

УДК 541.183:66.081.3:661.634.2:546.185

Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин, Д.Н. Смирнова, С.П. Кочетков¹, А.В. Попова

ОЧИСТКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ПОПУТНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА УГОЛЬНЫХ АДсорбЕНТАХ*

(Ивановский государственный химико-технологический университет,
¹Филиал Московского государственного машиностроительного университета)

Анализ методов получения очищенной фосфорной кислоты свидетельствует, что основная проблема связана разложением и удалением растворимых комплексных соединений фтора с металлами. Необходимое качество продукта достигается при использовании универсальных методов комплексной очистки экстракционной фосфорной кислоты с использованием угольных адсорбентов. Показано, что повышение эффективности предлагаемого метода производства очищенной фосфорной кислоты достигается в результате сочетания стадий отдувки фтористых соединений, адсорбционной очистки и попутного извлечения редкоземельных элементов.



Смирнов Николай Николаевич –

д.т.н., проф. кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ.

Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов, механохимия, очистка технологических газов и минеральных кислот.

E-mail: smirnov@isuct.ru



Ильин Александр Павлович –

д.т.н., проф., зав. кафедрой технологии неорганических веществ ИГХТУ.

Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов и сорбентов, механохимия, реология масс катализаторов и сорбентов.

Тел.: +7(4932) 32-74-10

E-mail: ilyin@isuct.ru



Смирнова Дарья Николаевна –

аспирант кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ

Область научных интересов: приготовление катализаторов и адсорбентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты

E-mail: smirnov@isuct.ru



Кочетков Сергей Павлович – д.т.н., проф.

Область научных интересов: производство и очистка экстракционной фосфорной кислоты, экологические проблемы в производстве минеральных удобрений.

E-mail: mgou_voskresensk@list.ru



Попова Анастасия Викторовна – аспирант кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ

Область научных интересов: приготовление катализаторов и адсорбентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты.

E-mail: smirnov@isuct.ru

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, очистка, фтористые соединения, угольные адсорбенты, дефторирование, извлечение редкоземельных элементов

* Обзорная статья

Технология комплексного использования многообразного минерального фосфатного сырья основана на генетических особенностях месторождений, содержащих десятки ценных компонентов и включает несколько уровней переработки:

1. комплексный подход при добыче и обогащении минерального сырья с получением первичных концентратов;
2. комплексное использование минеральных концентратов при их химической переработке с получением чистых продуктов и попутным извлечением ценных компонентов;
3. использование отходов химической переработки, как крупнотоннажного вторичного сырья, для получения другой попутной продукции [1].

В мировой промышленной практике природные фосфаты перерабатывают в фосфорную кислоту методом кислотного разложения (экстракционная фосфорная кислота, ЭФК) и термическим методом с получением желтого фосфора и ортофосфорной кислоты на его основе (термическая фосфорная кислота, ТФК). В общем объеме производства фосфорных кислот доля ЭФК достигает 90 %. Она используется, в основном, для получения концентрированных фосфорных и комплексных удобрений, так как содержит около 7-10 % примесей. ТФК, на долю которой приходится менее 10 % мирового производства, перерабатывается в пищевые сорта фосфорных кислот, технические и пищевые фосфаты. Все же ЭФК характеризуется более низкой себестоимостью по сравнению с ТФК, а производство последней представляется весьма энергоемким и экологически опасным [2].

Изменение ассортимента за последние годы свидетельствует, что производство очищенной фосфорной кислоты (ОФК) неуклонно растет, замещая производство ТФК, и составляет около 70 % от общего уровня производства чистых фосфорных кислот. Анализ данных о потреблении ОФК, начиная с 2000 г, свидетельствует о ежегодном приросте на 3,3 %, достигает к 2015 г объема 4000 тыс. т P_2O_5 [1-3].

Широкому распространению развития производства ОФК по сравнению с ТФК способствуют низкие затраты электроэнергии, высокая технологичность и возможность получения фосфорной кислоты любого качества (технического, пищевого, фармацевтического, реактивного), попутное извлечение соединений редкоземельных элементов (РЗЭ). В связи с этим можно прогнозировать дальнейшее совершенствование и развитие производства технической и пищевой фосфорных кислот путем очистки ЭФК.

Разработана технология получения ОФК технического, пищевого, медицинского качества с одновременным извлечением и утилизацией соединений фтора, кремния, кальция, железа, алюминия и РЗЭ. Технология основана на совмещении процессов концентрирования ЭФК, отдувки фтористых соединений горячими топочными газами (или паром) и сорбции всех примесных ингредиентов на активных углях в едином циркуляционном контуре. Основными аппаратами такого контура являются тарельчатый дефторатор колонного типа, работающий в пенном режиме, и адсорбционная колонна [1].

Исходным углеродным материалом, который используется в качестве сорбента для очистки экстракционной фосфорной кислоты, либо как сырье для химического модифицирования является активный уголь марки БАУ-А ГОСТ 6217-74.

Таблица 1

Состав промышленных марок ЭФК
Table 1. Composition of industrial trade marks of EPA

Компонент	Дигидратная ЭФК		Полугидратная ЭФК	
	Неупаренная	Упаренная	Неупаренная	Упаренная
Фосфаты (P_2O_5), %	26,7	52	38,1	52,7
Сульфаты (SO_3), %	1,7	2,2	1,8	2,6
Фтор (F), %	1,9	0,5	1,6	0,4
Кальций (CaO), %	0,15	0,09	0,07	0,08
Железо (Fe_2O_3), %	0,25	0,7	0,41	0,62
Алюминий (Al_2O_3), %	0,5	0,73	0,44	0,64
Кремний (SiO_2), %	0,81	0,03	0,91	0,04
Сумма РЗЭ, ppm	994,1	1945	98,1	127,2
Церий (CeO_2), ppm	310	320	21	22
Диспрозий (Dy_2O_3), ppm	19	38	2	2,4
Европий (Eu_2O_3), ppm	8	16	0,3	0,4
Гадолиний (Gd_2O_3), ppm	29	55	1,2	1,5
Лантан (La_2O_3), ppm	140	280	9,5	14
Неодим (Nd_2O_3), ppm	220	770	9,8	14
Прозеодим (Pr_2O_3), ppm	110	210	9,2	12
Самарий (Sm_2O_3), ppm	33	66	1	1,4
Тербий (Tb_2O_3), ppm	5,1	10	1,1	1,5
Иттрий (Y_2O_3), ppm	120	180	43	58

Получаемая сернокислотным разложением апатита ЭФК в зависимости от химического и фа-

зового состава исходного сырья и режима производства (дигидратного или полугидратного) содержит примеси в различных соотношениях. Содержание потенциально вредных элементов, к которым относятся соединения As, Cd, Cr, Mg, Pb, Se, U, в Российских апатитах весьма незначительно и не требует специальной очистки ЭФК в случае получения ее квалифицированных марок [1-3].

В процессе переработки фоссырья кислотными методами на разных стадиях происходит перераспределение примесных компонентов по фазам (жидкой, твердой, газовой), что приводит к частичной естественной очистке жидких полупродуктов и продуктов. В табл. 1 приводится изменение состава ЭФК на различных стадиях ее получения сернокислотным разложением в дигидратном и полугидратном режиме. Данные приведены в пересчете содержания основных компонентов на их оксиды для осветленных ЭФК, полученных на ОАО «ФосАгро» г. Череповец. Основные изменения состава по стадиям касаются соединений фтора и кремния за счет удаления в газовую фазу при концентрировании, а также кальция и сульфатов при выпадении в твердую фазу в виде сульфатов и фторидов кальция в результате температурного изменения их растворимости.

При получении ОФК, равно как и удобрений, нежелательной примесью являются, прежде всего, соединения фтора, как элемента, с одной стороны обладающего высокой токсичностью [1], с другой стороны – расширяющего термодинамические границы загрязнения фосфорной кислоты катионами металлов из-за образования прочных фторсодержащих комплексов [4,5].

В ЭФК, полученных из апатитового концентрата, основная часть катионов представлена хорошо растворимыми фтористыми комплексами Al^{3+} и Fe^{3+} (примерно 0,7-1,7 % R_2O_3). Для удаления этих примесей наибольшее распространение последнее время получил способ очистки водными растворами трибутилфосфата (ТБФ). При очистке с ТБФ удаляются лишь те фториды и сульфаты, которые образуют с Al и Fe комплексные растворимые соединения: $AlF_2H_2PO_4$; $AlF(H_2PO_4)_2$; $AlF(HSO_4)_2$; $Me_2(SiF_6)_3(OH)$ и др., где Me ~ Fe, Al. Доля чистого продукта (по P_2O_5), извлекаемого из ЭФК, находится на уровне 70 %, что можно считать оптимальным, так как в этом случае не возникает проблем с использованием рафината в производстве удобрений на ОАО «Воскресенские минудобрения»: аммофоса (моноаммонийфосфата МАФ и диаммонийфосфата ДАФ).

Кроме того, дефторирование проводят при концентрировании ЭФК одновременно с дегидратацией и удалением кремния. Так, при использо-

вании в промышленных установках концентраторов-дефтораторов прямого контакта с топочными газами тарельчатого типа и работающих в пенном режиме [5], степень дефторирования составила при упарке до 53 % P_2O_5 ~ 0,66, а до 65 % P_2O_5 (СФК) ~ 0,85 [5-6]. Однако, этой степени дефторирования явно недостаточно для получения кислот технического и пищевого качества. Способ позволяет очистить фосфорную кислоту в основном от фтора, находящегося в виде фтористоводородной кислоты, при этом комплексные соединения фтора с кремнием, железом, алюминием остаются в фосфорной кислоте в форме гелеобразного осадка и препятствуют получению высококачественных продуктов.

Решение задачи комплексной очистки ЭФК может осуществляться адсорбционными методами, которые позволяют удалить в той или иной степени практически все выше указанные компоненты (табл. 1, 4). Использование адсорбентов дало возможность повысить не только глубину очистки от соединений железа, алюминия, кремния, серы, но и увеличить скорость отдувки фтористых соединений. Решение проблемы удаления соединений фтора создают предпосылки для очистки фосфорной кислоты и от многих других примесей. Для ускорения отгонки фтора из раствора экстракционной фосфорной кислоты необходимо интенсифицировать стадию разложения комплексных соединений фтора. Для этого можно использовать различные адсорбенты. В производстве ЭФК для этих целей предложено использовать активированные угли [4-8].

Высокую активность и сорбционную емкость по фтору проявили древесные активные угли типа БАУ, выпускаемые Российскими химическими предприятиями [12]. Эти адсорбенты, помимо фтора, позволяют в определенных условиях снизить в ЭФК содержание SO_4^{2-} , а также являются хорошим фильтрующим материалом, задерживая в порах твердые вещества, выпадающие в осадок в процессе сорбционной очистки при разложении комплексных фторидов.

Техническими условиями регламентируется конечное содержание фтора в улучшенной и технической (Т4) ОФК не более 0,005 %, а в пищевой не более 0,001 %. Помимо фторидов регламентируется содержание сульфатов, железа, свинца, мышьяка, а также органических соединений (через внешний вид, цветность). Очистка от этих соединений лежит в основе технологии получения ОФК.

В технологических схемах, где в одном циркуляционном контуре располагаются концентратор-дефторатор и адсорбционная колонна с углем, такие взаимодействия следует рассматри-