



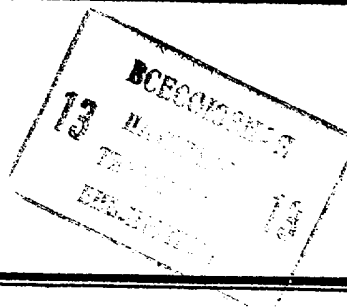
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1168507** **A**

(51)4 С 01 В 25/229

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3609371/23-26

(22) 24.06.83

(46) 23.07.85. Бюл. № 27

(72) И.П. Наркевич, В.В. Печковский,
А.А. Меженцев, В.Ф. Кармышев,
В.Т. Евмененко и В.Н. Филин

(71) Белорусский ордена Трудового
Красного Знамени технологический
институт им. С.М. Кирова

(53) 661.634.2(088.8)

(56) 1. Патент СССР по заявке
№ 2633657/26, кл. С 01 В 25/238,
1978.

2. Авторское свидетельство СССР
№ 919990, кл. С 01 В 25/229, 1980
(прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФОСФОРНОЙ
КИСЛОТЫ, включающий обработку фосфат-
ного сырья серной кислотой при повы-
шенной температуре, перекристаллиза-

цию образовавшегося полугидрата
сульфата кальция в дигидрат в раст-
воре фосфорной кислоты с последую-
щим отделением продукта от осадка
сульфата кальция фильтрацией, его
промывкой и направлением промывных
вод в качестве оборотной фосфорной
кислоты в процесс, о т л и ч а ю-
щ и й с я тем, что, с целью сниже-
ния содержания фтора в продукте и по-
вышения производительности фильтра-
ции, на стадию обработки фосфатного
сырья вводят шлам от нейтрализации
сточных вод производства минеральных
фосфорных удобрений состава, мас. %:
5-16 P_2O_5 , 15-20 CaO; 3-10 F; 10-15
 SiO_2 , остальное - вода при массовом
соотношении шлама и фосфатного сырья
1:(0,8-2) и оборотную фосфорную кис-
лоту подают на стадию перекристалли-
зации полугидрата сульфата кальция.

(19) **SU** (11) **1168507** **A**

Изобретение относится к способу получения фосфорной кислоты из бедного фосфатного сырья и может быть использовано в производстве минеральных удобрений.

Известен способ получения фосфорной кислоты путем обработки ее шламом нейтрализации сточных вод в количестве 1-5% от веса кислоты. В результате такой обработки примеси магния и алюминия осаждают на 80-95%, снижается содержание фтора в кислоте и повышается концентрация P_2O_5 . Данный способ предусматривает выделение P_2O_5 из шлама [1].

Недостатком данного способа является невысокая степень выделения P_2O_5 из шлама.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому результату является способ получения фосфорной кислоты, заключающийся в обработке фосфатного сырья серной и оборотной фосфорной кислотами при 80-105°C с последующей перекристаллизацией полугидрата сульфата кальция в дигидрат при 40-65°C в растворе фосфорной кислоты. При этом на стадию перекристаллизации вводят 5-25% исходного фосфатного сырья [2].

Недостатками известного способа являются невысокая степень использования P_2O_5 (92-96%), повышенное содержание фтора в продукте (1%) и относительно невысокая скорость фильтрации дигидрата сульфата кальция (2,5-3,9 т/м²·ч).

Цель изобретения - снижение содержания фтора в продукте и повышение производительности фильтрации.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу на стадию обработки фосфатного сырья вводят шлам от нейтрализации сточных вод производства минеральных фосфорных удобрений состава, мас. %: 5-16 P_2O_5 ; 15-20 CaO; 3-10 F; 10-15 SiO_2 , остальное - вода при массовом соотношении шлама и фосфатного сырья 1:(0,8-2) и оборотную фосфорную кислоту подают на стадию перекристаллизации полугидрата сульфата кальция.

Отличиями изобретения являются прием обработки смеси фосфатного сырья и шлама, весовое соотношение сырья и шлама в смеси, а также

состав шлама, температура обработки серной кислотой и прием перекристаллизации обработкой оборотной фосфорной кислотой.

Указанные отличия позволяют снизить содержание фтора в продукте до 0,38-0,72% и повысить производительность фильтрации дигидрата сульфата кальция до 4,2-5,5 т/ч·м².

Зависимость показателей процесса получения фосфорной кислоты от весового соотношения шлам:фосфатное сырье представлена в таблице.

Из таблицы видно, что при соотношении шлам:фосфатное сырье выше 1:0,8, производительность фильтрации недостаточно высокая (аналогично известному способу), кроме того получают разбавленную кислоту с невысоким выходом. При соотношении менее 1:2 содержание фтора в продукте повышенное и выход P_2O_5 низкий.

При смешении шлама и фосфатного сырья в указанных соотношениях получают смесь влажностью 20-35%. При обработке такой смеси концентрированной серной кислотой за счет автотермичности процесса достигается температура 120-130°C. Такая температура способствует более полному разложению сырья и выделению фтора в газовую фазу, который может быть уловлен с получением кремнефтористоводородной кислоты. Высокой степени выделения фтора в газовую фазу способствует также наличие в шламе диоксида кремния.

Шлам в смеси является наиболее легкорастворимым компонентом, образующиеся при его растворении в серной кислоте кристаллы полугидрата сульфата кальция являются затравкой для основной массы кристаллов полугидрата, образующихся при растворении фосфорита. Образующийся при перекристаллизации дигидрат сульфата кальция имеет размеры в 1,5-2 раза больше, чем при разложении фосфорита без добавки шлама.

Пример 1. В круглую колбу емкостью 250 мл, находящуюся в термостате при 80°C, вводят 40 г фосфорита месторождения Каратау состава, мас. %: $P_2O_{5\text{общ}}$ 24,5; CaO 39,0; MgO 2,5; R_2O_3 2,6; F 3,0; SiO_2 14,07; CO_2 14,33, где R = Al, Fe; 50 г шлама станции нейтрализации сточных

вод Алмалыкского химического завода состава, мас. %: P_2O_5 5,7; SiO_2 13,2, CaO 18,7; F 3,16; H_2O остальное, при этом влажность исходной смеси составляет 36 мас. % и соответствие шлам:фосфат 1:0,8, далее при интенсивном перемешивании в течение 3 с вводят 26,4 мл 93%-ной H_2SO_4 (3%-ный избыток от стехиометрии). Температура смеси поднимается до $120^\circ C$ и одновременно с разложением фосфатного сырья происходит интенсивное выделение фтористых газов, затем проводят перекристаллизацию, для чего через 5 мин вводят в колбу раствор разбавления, в виде 15%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоты в количестве 186 мл, т.е. при соотношении исходная пульпа: раствор разбавления 1:1,5. Разложение продолжают при $80^\circ C$ еще 2,5 ч.

Образовавшуюся пульпу разделяют на воронке Бюхнера при остаточном разрежении под фильтром 0,2 атм, осадок промывают на фильтре.

Пример 2. Осуществляют в условиях примера 1. Смешивают 26 г шлама с 40 г фосфорита. Влажность смеси составляет 25%, соотношение шлам:фосфорит 1:1,54. В течение 3 с при интенсивном перемешивании вводят в смесь 22 мл 93%-ной серной кислоты (3%-ный избыток от стехиометрии). Температура смеси поднимается до $130^\circ C$. Через 5 мин в пульпу вводят 141 мл оборотной 15%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоты и разложение продолжают при $70^\circ C$ еще 2,5 ч. Пульпу разделяют фильтрованием, осадок дигидрата сульфата кальция промывают на фильтре.

Получают фосфорную кислоту, содержащую 24% P_2O_5 и 0,56% F. Выход

P_2O_5 составляет 99%. Степень выделения фтора в газовую фазу 71,2%. Коэффициенты фильтрации кислоты и промывки осадка составляют 0,038 $\cdot 10^{-5}$ и 0,098 $\cdot 10^{-5}$ м/с соответственно.

Пример 3. Осуществляют в условиях примера 1. 20 г шлама смешивают с 40 г фосфорита, т.е. соотношение шлам:фосфорит 1:2. Влажность полученной смеси составляет 20%. В течение 3 с вводят 20,9 мл 93%-ной серной кислоты (3%-ный избыток от стехиометрии). Температура смеси поднимается до $130^\circ C$. Через 5 мин для перекристаллизации полугидрата в дигидрат сульфата кальция вводят 130,4 мл оборотной 15%-ной по P_2O_5 фосфорной кислоты и разложение проводят еще 2,5 ч при $80^\circ C$. Пульпу разделяют на фильтре и осадок дигидрата сульфата кальция промывают. Получают фосфорную кислоту с концентрацией 24,5% P_2O_5 и 0,72% F. Выход P_2O_5 составляет 99,3%, а степень выделения фтора в газовую фазу 66,3%. Коэффициенты фильтрации кислоты и промывки осадка составляют 0,040 $\cdot 10^{-5}$ и 0,107 $\cdot 10^{-5}$ м/с.

Изобретение позволяет вовлечь в переработку фторфосфатный шлам, который в настоящее время сбрасывается в отвал, повысить общее извлечение фосфора из сырья до 98,6-99,3%. Предлагаемый способ также позволяет повысить степень выделения фтора в газовую фазу и тем самым повысить качество получаемой кислоты, увеличить производительность фильтрации.

Соотношение шлам:фосфорит	Показатели								
	Влажность исходной смеси, %	Температура, $^\circ C$	Содержание в кислоте, %		Выход ЭФК по P_2O_5 , %	Степень удаления F из смеси, %	Производительность фильтрации, т/м ² ч	Коэффициент фильтрации кислоты, м/с	Коэффициент промывки, м/с
			P_2O_5	F					
1:0,67	42	130	18,0	0,28	98,0	86,0	3,9	0,035 10	0,130 10
1:0,80	35	120	22,8	0,38	98,6	80,0	4,2	0,037 10	0,121 10

Продолжение таблицы

Соотношение шлам: фосфорит	Показатели								
	Влажность исходной смеси, %	Температура, °C	Содержание в кислоте, %		Выход ЭФК по P_2O_5 , %	Степень удаления F из смеси, %	Производительность фильтрации, т/м ² ч	Коэффициент фильтрации кислоты, м/с	Коэффициент промывки, м/с
			P_2O_5	F					
1:1,54	25	125	24,0	0,56	99,0	71,2	5,0	0,038 10	0,098 10
1:2,00	20	130	24,5	0,72	99,3	66,3	5,5	0,040 10	0,107 10
1:2,25	15	110	22,0	0,82	94,0	55,0	5,0	0,040 10	0,096 10

Редактор Г. Волкова Составитель Г. Целищев
Техред С. Мигунова Корректор М. Ткач

Заказ 4557/21 Тираж 462 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4