре 110 °C. В результате в газовую fazу дополнительно переходит 1,0 г фтора в виде HF и SiF₄.

Очищенная УЭФК после стадии десорбции содержит, %: 49,67 P₂O₅, 0,69 SO₄²⁻ и 0,005 F⁻ - и может быть использована для получения кормовых и технических фосфатов.

Пример 4.

В обогреваемый емкостной реактор подают 1000 г УЭФК, содержащей, %: 51,0 P₂O₅, 2,6 SO₄²⁻ и 0,65 F⁻. Далее в реактор вводят гидроксид кальция в количестве 40,1 г из расчета 200 % от стехиометрии в пересчете на SO₄²⁻. После перемешивания в течение 80 мин при температуре 90 °C, образующуюся суспензию подают на стадию фильтрации. Отделяемый осадок в количестве 35,1 г направляется на переработку в производство комплексных удобрений, а УЭФК, содержащую 50,75 % P₂O₅, 0,7 % SO₄²⁻ и 0,6 % F⁻, в количестве 1005 г подают на вторую стадию очистки в емкостной реактор, куда дозируют осадительные реагенты - жидкое натриевое стекло в количестве 11,5 г с силикатным модулем 2,6 и карбонат калия в количестве 7,7 г из расчета 105 % от стехиометрии в пересчете на F⁻. После перемешивания в течение 60 мин при температуре 80 °C, образующуюся суспензию направляют на стадию отстаивания и фильтрации. При необходимости на стадии отстаивания дополнительно вводят флокулянт. Отделяемую на стадии фильтрации УЭФК с со-

BY 24705 C1 2025.10.05

держанием 50,61 % P₂O₅, 0,69 % SO₄²⁻ и 0,06 % F⁻ в количестве 1007,7 г подают на стадию десорбции, где в течение 60 мин происходит отдувка фтора из УЭФК воздухом при температуре 110 °C. В результате в газовую фазу дополнительно переходит 0,9 г фтора в виде HF и SiF₄.

Очищенная УЭФК после стадии десорбции содержит, %: 50,66 P₂O₅, 0,69 SO₄²⁻ и 0,005 F⁻ - и может быть использована для получения кормовых и технических фосфатов.

Изобретение представляет интерес для предприятий по производству минеральных удобрений Республики Беларусь, поскольку позволяет организовать производство на базе очищенной экстракционной фосфорной кислоты новых импортозамещающих видов продукции - кормовых и технических фосфатов, водорастворимых бесхлорных комплексных удобрений.

Источники информации:

1. RU 2467949 C1, 2012.
2. FR 2549460 B1, 1985.
3. BY 4692 C1, 2002 (прототип).