

СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені Володимира Даля

Факультет Інженерії
(повне найменування факультету)

Кафедра Хімічної інженерії та екології
(повна назва кафедри)

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

до дипломної роботи

освітнього ступеня магістр
(бакалавр, магістр)

спеціальності 161 – Хімічні технології та інженерія
спеціалізація Хімічні технології неорганічних речовин
(шифр і назва спеціальності)

на тему **Дослідження технологічних умов одержання високоякісного дигідрофосфату кальцію**

Виконав: здобувач вищої освіти групи ТНР-19зм

Саврук К. О.
(прізвище, та ініціали) (підпис)

Керівник Золотарьова О.В.
(прізвище та ініціали) (підпис)

Завідувач кафедрою Суворін О.В.
(прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент Глікіна І.М.
(прізвище та ініціали) (підпис)

Севєродонецьк - 2021 р.

**СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені Володимира Даля**

Факультет

Інженерії

Кафедра

Хімічної інженерії та екології-

Освітній

ступінь

магістр

(бакалавр, магістр)

Спеціальність

161

-

Хімічні

технології

та

інженерія

Спеціалізація

"Хімічні

технології

неорганічних

речовин"

(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедрою ХІЕ

О.В. Суворін

“ _____ ” _____ 2020 р.

ЗАВДАННЯ

НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Саврук Катерина Олександрівна

1. Тема роботи :

Дослідження технологічних умов одержання високоякісного
дигідрофосфату кальцію

Керівник проекту (роботи) Золотарьова Олена В'ячеславівна, к.пед.н.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по інституту від 19.11.2020 р. № 162/15.25

2. Строк подання здобувачем вищої освіти роботи - 15 січня 2021 р.

3. Вихідні дані до роботи: літературні, патентні та регламентні дані.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити):

Вступ. 1. Аналітичний огляд. 2. Обґрунтування вибраного напрямку роботи. 3. Теоретична частина. 4. Експериментальна частина. 5. Прикладна частина. 6. Екологія та охорона навколишнього середовища. 7. Охорона праці. 8. Економічна частина. Висновки. Анотація. Список використаної літератури.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень):

1. Схема експериментальної установки (1 лист).

2. Експериментальні дані (2 листи).
 3. Технологічна схема (1 лист).
 4. Матеріальний баланс (1 лист).
 5. Реактор. Вид загальний (1 лист).
 6. Техніко-економічні показники (1 лист)
- 6. Дата видачі завдання - 09 листопада 2020 року.**

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Пор №	Назва етапів дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Вступ	09.11.2020	
2	Аналітичний огляд	19.11.2020	
3	Обґрунтування вибраного напрямку роботи	27.11.2020	
4	Теоретична частина	07.12.2020	
5	Експериментальна частина	17.12.2020	
6	Прикладна частина	27.12.2020	
7	Екологія та охорона навколишнього середовища	03.01.2021	
8	Охорона праці	10.01.2021	
9	Економічна частина	12.01.2021	
10	Висновки	12.01.2021	

Здобувач вищої освіти

(підпис)

Саврук К.О.

(прізвище та ініціали)

Керівник роботи

(підпис)

Золотарьова О.В.

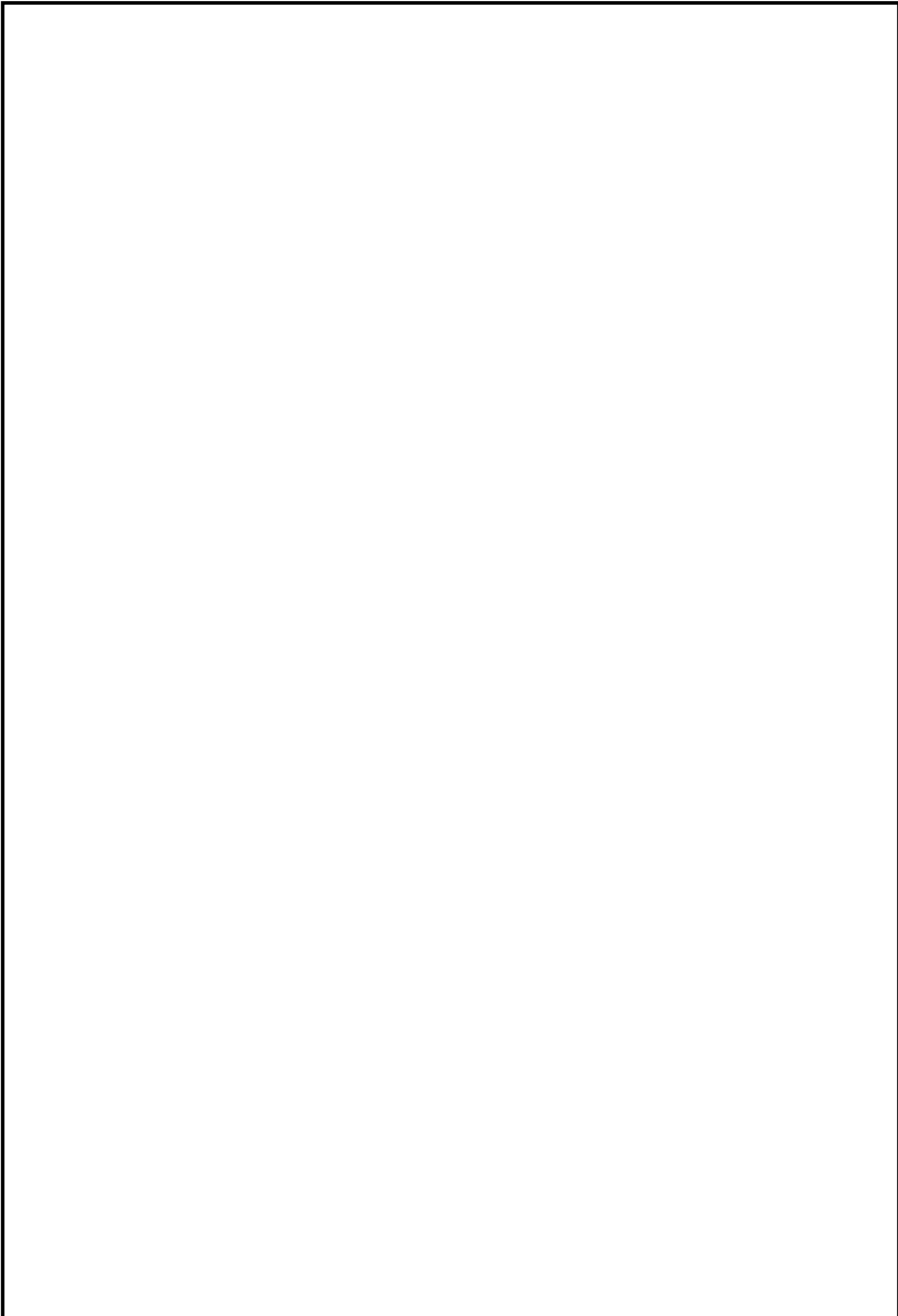
(прізвище та ініціали)

Зміст

	Вступ	8
1	Аналітичний огляд	10
1.1	Огляд науково-технічної та патентної літератури з очищення екстракційної фосфатної кислоти від фтору	10
1.2	Огляд науково-технічної та патентної літератури з очищення екстракційної фосфатної кислоти від миш'яку	16
1.3	Способи одержання дигідрофосфату кальцію	19
2	Обґрунтування вибраного напрямку роботи	24
3	Теоретична частина	26
3.1	Фізико-хімічні властивості речовин, що використовуються в роботі	26
3.2	Теоретичні обґрунтування процесу очищення екстракційної фосфатної кислоти	29
4	Експериментальна частина	36
4.1	Мета експерименту	36
4.2	Методика експерименту та опис експериментальної установки	36
4.3	Методика аналізів	38
4.3.1	Визначення вмісту P_2O_5 в екстракційній фосфатній кислоті фотометричним методом	38
4.3.2	Визначення вмісту миш'яку в екстракційній фосфатній кислоті фотометричним способом	41
4.3.3	Визначення вмісту фторид-іонів в екстракційній фосфатній кислоті	44
4.3.4	Визначення вмісту CaO в екстракційній фосфатній кислоті титриметричним комплексометричним методом	48
4.4	Результати експерименту та їх обговорення	49
4.4.1	Вплив кількості карбонату кальцію на ступінь знефторення екстракційної фосфатної кислоти	49
4.4.2	Вплив значення рН на процес доочищення екстракційної фосфатної кислоти	51

<i>ДР.08.01.ПЗ</i>				
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>
<i>Розробив</i>	<i>Саврук</i>			
<i>Керівник.</i>	<i>Золотарьова</i>			
<i>Консультант</i>				
<i>Н. Контроль</i>				
<i>Зав.каф</i>	<i>Суворін О.В.</i>			
<i>Зміст</i>			<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>
			6	115
<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>				

4.4.3	Вплив кількості сульфиду натрію та концентрації фосфатної кислоти	52
4.4.4	Вплив добавки кальційвмісного реагенту	53
4.4.5	Вплив ступеня нейтралізації фосфатної кислоти	57
4.4.6	Вплив температури	58
4.5	Висновки	59
5	Прикладна частина	60
5.1	Рекомендації з промислової реалізації результатів експерименту	60
5.2	Опис рекомендованої технологічної схеми процесу	60
5.3	Матеріальний і тепловий розрахунок	63
5.3.1	Розрахунок матеріального балансу I-ого ступеня стадії знефторення екстракційної фосфатної кислоти	63
5.3.2	Розрахунок теплового балансу I-ого ступеня стадії знефторення екстракційної фосфатної кислоти	66
5.4	Вибір і розрахунок основного апарату	68
5.4.1	Механічний розрахунок реактора	68
6	Екологія та охорона навколишнього середовища	72
7	Охорона праці	75
7.1	Основні фізико-хімічні властивості, токсичність, вибухо- і пожежонебезпечність речовин, що використовуються та одержуються в виробництві	76
7.2	Небезпечні та шкідливі виробничі фактори на виробництві	80
7.3	Заходи щодо запобігання шкідливих і небезпечних виробничих факторів	84
7.3.1	Розрахунок вентиляції науково-дослідної лабораторії	84
7.3.2	Розрахунок опалення науково-дослідної лабораторії	86
7.3.3	Розрахунок освітлення науково-дослідної лабораторії	87
7.3.4	Розрахунок заземлення науково-дослідної лабораторії	90
7.4	Пожежна безпека	92
8	Економічна частина	95
	Висновки	100
	Анотація	102
	Список використаної літератури	104



					ДР.08.01.ПЗ	Арк
						8
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ВСТУП

Фосфати кальцію – мінеральні речовини, що знаходять широке застосування як для підживлення сільськогосподарських тварин, так і в харчовій промисловості. Нестача фосфору знижує продуктивність, викликає захворювання худоби на рахіт, недокрів'я, безпліддя та ін. Основне призначення кормових фосфатів – забезпечення сільськогосподарських тварин необхідною кількістю кальцію та фосфору. В харчовій промисловості дигідрофосфат кальцію використовується в складі пекарських порошків.

Асортимент кормових фосфатів налічує більше десяти найменувань: знефторені фосфати з апатитів і фосфориту, гідрофосфат кальцію, дигідрофосфат кальцію, гідрофосфат натрію, дигідрофосфат натрію, триполіфосфат натрію, поліфосфати натрію, гідрофосфат амонію, фосфат сечовини. Найбільш цінними є кальцієві фосфати. В кормах, де є значна кількість кальцію та недостатньо фосфору, використовують фосфатонатрієві добавки. Для поповнення нестачі протеїну в раціонах великої рогатої худоби та овець використовуються небілкові азотовмісні сполуки – фосфати амонію [1].

До якості кормових і харчових добавок пред'являються підвищені вимоги, що обмежують вміст в них таких шкідливих для організму домішок, як фтор, миш'як, важкі метали (свинець і ін.). Тому в якості сировини для одержання кормових фосфатів використовують в першу чергу термічну фосфатну кислоту, яка практично не містить домішок. Однак вона є дефіцитною. Її доцільно використовувати в виробництві харчових фосфатів. Про необхідність залучення екстракційної фосфатної кислоти (ЕФК) в виробництво чистих фосфатних солей свідчить також різке зниження витрат.

Основною проблемою, що стримує широке використання екстракційної фосфатної кислоти в виробництві кормових фосфатів, є очищення її від фтору

					<i>ДР.08.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	<i>Вступ</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Розробив</i>	<i>Саврук</i>						8	115
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>							
<i>Консультант</i>								
<i>Н. Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>					<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		

та миш'яку. Відсутність доступного та ефективного методу очищення ставить задачу проведення додаткових досліджень для розробки технології одержання кормових і харчових фосфатів кальцію з екстракційних фосфатовмісних розчинів.

Метою роботи є розробка технології виробництва високоякісного дигідрофосфату кальцію на основі очищеної від фтору та миш'яку екстракційної фосфатної кислоти.

					ДР.08.01.ПЗ	Арк
						9
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

Відомі способи очищення екстракційної фосфатної кислоти від фтористих сполук зводяться до її обробки органічними екстрагентами, іонообмінними смолами, виділення фтору в газову фазу з подальшим уловлюванням, осадження в вигляді малорозчинних сполук.

1.1 Огляд науково-технічної та патентної літератури з очищення екстракційної фосфатної кислоти від фтору

1.1.1 Сорбційне очищення

Вибір іонітів для виділення домішок обумовлений станом останніх в розчині фосфатної кислоти. Досліджено можливість очищення фосфатної кислоти на аніонітах і катіонітах: АВ-17-10П, АВ-18-6, АВ-3К8П, АВ-17К8, АВ-18, КУ-1, ОГ-1, КФ. На аніонітах 17-К8 фосфатна кислота очищається від фтору на 94% [2]. Доцільність використання аніоніту АН-22 показана для доочищення екстракційної фосфатної кислоти після попереднього знефторення її іншими методами [3]. Вказується, що найкращим методом є попереднє осадження частини домішок, а потім обробка її іонообмінними смолами.

Запропоновано обробляти екстракційну фосфатну кислоту сорбентами після її концентрування до 50-54% P_2O_5 [4-6].

Мала сорбційна ємність іонообмінних смол не дозволяє використовувати ці методи як самостійний спосіб очищення. А використання дорогих іонообмінних смол в поєднанні з іншими методами економічно недоцільно.

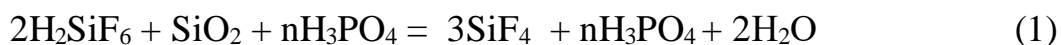
Розроблено метод сорбційного виділення фтору з фосфатної кислоти за допомогою волокнистих матеріалів, що відрізняються високою ємністю: 0,5 г

					<i>ДР.08.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>		<i>Саврук</i>			<i>Аналітичний огляд</i>	<i>Літ.</i>	<i>Арк</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>		<i>Золотарьова</i>					10	115
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н. Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>						

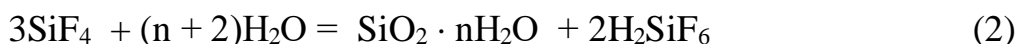
фтору на 1 г сорбенту [7]. Однак, використання волокнистих матеріалів не знаходить застосування в промисловості, оскільки виникають труднощі з їх регенерацією.

1.1.2 Термічна обробка екстракційної фосфатної кислоти

Концентрування фосфатної кислоти широко використовується в промисловості для видалення з неї фтористих сполук. Упарювання зазвичай проводять до концентрації фосфатної кислоти 50-54% мас. P_2O_5 , залишковий вміст фтору при цьому складає 0,5-0,8% [8], що не дозволяє використовувати цю кислоту у виробництві кормових фосфатів. Більш глибоке знефторення досягається при випарюванні екстракційної фосфатної кислоти з додаванням у вихідний розчин активного діоксиду кремнію [5, 9-10] або інших кремнійвмісних сполук [5, 11]. Діоксид кремнію руйнує фторвмісні сполуки з утворенням тетрафториду кремнію, що виділяється в газовій фазі:



Процес ускладнюється наступним гідролізом SiF_4 парами води



що призводить до заростання кремнеземом комунікацій систем конденсації пара. Тому в промислових умовах випарювання проводять у два ступеня з введенням діоксиду кремнію в частково знефторену кислоту.

Найбільш інтенсивне видалення фтору відбувається при вмісті P_2O_5 в кислоті 38-45% мас. З підвищенням концентрації P_2O_5 швидкість видалення фтору знижується. Тому знефторення екстракційної фосфатної кислоти проводять обробкою кислоти в реакторі водяною парою в присутності діоксиду кремнію або перегрітою парою [12, 13]. Знефторення кислоти пароповітряної сумішшю [14] протікає в умовах сталості концентрації упарюваного розчину. Тому екстракційну фосфатну кислоту випарюють до

									Арк
									11
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.08.01.ПЗ				

40-50%мас. P_2O_5 , а кінцеву стадію обробки проводять нагрітими до температури 230-320°C топковим газами в присутності SiO_2 [15] до залишкового вмісту фтору в кислоті 0,1-0,2%мас.

Таким чином, достатній ступінь знефторення можна забезпечити поєднанням дефторування випаровуванням з іншими методами: осадженням або в присутності SiO_2 . До недоліків цього процесу слід віднести велику кількість утворюваних шкідливих газів, значну витрату пари або парогазової суміші, а також корозію матеріалів апаратури, яка сильно збільшується з підвищенням температури та концентрацією кислоти. Крім того, виділення осаду домішок призводить до інкрустації гріючих поверхонь, а системи конденсації заростають кремнеземом.

1.1.3 Очищення рідкими екстрагентами

У літературі опубліковано велику кількість матеріалів за технологією очищення екстракційної фосфатної кислоти органічними розчинниками. Використовуються полярні органічні розчинники (ацетон, метанол, ізопропанол, діоксан і ін.), які при змішуванні з фосфатною кислотою висолюють домішки в осад [5].

При змішуванні екстракційної фосфатної кислоти зі спиртами домішки виділяються в вигляді осаду, що швидко цементується, для чого в деяких випадках додають аміак в кількості 0,06-0,12М NH_3 на 1 М P_2O_5 [16]. Застосування метилового та етилового спиртів пов'язане з труднощами регенерації, оскільки утворюються міцні гідратно-сольватні сполуки. При використанні ізопропілового спирту неорганічні домішки виділяються в вигляді драгелеподібних осадів, виділення яких дуже складне, що також викликає необхідність попередньої обробки екстракційної фосфатної кислоти лужними агентами, які сприяють коагуляції осаду [17].

						Арк
					ДР.08.01.ПЗ	12
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

Методи висолювання, окрім виділення домішок в осад, передбачають відділення осаду та регенерацію розчинника дистиляцією. Методи складні та навряд чи можуть бути використані в промисловості для одержання кормових фосфатів у широких масштабах. Більш широке застосування знаходять органічні розчинники, що не змішуються з кислотою (аміловий спирт, ізобутанол, трибутилфосфат, діізопропіловий ефір, гексаран, метилізобутилкетон і ін.), при цьому домішки виділяються в органічну фазу [5, 18-21]. Але при цьому доводиться стикатися з проблемою селективного відношення до фтору органічного розчинника. Для видалення фторидів застосовують водонерозчинні органічні екстрагенти, що складаються з суміші амінів і силанів, розчинених в органічному розчиннику [22]. Екстрагент, завантажений фторидами, відокремлюють від екстракційної фосфатної кислоти та шляхом промивання водою розділяють фториди та екстрагент.

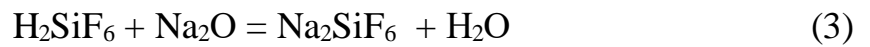
В цілому екстракційні методи складні, пов'язані з великими об'ємами розчинів, необхідністю очищення екстракційної фосфатної кислоти від розчинних органічних складових. Незважаючи на складність технології, очистка екстракційної фосфатної кислоти органічними розчинниками отримала широкого поширення за кордоном. Але для кормових фосфатів, де потрібно тонке очищення екстракційної фосфатної кислоти в основному тільки від фтористих сполук і миш'яку, цей метод недоцільний.

1.1.4 Осаджувальний метод знефторення екстракційної фосфатної кислоти

Все більшого поширення набуває спосіб виділення фтору з фосфоровмісних розчинів осадженням його в вигляді кремнефториду калію та натрію [5, 23-27]. Осаджувальний метод відрізняється простотою апаратурного оформлення, відсутністю виділення шкідливих газів, не вимагає використання дорогих реагентів. Сутність методу полягає в обробці

						Арк
					ДР.08.01.ПЗ	13
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

екстракційної фосфатної кислоти сполуками натрію або калію, при цьому гексафторкремнієва кислота, що міститься в розчині, реагує з Na- або K-вмісним реагентом з утворенням малорозчинної солі:



Основним параметром процесу осаджувального знефторення екстракційної фосфатної кислоти є залишкова концентрація фтору в розчинах фосфатної кислоти, яка визначається в основному розчинністю утворених солей. Розчинність кремнефториду натрію в розчинах фосфатної кислоти вивчена в інтервалі температур 40-80°C і концентрацій 1-25%мас. P₂O₅ [28]. Зниження температури та збільшення концентрації P₂O₅ вище 5%мас. в розчинах призводять до зниження розчинності кремнефториду натрію. Показано висолювальну дію NaCl [28], Na₂HPO₄ і Na₂SO₄ [29, 30] на кремнефторид натрію, а також K₂SO₄ [31] на кремнефторид калію в розчинах фосфатної кислоти. Визначено норму витрати осаджувачів, що перевищує стехіометричну в 1,5 рази, для отримання кондиційних фосфатнокислих розчинів при очищенні екстракційної фосфатної кислоти.

Досліджено знефторення екстракційної фосфатної кислоти різноманітними сполуками калію та натрію: нітратами, хлоридами, сульфатами, фосфатами, карбонатами. Найбільш ефективними, доступними та дешевими солями є хлориди, однак осадження фтору хлоридами призводить до забруднення кислоти хлорид-іонами (до 1,6%) [32]. Крім того, підвищується агресивність середовища та посилюється корозія обладнання. Найбільш повно досліджено осадження кремнефториду сульфатами [29, 32-36]. Циркуляція сульфату натрію негативно позначається на знефторенні екстракційної фосфатної кислоти, внаслідок накопичення гіпсу [37]. Найбільш досконалими реагентами є фосфати натрію [32, 38], однак висока вартість солей позбавляє їх практичного інтересу. Доцільніше для знефторення екстракційної фосфатної кислоти використовувати карбонати

									Арк
									14
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

натрію або калію. Освоєно промислове виробництво кремнефториду осадженням з екстракційної фосфатної кислоти розчинами соди або поташу [39-45]. Однак знефторення екстракційної фосфатної кислоти содою досліджено менш повно. Дані різних авторів щодо умов осадження суперечливі.

В широкому інтервалі температур (20-100°C) і норм осаджувача (80-400%) досліджено знефторення екстракційної фосфатної кислоти. Встановлено, що підвищення температури від 20 до 70°C призводить до зниження ступеня знефторення від 80 до 70% [29, 36]. Збільшення норми осаджувача (сульфат натрію) від 80 до 160% підвищує ступінь знефторення від 65 до 75-80%, при подальшій зміні норми (до 400%) ступінь виділення фтору практично постійний [36]. При осадженні кремнефториду натрію содою (160-250%) від стехіометричної кількості при температурі 50°C, близької до температури екстракційної фосфатної кислоти, одержуваної в виробничих умовах, глибоке очищення від фтору не досягається. Залишкова концентрація фтору в очищених розчинах становить 0,16%мас при нормі 250% [29] і 0,35-0,40%мас. при нормі 160% [46, 39], а співвідношення $P_2O_5 : P = 60-120$. Показано, що розчинність кремнефториду натрію в розчинах фосфатної кислоти зменшується зі збільшенням рН до 2,7-3,0, а потім зростає. Зі збільшенням температури та в присутності полуторних оксидів мінімум розчинності зміщується в область більших значень рН = 5,2-6,5 [46].

Часткову нейтралізацію екстракційної фосфатної кислоти використовують для очищення не лише від фтору, а й майже від усіх присутніх в ній катіонів, як метод, заснований на малій розчинності фосфатів полуторних оксидів, сполук фтору, рідкоземельних елементів [5, 47-49]. Початок помітного виділення фосфатів заліза та алюмінію відповідає величині рН > 0,4, при рН = 2,5-2,8 ступінь осадження F_2O_3 , Al_2O_3 становить відповідно 50 і 35%, а для фтору не перевищує 20%. Найбільш повне осадження фтору спостерігається при рН = 4,0-4,5, причому досягається ступінь знефторення

						Арк
						15
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.08.01.ПЗ

лише 60%. При наявності в кислоті домішок Na_2O , K_2O , CaO ступінь осадження фтору збільшується до 75-80% [6].

Показано [50], що введення в екстракційну фосфатну кислоту катіонів кальцію з подальшою амонізацією розчину до $\text{pH} = 3,5$ ступінь знефторення досягає 98%, а залишкова концентрація фтору в очищених розчинах становить 0,1% мас. За даними інших авторів, при амонізації до $\text{pH} = 4,3$ неочищеної екстракційної фосфатної кислоти в присутності сполук кальцію залишковий вміст фтору в очищених розчинах коливається в межах 0,40-0,45% (ступінь знефторення становить 80%).

Таким чином, розбіжність даних різних авторів про можливості глибокого очищення екстракційної фосфатної кислоти від сполук фтору амонізацією в присутності сполук кальцію, а також відсутність відомостей про осадженні кремнефториду натрію кальцинованою содою при нормі, що перевищує 200% від стехіометричної, вимагають додаткових досліджень.

1.2 Огляд науково-технічної та патентної літератури з очищення екстракційної фосфатної кислоти від миш'яку

Виробництво чистих фосфатних солей з екстракційної фосфатної кислоти передбачає її очищення від домішок, основною з яких є миш'як.

Миш'як (V) виводиться з розчину краще миш'яку (III), що пояснюється як низьким ступенем дисоціації H_3AsO_3 , так і її здатністю утворювати стійкі полімерні форми. Виходячи з розрахунку вмісту молекулярних та іонізованих форм маси, автори робіт [51] пропонують наступні області pH існування:

pH	As^{5+}	pH	As^{3+}
0 – 2,3	H_3AsO_4	0 – 8,0	H_3AsO_3
2,3 – 7,0	H_2AsO_4^-	8,0 – 12,0	H_2AsO_3^-
7,0 – 11,5	HAsO_4^{2-}	12,0 – 13,5	HAsO_3^{2-}
11,5 – 14,0	AsO_4^{3-}	13,5 – 14,0	AsO_3^{3-}

Дисоціація H_3AsO_3 починається на першому ступені при $\text{pH} = 8$, а H_3AsO_4 при $\text{pH} = 2$. Вірогідність зв'язування As^{5+} в важкорозчинні сполуки значно вище, ніж As^{3+} .

В літературі описані методи, що дозволяють перевести домішки, що містяться в фосфатній кислоті, в осад з використанням неорганічних реагентів [52,53]. Відомі способи осадження ряду металів із кислотних розчинів сірководневою кислотою та сульфідними реагентами. Осадження металів у вигляді сульфідів представляє значний практичний інтерес, оскільки сульфіди мають малу розчинність. Крім того, сульфідовмісні реагенти відносно дешеві. Використання для осаджування миш'яку сірководню магнію забезпечує не тільки високу ефективність за ступенем виділення, але й ступінь чистоти. Сульфідний спосіб має ряд переваг: висока продуктивність процесу та низька вартість, можливість одержання миш'яку в вигляді концентрату, придатного для виробництва різних сполук миш'яку, в зв'язку з чим виключена необхідність захоронення миш'якових кеків. Однак, використання сірководню також має ряд недоліків, основний з яких – газоочищення через проскакування газу.

Найбільш зручним є використання солей, таких як NaS або NaHS [54]. Пропонується очищати фосфатну кислоту від сполук миш'яку шляхом обробки сульфідом натрію з наступним відділенням осаду. Для скорочення часу проведення процесу та підвищення ступеня очищення, сульфід натрію беруться у вигляді 2,5-5,5%-вого розчину в кількості 160-200% від стехіометрії на вміст миш'яку в кислоті [55].

В інших роботах пропонується використовувати різні розчинні сульфіди та сірководень. Для видалення осаду, що містить миш'як, використовують добавки, що прискорюють процес фільтрації (перліт, діатомову землю, порошкоподібне вугілля) у кількості 0,1-0,4% мас. від вмісту P_2O_5 в розчині [56].

									Арк
									17
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.08.01.ПЗ				

Запропоновано видалення миш'яковмісного осаду під тиском та використання в якості допоміжного фільтруючого матеріалу – кизельгуру [6].

Представлено [57] спосіб одержання очищеної від миш'яку фосфатної кислоти сірководнем з утворенням домішкового осаду. З метою підвищення зняття осаду сірководнем обробляють фосфатну кислоту до відділення сульфату кальцію [58].

Оскільки при екстракції фосфатної кислоти миш'як в неї потрапляє в основному з сірчаною кислотою, то запропоновано спосіб її очищення сульфідами лужних металів спільно з хлоридом кальцію або барію в кількості від 5-10 в. ч. на 1 в. ч. As, а CaCl_2 0,07-0,36 в. ч. на 1 в.ч. SO_4^{2-} .

Адсорбційні методи характеризуються малою витратою реагентів і високим ступенем очищення. При використанні активних вуглеводів, наприклад, БАУ, при достатній тривалості контакту фаз досягнута високий ступінь очищення [59].

Пропонується [60] спосіб очищення фосфатної кислоти від миш'яку, що полягає в обробці тіоефірів фосфатної кислоти загальної формули $(\text{RO}_2) - \text{PS} - \text{SH}$, де R – алкіл, циклоалкіл, арил тощо. Після цього кислоту обробляють адсорбентом (кизельгур, перліт, кремнієва кислота, активне вугілля або сажа).

Застосування органічних та неорганічних іонообмінників часто має обмежену область застосування через низьку кислотостійкість і незначну термостійкість. Крім того, іонообмінні матеріали недовговічні, мають високу ціну та низьку регенеративність. В роботах [61, 62] вивчений процес очищення фосфатної кислоти від розчинених в ній домішок методом іонного обміну. Встановлено, що на деяких досліджених іонітах ступінь очищення від миш'яку досягає 65-80%. Миш'як також видалається за допомогою коагулянтів – солі залізу або алюмінію. Але ці методи підходять тільки для виділення As^{5+} .

									Арк
									18
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

Літературні джерела вказують на достатньо велику кількість досліджень і способів очищення фосфатнокислотних розчинів від миш'яку. Достатньо ефективно використання органічних розчинників і в меншій мірі адсорбентів, ПАВ та іонітів. Недоліки цих методів полягають в необхідності регенерації застосовуваних реагентів і високої їх вартості.

Найбільш прості та економічні осаджувальні методи. Використання сульфідів лужноземельних металів дозволяє очистити екстракційну фосфатну кислоту від миш'яку. Однак для очищення кислоти до кормових кондицій необхідне вдосконалення відомих способів.

1.3 Способи одержання дигідрофосфату кальцію

Чистий дигідрофосфат кальцію (монокальційфосфат) в безводній формі $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ містить 60,65%мас. P_2O_5 і 23,96%мас. CaO , а моногідрат $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 56,31%мас. P_2O_5 и 22,25%мас. CaO . Одноводний дигідрофосфат кальцію з розчинів, що містять вільну фосфатну кислоту, кристалізується в триклинній системі у вигляді псевдогексагональних пластин з добре розвиненими гранями пінакоїду. Безводна сіль в цих умовах кристалізується у вигляді псевдогексагональних триклинних призм. В системі $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ безводний дигідрофосфат кальцію є рівноважною твердою фазою при концентрації фосфатнокислих розчинів понад 55%мас. P_2O_5 і температурах понад 100°C. Зі збільшенням концентрації фосфатної кислоти температурна межа існування безводної солі відповідно знижується [63-65].

Кормовий дигідрофосфат кальцію отримують шляхом знефторення подвійного суперфосфату або нейтралізацією фосфатної кислоти карбонатом кальцію. В останньому випадку отриману масу упарюють, охолоджують і виділяють продукт. У запропонованому способі [66] нейтралізацію проводять до вільної кислотності, що дорівнює 144-264 г/л і співвідношення $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$ в нейтралізованому розчині, що дорівнює 0,16-0,22.

									Арк
									19
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

За іншим способом, осад CaCO_3 виділяють із суспензії, промивають і сушать, потім термічною обробкою перетворюють в оксид кальцію, отриманий порошок CaO або у вигляді суспензії змішують з розчином фосфатної кислоти, утворений осад гідрофосфату кальцію після відповідної обробки використовують в харчовій, косметичній, фармацевтичній промисловості [5].

Суспензію кристалів монокальційфосфату отримують реакцією фосфатної кислоти, насиченої дигідрофосфатом кальцію з речовиною, що містить фосфат кальцію (апатит). Реакція проводиться при стехіометричному співвідношенні реагентів (температура $> 95^\circ\text{C}$) і безперервному продуванні повітря для видалення газоподібних домішок. Фосфатну кислоту отримують із суспензії відділенням твердих домішок, фільтрацією суспензії та контактуванням окремих кристалів з іонообмінною гумою. Кристали пропонуються промити насиченим водним або фосфатнокислим розчином монокальційфосфату. Якщо залишається велика кількість домішок, то пропонуються кристали заново розчинити в воді або в фосфатній кислоті, а розчин відфільтрувати. Розчин контактує з іонообмінною гумою.

За іншим варіантом пропонуються фосфорит обробити при температурі $70-95^\circ\text{C}$ розчином фосфатної кислоти, що містить іони лужного металу. При цьому кількості фосфатної кислоти досить для повної солюбілізації фосфатів кальцію, які містяться в сировині, а кількість іонів лужного металу досить для осадження фторидів, що містяться в сировині, в вигляді фторсилікату лужного металу. Твердий фторсилікат лужного металу відділяють і отримують розчин дигідрофосфату кальцію в фосфатній кислоті.

Монокальційфосфат отримують додаванням при постійному перемішуванні 5-15%-вого розчину триполіфосфату лужного металу до 210%-вого розчину розчинної кальцієвої солі при $50-100^\circ\text{C}$, рН кінцевої суспензії підтримують 3-4. Отриманий продукт фільтрується та сушиться.

						Арк
					ДР.08.01.ПЗ	20
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

Кормовий монокальційфосфат одержують обробкою природного фосфату 65-85%-вою фосфатною кислотою, взятою в кількості 200-250% від стехіометрії для отримання безводного продукту при температурі 140-300°C. Масу перемішують з додаванням концентрованої сірчаної кислоти в кількості 1-10% від теоретичної кількості фосфатної кислоти.

Запропоновано двостадійний метод отримання монофосфату кальцію: процес включає формування однорідної реакційної маси з вапняку та водного розчину фосфатної кислоти, подачу суміші в зону реакції, утворення монофосфату кальцію та його видалення з зони реакції [5].

За іншим способом [67] нейтралізацію фосфатної кислоти проводять до рН 4,2-4,8 з наступним відділенням осаду домішок після розбавлення отриманої пульпи вільною фосфатною кислотою, яка міститься в оборотному маточному розчині через залишкову кислотність 180-210 г/л.

Проведено дослідження [68], присвячене розробці технологічної схеми одержання кормового монокальційфосфату з вирішенням екологічних питань виробництва, зокрема, ліквідації неорганізованих виділень фторвмісних газів. Для одержання дигідрофосфату кальцію харчової кондиції готують суміш фосфату та хлорфосфату кальцію, що містить замість фтору іони хлору та мають співвідношення $P : F < 100$. Для цього в кристалізатор подають чисту фосфатну кислоту, водний розчин хлориду кальцію або нітрату кальцію, а потім розчин фосфатної кислоти. Суміш витримують при тиску 60-450 мм рт. ст. в кристалізаторі. Далі суміш нагрівають для видалення води (75-95°C) і отримують дигідрофосфат кальцію (безводний або гідрат), який виділяється з суміші.

Монокальційфосфат отримують реакцією фосфатної кислоти з вапняним молоком при низькій температурі, відокремлюють продукт від води та сушать у вакуумі. Вапняне молоко перемішують в забезпеченому сорочкою реакторі, поступово додаючи 3-4 частини фосфатної кислоти до досягнення певного

									Арк
									21
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

ДР.08.01.ПЗ

співвідношення $\text{CaO} : \text{P}_2\text{O}_5$. Вологий продукт сушать у вакуумі при температурі 25°C .

Кормовий дигідрофосфат кальцію одержують камерним і безкамерним способами. Камерний спосіб полягає в використанні термічної фосфатної кислоти та апатитового концентрату. При безкамерному методу використовують знефторену фосфатну кислоту з апатитового концентрату та сепаровану крейду. Залежно від виду фосфатної сировини в продукт вводиться 77-79%мас. P_2O_5 з фосфатною кислотою і тільки 23-31%мас. з природним фосфатом [69].

Технологічна схема камерного способу виробництва кормового дигідрофосфату кальцію аналогічна схемі виробництва подвійного суперфосфату. Визрілий на складі продукт гранулюється в обкочувальному барабані та знефторюється в сушильному барабані [70, 71].

При виробництві кормового дигідрофосфату кальцію безкамерним способом фосфатну кислоту, підігріту до $80-90^\circ\text{C}$ і сепаровану крейду змішують в горизонтальному змішувачі та направляють в барабанну сушарку, де продукт висушується до вмісту вологи 3-6%мас. протягом 15-20 хв. Температура продукту на виході з сушарки $116-132^\circ\text{C}$. Гарячий дигідрофосфат кальцію охолоджують в потоці повітря в барабанному холодильнику до $30-40^\circ\text{C}$ і розсіюють на грохоті. Велику фракцію подрібнюють і повертають в змішувач-нейтралізатор в якості ретуру. Продукція випускається у вигляді дрібних (близько 2 мм) гранул з домішкою порошку.

Розроблено циклічний спосіб [72] одержання кормового дигідрофосфату кальцію за безупарочною схемою. Апатитовий концентрат розкладають сумішшю термічної фосфатної кислоти (58%мас. P_2O_5) і оборотного маточного розчину (при температурі кипіння суміші $133-135^\circ\text{C}$). Пульпу охолоджують для виділення продукту, який відокремлюють від рідкої фази фільтруванням. Кислий продукт нейтралізують вапняним молоком або

						Арк
						22
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.08.01.ПЗ	

аміаком і сушать. Продукт містить 52%мас P_2O_5 і 0,24%мас. Р. При двостадійному оформленні процесу розкладання фосфатного борошна кислотою можна відмовитися від складського визрівання продукту. Такий прийом дозволяє скоротити виробничий цикл і поліпшити санітарний стан заводської території. Якість готового продукту відповідає вимогам, що пред'являються до кормового фосфату.

					ДР.08.01.ПЗ	Арк
						23
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

2 ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБРАНОГО НАПРЯМКУ РОБОТИ

Розширення випуску технічних фосфатних солей і все зростаючий дефіцит термічної фосфатної кислоти ставить питання про використання для виробництва кормів та харчових фосфатів екстракційної фосфатної кислоти. Застосування останньої для одержання кормових фосфатів вимагає спеціального очищення від сполук фтору та миш'яку.

Стислий аналіз способів очищення екстракційної фосфатної кислоти показав, що широкого розповсюдження отримало знефторення кислоти під час упарювання. Однак цей спосіб пов'язаний з високими енергозатратами та складністю апаратурного оформлення. При цьому не забезпечується достатньо глибоке очищення розчинів, що викликає необхідність другої стадії доочистки та дорожчання процесу очищення.

Використання іонообмінних смол для очищення екстракційної фосфатної кислоти не знаходить широкого розповсюдження через їх малу ємкість за фтором та відсутність ефективних методів регенерації. Очистка екстракційної фосфатної кислоти органічними екстрагентами відрізняється складністю та багатостадійністю технології. У разі її використання необхідне будівництво спеціальних установок, що вимагають не менше витрати пари, ніж упарювання кислоти. До того ж екстракційні методи забезпечують очищення від усіх присутніх домішок, що не підходить для кормових фосфатів.

Один з перспективних методів знефторення екстракційної фосфатної кислоти – осаджувальний з використанням солей натрію. Однак, відомі в літературі методи знефторення солями лужних металів дозволяють отримувати розчини з відношенням $P_2O_5 : F$ від 60 до 150: 1, що недостатньо для отримання харчового продукту. Таким чином, наявних в літературі відомостей недостатньо для вибору ефективного методу очищення екстракційної фосфатної кислоти.

					<i>ДР.08.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	<i>Обґрунтування вибраного напрямку роботи</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Розробив</i>	<i>Саврук</i>						24	115
<i>Керівник.</i>	<i>Золотарьова</i>					<i>СНУ ім. В. Даля</i>		
<i>Консультант</i>						<i>каф. ХІЕ, гр.ТНР-193м</i>		
<i>Н. Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

Існуючі в літературі матеріали вказують на достатню велику кількість досліджень і способів очищення фосфатнокислотних розчинів від миш'яку. Достатньо ефективно використовувати органічні розчинники та в меншій мірі адсорбенти, ПАВ та іонітів. Недоліками цих методів є необхідність регенерації застосовуваних реагентів і висока їх вартість.

Найбільш прості та економічні осаджувальні методи. Використання сульфідів лужноземельних металів дозволяє очистити екстракційну фосфатну кислоту від миш'яку. Однак для очищення кислоти до кормових кондицій необхідне вдосконалення відомих способів.

					ДР.08.01.ПЗ	Лист
						25
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

3 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

3.1 Фізико-хімічні властивості речовин, що використовуються в роботі

Безводна фосфатна кислота (ортофосфатна) H_3PO_4 – прозорі гігроскопічні кристали, які при кімнатній температурі розпливаються на повітрі. Розплав фосфатної кислоти (температура плавлення 315,55К) легко переохолоджується. В переохолодженому стані вона є густою маслянистою рідиною з щільністю 1,88 г/см³.

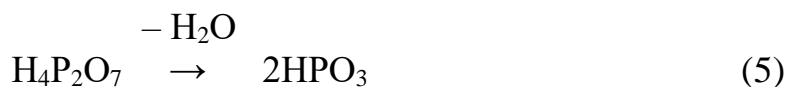
З водою фосфатна кислота утворює розчини будь-яких концентрацій. З висококонцентрованих розчинів вона кристалізується в вигляді напівгідрату $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, що плавиться при температурі 302,45К.

Фосфатна кислота як триосновна кислота утворює три ряди солей: однозаміщені $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ – дигідрофосфат кальцію (монокальційфосфат); двозаміщені CaHPO_4 – гідрофосфат кальцію (дикальційфосфат); тризаміщені $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – трикальційфосфат.

При нагріванні до 284°C фосфатна кислота втрачає воду та переходить в пірофосфатну кислоту:



при подальшому нагріванні до 400°C відщеплюється ще молекула води й утворюється метафосфатна кислота



					<i>ДР.08.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>	<i>Саврук</i>				<i>Теоретична частина</i>	<i>Лім.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>						26	115
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н. Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

При концентруванні фосфатної кислоти до 69-72%мас. P_2O_5 утворюється суміш ортофосфатної, пірофосфатної, полі фосфатної та інших кислот, яка носить назву «суперфосфатна» кислота та є вихідною сировиною для одержання рідких добрив.

Густина водних розчинів фосфатної кислоти змінюється в залежності від концентрації та температури.

При підвищенні температури в'язкість фосфатної кислоти знижується, а з підвищенням концентрації кислоти в'язкість підвищується [8].

Кальцинована сода – карбонат натрію, безводний вуглекислий натрій, хімічна формула – Na_2CO_3 . Молекулярна маса – 105,99 г/моль. Температура плавлення 854°C. Щільність – 2530 кг/м³, об'ємна щільність – 0,5-0,55 т/м³.

Добре розчиняється в воді, з підвищенням температури розчинність зростає. Водні розчини мають сильнолужні властивості.

Кальцинована сода здатна поглинати вологу з повітря та CO_2 і перетворюватися в гідрокарбонат [74].

Карбонат кальцію (крейда або вапняк), вуглекислий кальцій представляє собою тверді білі кристали, що мають тригональну структуру. Молекулярна маса – 100 г/моль. Розчинність при 25°C складає 0,00015 г/100 мл. Показник переломлення – 1,60.

Карбонат кальцію, що поступає на виробництво, має наступний склад, %мас.:

	Вапняк	Крейда
$CaCO_3$	92-96	85-86
$MgCO_3$	2	0,6-1,0
SiO_2 і нерозчинний осад	0,5-3,5	1,2-2,0
$CaSO_4$	0,3-0,5	0,1-0,3
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	0,3-0,6	0,2-0,4
Волога	до 0,5	12,0-13,0

Вапняк представляє собою тверду породу з щільністю 2,4-2,9 г/см³, крейда – м'яку пористу породу з щільністю 1,8-2,0 г/см³ [74].

Сульфід натрію (Na₂S) у звичайному стані представляє собою порошок білого кольору, дуже гігроскопічний. Молекулярна маса – 78 г/моль. Щільність – 1,856 г/см³. Температура плавлення – 1176°C.

Насичений розчин містить при 18°C 15,3%мас., при 90°C 36,4%мас. Na₂S. З водних розчинів нижче 48°C кристалізується Na₂S · 9H₂O, вище 48°C – Na₂S · 6H₂O.

Плавиться без розкладання, термічно стійкий. Технічний сульфід натрію жовтуватий або коричневий (червоний), містить в собі до 60%мас. сульфід натрію. Добре розчинний у воді, гідролізується за аніоном, створює в розчині сильнолужне середовище. При стоянні на повітрі розчин мутніє (колоїдна сірка) і жовтіє (забарвлення полісульфіду). Типовий відновник. Приєднує сірку. Вступає в реакції іонного обміну [75].

Аміак представляє собою безбарвний газ з характерним різким запахом ("нашатирного спирту"). Рідкий аміак – безбарвна рідина, що сильно переломлює світло. Хімічна формула – NH₃. Молекулярна маса аміаку складає 17,03 г/моль. Розчинність його у воді більше, ніж усіх інших газів: один об'єм води поглинає при 0°C близько 1200, а при 20°C – близько 700 об'ємів NH₃. Під звичайним тиском аміак зріджується при -33°C і твердіє при -78°C. Теплота плавлення NH₃ становить 6 кДж/моль. Критична температура аміаку 132°C, критичний тиск – 112 атм [76].

Безводний гідрофосфат кальцію представляє собою білі кристали. Кристалізується з водних розчинів з температурою вище 36°C у вигляді кристалогідрату CaHPO₄ · 2H₂O. Молекулярна маса – 136,06 г/моль. Щільність – 2,929 г/см³. Розчинність у воді складає 0,02 г/100 мл [75].

									Арк
									28
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

3.2 Теоретичні обґрунтування процесу очищення екстракційної фосфатної кислоти

КИСЛОТИ

Процес нейтралізації екстракційної фосфатної кислоти кальцинованою содою досить точно може бути представлений діаграмою розчинності в системі $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.1).

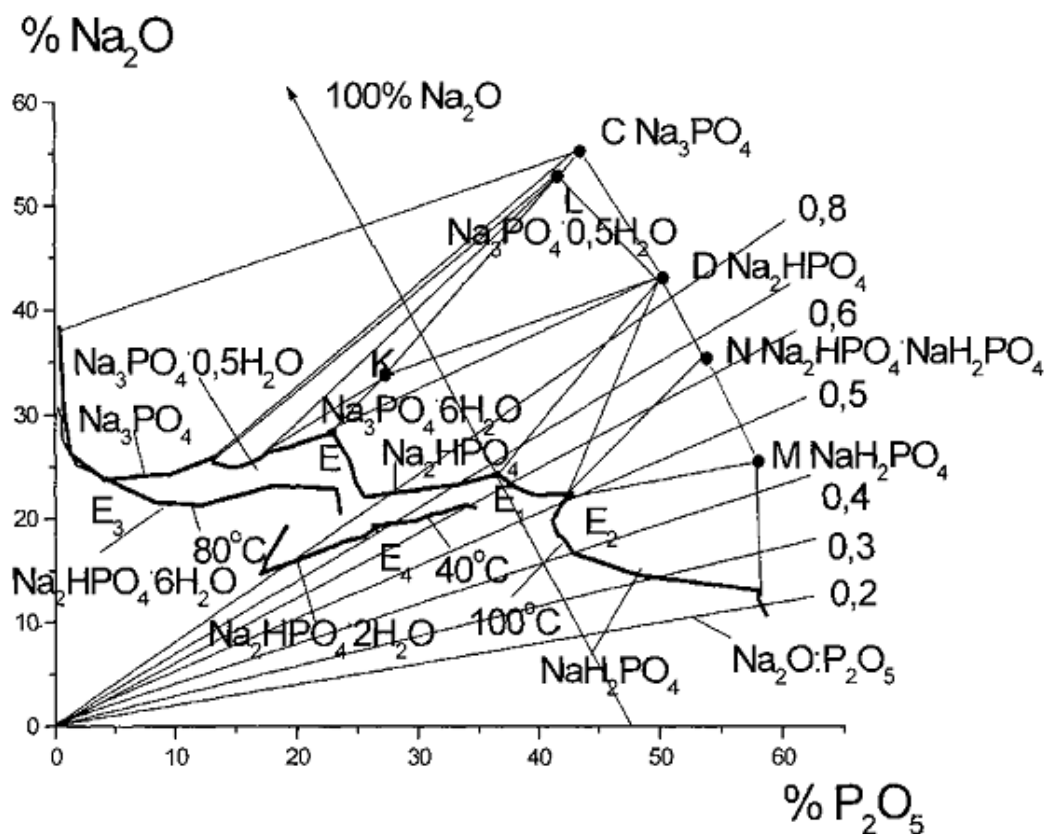


Рисунок 3.1 – Розчинність в системі при температурах 40, 80 і 100°C

Склад фосфатів натрію наведений в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Склад фосфатів натрію

Точка	Сіль	P_2O_5 , %(мас.)	Na_2O
М	NaH_2PO_4	59,17	25,83
Н	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{NaH}_2\text{PO}_4$	54,26	35,50
Д	Na_2HPO_4	50,00	43,66
С	Na_3PO_4	43,29	56,71
К	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	26,10	34,20
Л	$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	41,04	53,76

Поля кристалізації на діаграмі розчинності обмежені променями, що з'єднують евтонічні точки (E – E₄) з точками складу солі. На діаграмі також нанесені промені постійного складу (промені ізотермічного випаровування) системи та промені нейтралізації. Найважливішим параметром процесу осаджувального знефторення екстракційної фосфатної кислоти є залишкова концентрація фтору в кислоті, що залежить головним чином від розчинності утворених солей. Залежності розчинності кремнефториду натрію в чистій фосфатній кислоті від концентрації H₃PO₄ і фосфату натрію наведені на рис. 3.2. і 3.3.

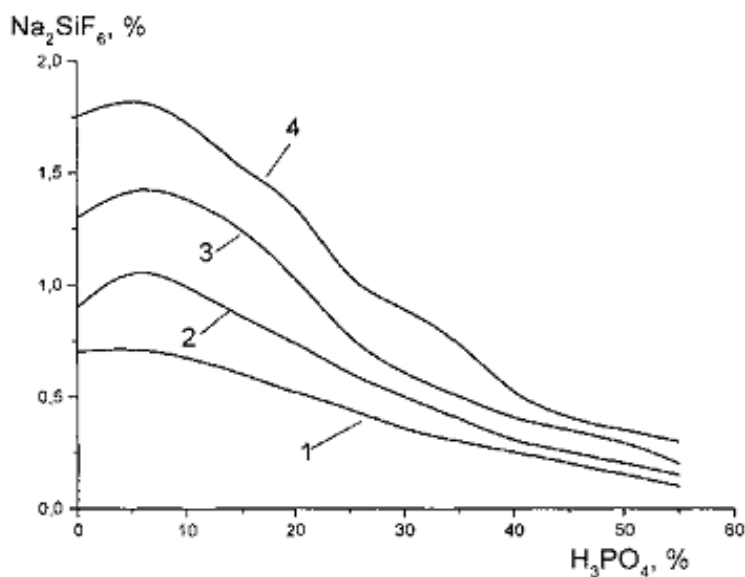
Розчинність Na₂SiF₆ в кислоті залежить від концентрації H₃PO₄ і іонів натрію, а також від температури процесу. Природа аніону солі-осаджувача практично не впливає на розчинність. Для досягнення залишкової концентрації фтору в дигідратній фосфатній кислоті (29-30% мас. P₂O₅), що дорівнює 0,1% мас. при 50°C, витрата натрієвих солей повинна складати 210% від стехіометрично необхідної кількості. Відповідно до розчинності кремнефториду натрію в даних умовах вказана витрата осаджувача є мінімально можливою [77].

Аналіз діаграми розчинності в системі Na₂O – P₂O₅ – H₂O дозволяє визначити межі проведення процесу нейтралізації екстракційної фосфатної кислоти содою. Існує два основних напрямки очищення екстракційних фосфоровмісних розчинів: 1) очищення розчину до потрібної кондиції та 2) залишення домішок в розчині з осадженням в якості напівпродукту фосфатів натрію-амонію. Таким чином, очищення екстракційної фосфатної кислоти може здійснена:

- двоступеневою нейтралізацією, при якій норма соди на першій стадії не перевищує 200% від стехіометрії на фторид-іон, з відділенням кремнефториду натрію;
- циклічним процесом з упарюванням гідрофосфату натрію;

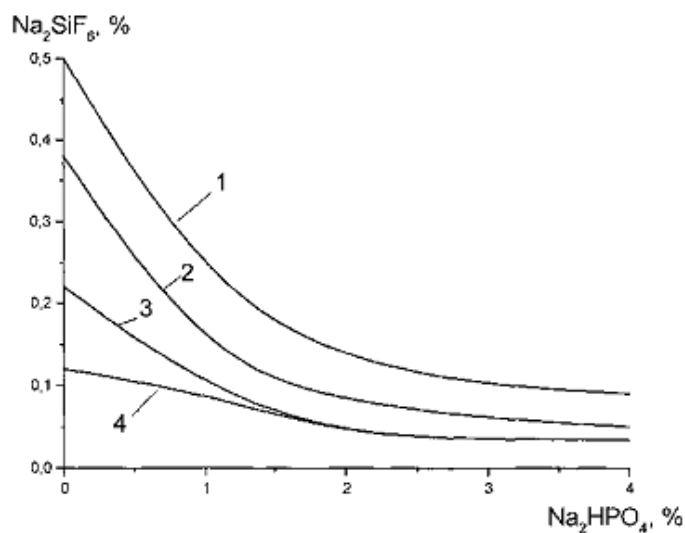
						Арк
						30
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.08.01.ПЗ	

– через одержання натрійамонійфосфату, з якого згодом при додаванні кальцієвої солі можна отримати гідрофосфат кальцію, дигідрофосфат кальцію та гідроксилапатит.



1 – 14°C; 2 – 30°C; 3 – 70°C

Рисунок 3.2 – Залежність розчинності кремнефториду натрію в фосфатній кислоті від концентрації H_3PO_4 при різній температурі



1 – 25%мас. P_2O_5 ; 2 – 30%мас. P_2O_5 ; 3 – 35%мас. P_2O_5 ; 4 – 39%мас. P_2O_5

Рисунок 3.3 – Залежність розчинності (в перерахунку на фтор) кремнефториду натрію в фосфатній кислоті від вмісту Na_2HPO_4 при 50°C

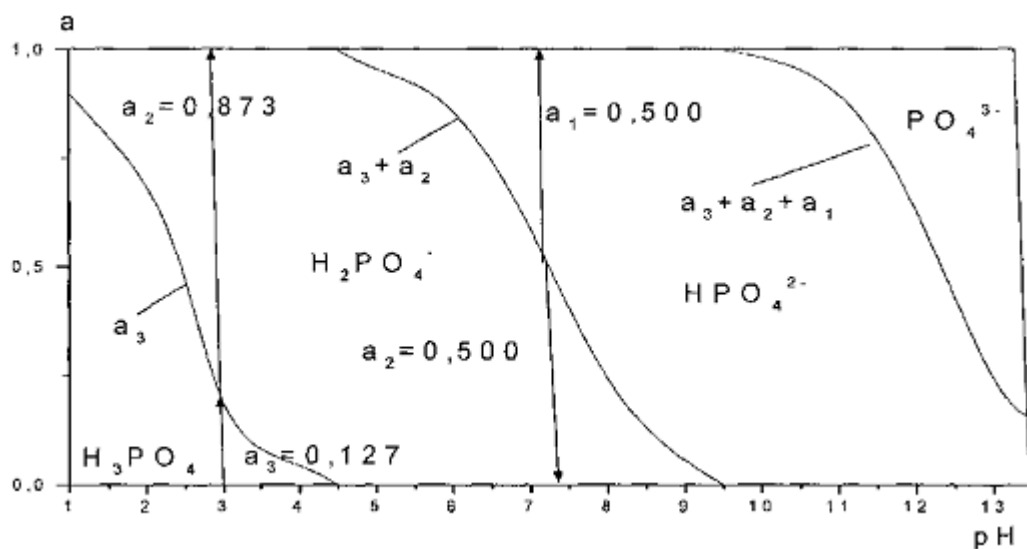
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата

ДР.08.01.ПЗ

Арк

31

При досягненні співвідношення $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 \sim 0,45$ при 40°C одночасно з кремнефторидом натрію буде кристалізуватися й дигідрофосфат натрію, що призведе до непродуктивних втрат фосфору, тому збільшення норми соди вище 200% недоцільно. При цьому значення рН буде знаходитися в межах 3-4, при подальшому збільшенні рН розчину відбувається гідроліз кремнефториду натрію, що збільшує вміст іонів фтору в розчині. Приблизне значення рН розчинів солей фосфатної кислоти може бути розраховане за допомогою розподільної діаграми, представлені на рис. 3.4, оскільки рН розчинів звичайних концентрацій близько до рН розчинів, в яких концентрація аніона солі максимальна [77].



a – частка кислоти, що присутня в будь-якій формі

Рисунок 3.4 – Розподільна діаграма для фосфатної кислоти

Обчислимо рН 0,1 розчину дигідрофосфату натрію, рис. 3.4 показує, що концентрація аніона H_2PO_4^- максимальна при $\text{pH} = 5$, отже, рН розчину буде знаходитися поблизу цього значення. Аналогічно рис. 3.5 свідчить, що поблизу $\text{pH} = 5$ $n = 2$ (n – ступінь утворення, або середнє число протонів, пов'язаних з іоном фосфату).

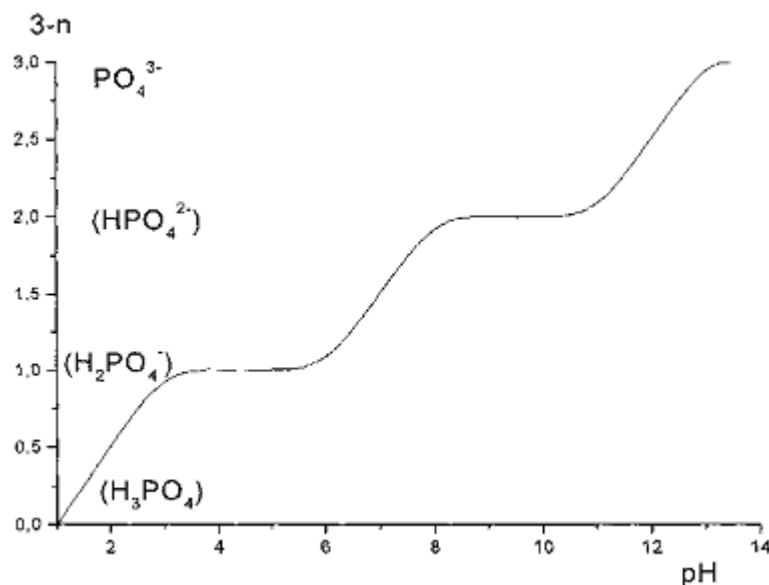


Рисунок 3.5 – Крива дисоціації фосфатної кислоти

Таким чином, можна зробити наступні припущення: $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ і $[\text{Na}^+]$ великі для концентрації розчину $\sim 0,1$ моль/л; $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ і $[\text{HPO}_4^{2-}]$ – трохи менше, $[\text{H}^+]$ – ще менше, а $[\text{OH}^-]$ і $[\text{PO}_4^{3-}]$ дуже малі. Запишемо рівняння умов рівноваги

$$[\text{H}^+] [\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 5,9 \cdot 10^{-3} [\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (6)$$

$$[\text{H}^+] [\text{HPO}_4^{2-}] = 6,15 \cdot 10^{-8} [\text{H}_2\text{PO}_4^-] \quad (7)$$

$$[\text{H}^+] [\text{PO}_4^{3-}] = 4,8 \cdot 10^{-13} [\text{HPO}_4^{2-}] \quad (8)$$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 1,00 \cdot 10^{-14} \quad (9)$$

електронейтральності

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}] \quad (10)$$

матеріального балансу

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = 0,1 \quad (11)$$

$$[\text{Na}^+] = 0,1 \quad (12)$$

Розв'яжемо рівняння (11) відносно $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ і підставимо отримане значення і вираз (12) в рівняння (10), щоб позбавитися від громіздких членів:

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{OH}^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + 2[\text{PO}_4^{3-}] \quad (13)$$

Вираз (13) – це рівняння протонної умови. Нехтуючи величинами $[\text{OH}^-]$ і $[\text{PO}_4^{3-}]$ в рівнянні (13), знаходимо

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_3\text{PO}_4] = [\text{HPO}_4^{2-}] \quad (14)$$

Нехтування в рівнянні (11) всіма частками, крім H_2PO_4^- , дає $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0,1$, тоді

$$[\text{H}^+] = 5,9 \cdot 10^{-2} [\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (15)$$

Підставляючи вираз (15) в рівняння (14), отримаємо

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 1,6 [\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (16)$$

Помножуючи рівняння (6) і (7) і підставляючи отриманий результат у вираз (16), знаходимо

$$1,6 [\text{H}^+]^2 = 3,6 \cdot 10^{-10}; \quad [\text{H}^+] = 1,85 \cdot 10^{-5}; \quad \text{pH} = 4,73.$$

Аналогічно можна визначити значення рН розчинів дигідрофосфату кальцію натрію різних концентрацій.

На рис. 3.6 приведена залежність рН насичених водних розчинів фосфатів натрію від відносини $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$.

При збільшенні температури процесу нейтралізацію екстракційної фосфатної кислоти можна вести до більшого співвідношення $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$, але при цьому збільшується розчинність кремнефториду натрію (рис. 3.2), що веде до зменшення ступеня знефторення. При роботі з розбавленими розчинами, тобто при концентрації кислоти менше 15% мас. P_2O_5 спостерігається висока розчинність кремнефтористих солей, яка в кілька разів вище, ніж в концентрованих кислотах, до того ж при зменшенні кількості P_2O_5 в розчині збільшується співвідношення домішки / P_2O_5 .

Із вище викладеного можна зробити висновок, що нейтралізацію екстракційної фосфатної кислоти необхідно проводити в певному інтервалі співвідношень $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5$, при якому може бути досягнута оптимальний ступінь знефторення, це співвідношення регулюється кількістю соди, що вводиться в процес.

					ДР.08.01.ПЗ	Арк
						35
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

4.1 Мета експерименту

Метою роботи є дослідження технологічних умов одержання високоякісного дигідрофосфату кальцію на основі очищеної від фтору та миш'яку екстракційної фосфатної кислоти. Досягнення поставленої мети включає в себе дослідження впливу:

- кількості карбонату кальцію на ступінь знефторення екстракційної фосфатної кислоти;
- значення рН на процес доочищення екстракційної фосфатної кислоти;
- кількості сульфиду натрію та концентрації фосфатної кислоти, добавки кальційвмісного реагенту, ступеня нейтралізації фосфатно кислоти та температури на ступінь виділення миш'яку в тверду фазу.

4.2 Методика експерименту та опис експериментальної установки

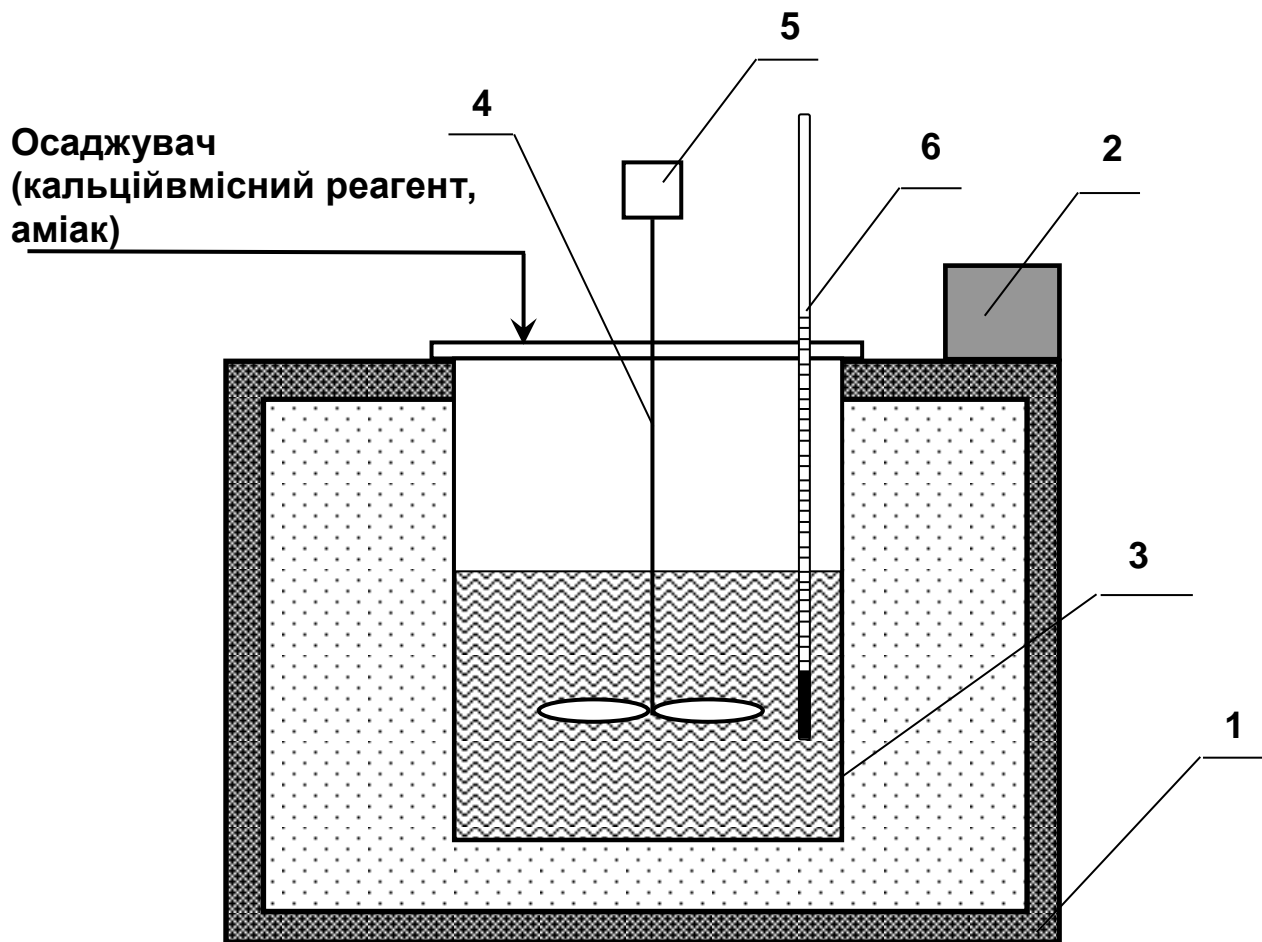
Дослідження процесу очищення екстракційної фосфатної кислоти від фторид-іону проводилися з використанням екстракційної фосфатної кислоти, що отримана в дигідратному режимі та містить, %мас.: P_2O_5 – 25; CaO – 1,47; F – 1,05; SO_4^{2-} – 0,2.

Очищення екстракційної фосфатної кислоти запропоновано здійснювати в два ступеня: на першому ступені – осадження фторид-іону карбонатом натрію, на другому – глибоке осадження цього компоненту амонізацією розчину кислоти.

Експериментальна установка складається з: термостату (поз. 1) з блоком управління (поз. 2), що призначений для підтримування заданої температури реакційного середовища; реактора (поз. 3); механічної мішалки (поз. 4), яка

					<i>ДР.08.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>	<i>Саврук</i>				<i>Експериментальна частина</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>						36	115
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н. Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

забезпечує швидкість обертання 300 об/хв.; приводу мішалки (поз. 5) та ртутного термометра.



1 – термостат; 2 – блок управління; 3 – реактор; 4 – механічна мішалка;
5 – привід мішалки; 6 – ртутний термометр

Рисунок 4.1 – Експериментальна установка

Осадження фторид-іонів, що містяться в екстракційній фосфатній кислоті, здійснюється в реакторі. До вихідної фосфатної кислоти, нагрітої до температури 40°C, додається карбонат натрію в заданій кількості. Утворення осаду кремнефториду натрію відбувається при сталій температурі та безперервному перемішуванні реакційного середовища на протязі 1 години. Температура реакційного середовища контролюється за допомогою термометра.

Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

ДР.08.01.ПЗ

Арк.
37

По закінченню процесу осадження одержану суспензію направляють на фільтрацію. Відокремлення осаду кремнефториду натрію здійснюється на вакуум-фільтрі, котрий складається з вакуум-насосу, колби Бунзена та фільтрувальної лійки Бюхнера. Після фільтрації вимірювали рН розчину очищеної фосфатної кислоти та визначали в ній вміст P_2O_5 , CaO та F^- .

Осадження миш'яку, що міститься в екстракційній фосфатній кислоті, проводили сульфідом натрію. Вплив кількості сульфиду натрію та концентрації фосфатної кислоти, добавки кальційвмісного реагенту досліджували при температурі $25^\circ C$ в експериментальній установці, наведеній на рис. 4.1. Досліджувана екстракційна фосфатна кислота містить $P_2O_5 - 25\%$ мас. та $0,0021\%$ мас. As.

З метою дослідження впливу температури процес очищення екстракційної фосфатної кислоти від миш'яку проводили при температурах $25, 50$ та $75^\circ C$ в експериментальній установці (рис. 4.1) за описаною вище методикою.

Вплив рН реакційного середовища на процес очищення екстракційної фосфатної кислоти від фторид-іону та миш'яку вивчався за описаною вище методикою в експериментальній установці, показаній на рис. 4.1

Розчин очищеної фосфатної кислоти аналізувався на залишковий вміст миш'яку.

4.3 Методика аналізів

4.3.1 Визначення вмісту P_2O_5 в екстракційній фосфатній кислоті фотометричним методом

Сутність методу: метод визначення вмісту P_2O_5 в екстракційній фосфатній кислоті полягає в утворенні фосфатнованадієвомолибденового комплексу, що має жовте забарвлення, з наступним фотометричним вимірюванням оптичної густини комплексу по відношенню до розчину порівняння, в якому міститься певна кількість фосфору.

									Арк.
									38
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

Апаратура, реактиви та розчини: фотоелектроколориметр КФК-2 ($\lambda = 440$ нм); сушильна шафа ШС-40; ексикатор, заповнений осушувачем; кислота азотна густиною $1,4$ г/см³ і розбавлена $1 : 2$; кислота сірчана по ГОСТ 4204; кислота соляна, 20%-вий розчин; фенолфталеїн, 0,1%-вий розчин; гідроксид натрію, 10%-вий розчин; дигідрофосфат калію по ГОСТ4198 марки «хч».

Розчин, що містить 4 мг P_2O_5 в 1 см³, готують наступним чином: $8-9$ г дигідрофосфату калію висушується у шафі сушильній ($100-105^\circ C$) дві години, охолоджується у ексикаторі $40-60$ хвилин. $7,6696$ г висушеного дигідрофосфату калію розчиняють у воді з 5 см³ азотної кислоти, переносять у мірну колбу ємкістю 1 дм³, доливають водою при температурі $20^\circ C$ до мітки та ретельно перемішують.

Робочий розчин, що містить $0,2$ мг P_2O_5 в 1 см³, готують наступним чином: 50 см³ розчину дигідрофосфату калію, який містить 4 мг P_2O_5 в 1 см³, відбирають піпеткою в мірну колбу ємкістю 1 дм³ та доливають водою при температурі $20^\circ C$ до мітки та перемішують.

Суміш ванадієвомолібденову готують наступним чином:

- розчин А (азотна кислота, розбавлена $1 : 2$);
- розчин Б (амоній ванадієво-кислий мета, 0,25%-вий розчин): $2,5$ г амонію ванадієво-кислого мета розчиняють в 500 см³ гарячої води температурою $60-90^\circ C$, додають 20 см³ азотної кислоти густиною $1,4$ г/см³, охолоджують, переносять в мірну колбу ємкістю 1 дм³, доливають водою до мітки і, якщо необхідно, фільтрують;
- розчин В (амоній молібденово-кислий, 5%-вий розчин): 50 г амонію молібденово-кислого розчиняють в 500 см³ води при температурі $50^\circ C$, переносять в мірну колбу ємкістю 1 дм³, доливають водою до мітки і, якщо необхідно, фільтрують;
- розчин Г: змішують рівні об'єми розчинів А, Б і В у вказаній послідовності та фільтрують; розчин зберігається в плашці з темного скла.

									Арк.
									39
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

ДР.08.01.ПЗ

З метою побудови градуовального графіку в п'ять мірних колб ємкістю 100 см³ вводять робочі розчини об'ємом 10; 15; 17,5; 20 см³. Розбавляють водою до об'єму приблизно 30 см³. Після цього приливають 40 см³ розчину Г. Розчини доливають водою до мітки при температурі 20°C та перемішують.

Через 15 хвилин вимірюють оптичну густину забарвлених робочих розчинів по відношенню до розчина порівняння.

Робочі розчини готують одночасно з приготуванням аналізованого розчину, причому оптичну густину робочих розчинів вимірюють на початку і наприкінці аналізу, визначають середнє арифметичне та будують градуовальний графік, відкладаючи на осі абсцис концентрацію Р₂О₅ в 100 см³ розчину в міліграмах, а на осі ординат значення оптичної густини, що їм відповідають.

15 см³ аналізованого розчину відбирають в стакан ємкістю 200-400 см³, додають 1-2 краплі фенолфталеїну, нейтралізують розчином гідроксида натрію до появи рожевого кольору, додають розчин соляної кислоти до тих пір, поки не зникне каламуть та потім ще 2 краплі надлишку кислоти, кип'ятять 15-20 хвилини, переносять до мірної колби ємкістю 100 см³, доливають 25 см³ розчину Г, доливають водою до мітки при температурі 20°C, перемішують та аналізують.

Масова частка фосфору (у перерахуванні на Р₂О₅) у відсотках розраховується за формулою [78]:

$$\tilde{O} = \frac{m_1 \cdot V_1 \cdot 100}{V_2 \cdot m \cdot 1000}, \quad (17)$$

де m_1 – вміст Р₂О₅ в аналізованій пробі, обчислений за формулою (18), мг;

V_2 – об'єм мірної колби, см³;

100 – коефіцієнт перерахунку в відсотки;

V_2 – об'єм аналізованого розчину, взятий для випробування, см³;

m – маса наважки кислоти, г;

									Арк.
									40
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

1000 – коефіцієнт узгодження одиниць маси.

Маса P_2O_5 в аналізованій пробі, визначена за градувальним графіком (в мг) [78]:

$$m_1 = 0,2 \cdot V'_1 + 0,2 \cdot (V'_2 - V'_1) \cdot \frac{D - D_1}{D_2 - D_1}, \quad (18)$$

- де 0,2 – масова частка P_2O_5 в робочому розчині дигідрофосфату калію, мг/см³;
- V'_1, V'_2 – об'єми робочого розчину дигідрофосфату калію, що взяті для приготування розчинів порівняння, см³;
- D – оптична густина аналізованого розчину;
- D_1, D_2 – оптичні густини розчинів порівняння об'ємом V'_1 і V'_2 відповідно [78].

4.3.2 Визначення вмісту миш'яку в екстракційній фосфатній кислоті фотометричним способом

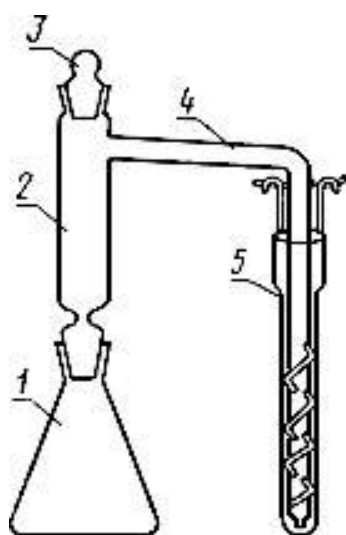
Апаратура, реактиви та розчини: кислота соляна по ГОСТ 3118-77, густиною 1,19 г/см³; олово двохлористе по ТУ 6-09-5393-78 (40 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в суміші 25 см³ і 75 см³ соляної кислоти при нагріванні); калій йодистий по ГОСТ 4232-74, 15%-вий розчин; цинк металевий по ТУ 6-09-5294-86 гранульований, який не містить миш'яку; калій бромистий по ГОСТ 4160-74; калій бромноватокислий по ГОСТ 4457-74; бромід-броматний розчин (20 г бромистого калію і 5,2 г бромноватокислого калію у воді і доводять об'єм водою до 200 см³); свинець оцтовокислий по ГОСТ 1027-67, 5%-вий розчин; срібло азотнокисле по ГОСТ 1277-75 «ч.д.а»; диметилформамід по ГОСТ 20289-74; 1-ефедрин фармакопейний; натрію діетилдитіокарбамат по ГОСТ 8864-71; папір, просочений розчином оцтовокислого свинцю по ГОСТ 4517-87; срібла діетилдитіокарбамат (2,25 г

									Арк.
									41
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

ДР.08.01.ПЗ

діетилдитіокарбамату натрію розчиняють в 100 см³ дистильованої води і осаджують невеликими порціями розчину нітрату срібла, приготованого розчиненням 1,7 г AgNO₃ в 100 см³ дистильованої води; осад промивають водою, фільтрують і висушують на повітрі в темному місці, зберігають у склянці з темного скла); поглинювальний розчин (в 1000 см³ диметилформаміду розчиняють 0,25 г діетилдитіокарбамату срібла і 0,25 г 1-ефедрину при інтенсивному перемішуванні протягом 1 години, після цього розчин фільтрують через паперовий фільтр в суху склянку з темного скла); розчин А (розчин миш'яку по ГОСТ 4212-76, що містить 0,1 мг As³⁺); розчин Б (2,5 см³ розчину А поміщають в мірну колбу місткістю 250 см³, доливають водою до мітки і перемішують; вода дистильована згідно па ГОСТ6709-72; колориметр фотоелектричний КФК.

Прилад для визначення миш'яку (рис. 4.2) складається з конічною колби (поз. 1) місткістю 100 см³, в яку вставляється на шліфі фільтруюча насадка (поз. 2) для заповнення папером, просоченим розчином оцтовокислого свинцю. Зверху насадка закривається пришліфованою пробкою (поз. 3). Насадка має бічне відвід (поз. 4), що закінчується капіляром і нагвинченою припаяною скляною спіраллю.



1 – конічна колба; 2 – фільтруюча насадка; 3 – пробка; 4 – боковий відвід;
5 – поглинювальний посуд

Рисунок 4.2 – Прилад для визначення миш'яку

						Арк.
						42
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.08.01.ПЗ

Поглинювальний посуд (поз. 5) представляє собою пробірку з розширенням зверху і гачками для підвішування на бічному відводі фільтруючої насадки. Довжина вузької частини пробірки 10-11 см, внутрішній діаметр – 1 см. Висота розширеної частини – 3 см.

З метою побудови градуювального графіку готується серія зразкових розчинів: в колби для відгону миш'яку вносять 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15 см³ розчину Б, що відповідає 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010; 0,012; 0,015 мг As³⁺.

У колби додають до 30 см³ води, 10 см³ соляної кислоти, 2 см³ розчину йодистого калію і 2 см³ хлористого олова. Розчин перемішують і залишають на 15 хв.

Збирають прилад: фільтраційну колонку заповнюють сухим папером, просоченим розчином оцтовокислого свинцю. У поглинювальний посуд наливають 5 см³ розчину діетилдитіокарбамату срібла в диметилформаміді, поміщають всередину трубку бічного відводу та підвішують посуд до відводу на гачках. У колбу для відгону поміщають 5 г металевого цинку та швидко закривають колбу колонкою.

Відгонку миш'яку ведуть протягом 1 години, після цього вимірюють оптичні густини зразкових розчинів по відношенню до розчину порівняння при довжині хвилі (540 ± 10) нм в кюветах з товщиною світлопоглинаючого шару 10 мм.

В якості розчин порівняння застосовують поглинювальний розчин.

За отриманими даними будується градуювальний графік, відкладаючи по осі абсцис маси миш'яку (в міліграмах), що містяться в зразкових розчинах, по осі ординат – відповідні їм значення оптичної густини.

50 г кислоти зважують (результат зважування в грамах записують з точністю до другого десяткового знака), розчиняють у воді в мірній колбі місткістю 250 см³, добавляють водою до мітки та перемішують.

25-30 см³ розчину кислоти поміщають в конічну колбу приладу, додають до 30 см³ води, 5 см³ соляної кислоти, 1 см³ бромід-броматного

					ДР.08.01.ПЗ	Арк.
						43
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

розчину. Нагрівають на киплячій водянній бані і залишають розчин на 10 хв. Потім розчин охолоджують, додають воду приблизно до 30-35 см³, 5 см³ соляної кислоти, 2 см³ розчину йодистого калію і 2 см³ розчину хлористого олова. Розчин перемішують і витримують протягом 15 хв.

Збирають прилад для визначення миш'яку. Відгонку миш'яку і вимірювання оптичної густини аналізованих розчинів проводять, як зазначено вище.

Масову частку миш'яку у відсотках обчислюють за формулою [79]:

$$\tilde{O} = \frac{m_1 \cdot 250_1 \cdot 100}{V \cdot m \cdot 1000}, \quad (19)$$

де m_1 – маса миш'яку, знайдена по градуювальному графіку, мг;

V – об'єм розчину, взятий для визначення, см³;

m – маса наважки кислоти, г.

4.3.3 Визначення вмісту фторид-іонів в екстракційній фосфатній кислоті

Метод дозволяє визначати сумарну концентрацію. Для визначення застосовується електродна система, яка складається з фторидного іоноселективного електрода та допоміжного хлор-срібного електрода. Вимірювання потенціалу фторидного електрода проводять іономіром.

Апаратура, реактиви та розчини: іономер типу ЕВ-74; термометр; мішалка магнітна; електрод фторидний типу ЕГ-У1 по ТУ-6-08-487; колби по ГОСТ 1770; піпетки по ГОСТ 20292; склянки по ГОСТ 25336; натрій фтористий по ГОСТ 4463; натрій лимоннокислий тризаміщений по ГОСТ 22280; натрій сірчаноокислий, триводний по ГОСТ 199; кислота соляна по ГОСТ 3118; натрій хлористий по ГОСТ 4233; кислота оцтова по ГОСТ 61; трилон Б по ГОСТ 10652; спирт етиловий ректифікований по ГОСТ 5962; вода дистильована по ГОСТ 6709.

									Арк.
									44
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

ДР.08.01.ПЗ

Приготування основного градуовального розчину фториду натрію концентрацією 0,1 моль/дм³. У мірну колбу місткістю 1000 см³ поміщають 4,1990 г фториду натрію, висушеного попередньо до постійної маси при 105°С, розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм розчину до мітки. Цей розчин має значення рF = 1 (масову концентрацію фториду 1,9 г/дм³). Розчин зберігають в поліетиленовому посуді з щільно закритою пробкою.

Приготування робочих градуовальних розчинів фтористого натрію концентрацією 0,01; 0,001; 0,0001 і 0,00001 моль/дм³.

Для приготування 0,01 моль/дм³ розчину фтористого натрію 10 см³ основного градуовального розчину розбавляють дистильованою водою до 100 см³ в мірній колбі. Цей розчин має значення рF = 2 (масову концентрацію фториду 190 мг /дм³).

0,001 моль/дм³ розчин фтористого натрію готують розбавленням 10 см³ 0,01 моль/дм³ розчину до 100 см³ дистильованою водою в мірній колбі. Даний розчин має значення рF = 3 (масову концентрацію фториду 19 мг/дм³).

Для приготування 0,0001 моль/дм³ розчину фтористого натрію 10 см³ 0,001 моль/дм³ розчину розбавляють дистильованою водою до 100 см³ в мірній колбі. Цей розчин має значення рF = 4 (масову концентрацію фториду 1,9 мг/дм³).

Для приготування 0,00001 моль/дм³ розчин фтористого натрію готують розбавленням 10 см³ 0,0001 моль/дм³ розчину до 100 см³ дистильованою водою в мірній колбі. Цей розчин має значення рF = 5 (масову концентрацію фториду 0,19 мг/дм³).

Всі робочі градуовальні розчини готують в день побудови і перевірки градуовального графіка та зберігають їх в поліетиленовому посуді.

Приготування ацетатно-цитратного буферного розчину (рН = 5 ± 0,2). У мірну колбу місткістю 500 см³ поміщають 52,00 г оцтевокислого натрію, 29,20 г хлористого натрію, 3,00 г лимоннокислого натрію, 0,30 г трилону Б і 8 см³ оцтової кислоти. Доливають 200-300 см³ дистильованої води, розчиняють

						Арк.
					ДР.08.01.ПЗ	45
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

солі і доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою. рН розчину перевіряють потенціометрично і, при необхідності, доводять до необхідного значення рН розчином їдкою натру або оцтовою кислотою.

Підготовка до роботи фторидного електрода. Новий фторидний електрод слід попередньо витримати зануреним у розчин фтористого натрію концентрацією $0,001 \text{ моль/дм}^3$ протягом доби, а потім ретельно промити дистильованою водою.

Побудова градуювального графіка. У склянку місткістю 50 см^3 вливають $20,0 \text{ см}^3$ $0,00001 \text{ моль/дм}^3$ робочого градуювального розчину ($\text{pF} = 5$), поміщають в розчин магніт від магнітної мішалки, доливають 10 см^3 ацетатно-цитратного буферного розчину. Стале значення рівноважного потенціалу вимірюють в мілівольтах при перемішуванні розчину магнітною мішалкою. Після цього електроди ретельно кілька разів відмивають в дистильованій воді. У другій склянку місткістю 50 см^3 наливають 20 см^3 $0,0001 \text{ моль/дм}^3$ ($\text{PF} = 4$) робочого градуювального розчину, занурюють в розчин магніт, доливають 10 см^3 буферного розчину, включають магнітну мішалку та вимірюють стале значення потенціалу в мілівольтах. Далі аналогічним способом вимірюють потенціали електрода в $0,001 \text{ моль/дм}^3$ робочому градуювальному розчині ($\text{pF} = 3$) і в $0,01 \text{ моль/дм}^3$ розчині ($\text{PF} = 2$). При виконанні вимірювань необхідно стежити за тим, щоб на поверхні мембрани фторидного електрода не налипали бульбашки повітря.

Час встановлення рівноважного потенціалу в діапазоні $\text{pF} = 5$ і вище становить 10 хв , при більш високих концентраціях фториду, тобто при pF менше 5 , час встановлення рівноваги 3 хв .

За результатами вимірювань будують градуювальний графік, відкладаючи по осі абсцис значення pF градуювальних розчинів, а по осі ординат – значення потенціалу в мілівольтах.

Градуювальний графік слід перевіряти кожен раз перед роботою по двом-трьом робочим градуювальним розчинам. При побудові градуювального

						Арк.
						46
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.08.01.ПЗ

графіка перевіряють одночасно правильність роботи фторидного електрода (крутизна характеристики електрода). При вимірюванні потенціалів робочих градууювальних розчинів він повинен змінюватися від розчину до розчину на значення (56 ± 3) мВ. Якщо така залежність значення потенціалу від рF не дотримується, то фторидний електрод слід регенерувати вимочуванням в $0,001$ моль/дм³ розчині фтористого натрію протягом доби, а потім ретельно відмити дистильованою водою.

Проведення аналізу. У склянку місткістю 50 см³ поміщають 20 см³ аналізованої проби очищеної екстракційної фосфатної кислоти. Потім поміщають в розчин магніт від магнітної мішалки, доливають 10 см³ ацетатно-цитратного буферного розчину і занурюють в розчин ретельно промиті дистильованою водою фторидний і допоміжний електроди, стежачи за тим, щоб до поверхні мембрани фторидного електрода не прилипали бульбашки повітря. Перемішують розчин магнітною мішалкою і через $3-10$ хв. відраховують стає значення рівноважного потенціалу в мілівольтах. За градууювальним графіком знаходять значення рF аналізованої проби. Знаючи значення рF аналізованої проби фосфатної кислоти за таблицею перерахунку (табл. 4.1) знаходять масову концентрацію фторидів в мг/ дм³.

У склянку місткістю 50 см³ поміщають 20 см³ аналізованої фосфатної кислоти, вводять градууювальну пробу із заздалегідь відомою концентрацією фторидів (добавку). Значення концентрації добавки в отриманому розчині повинно знаходитися в тому ж діапазоні, що і концентрація фторидів, визначена перед цим. Визначення масової концентрації фторидів в аналізованій пробі фосфатної кислоти з введеною в неї добавкою проводять як в попередньому випадку.

Обробка результатів. За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень. Результат вважають задовільним, якщо знайдене значення похибки не перевищує $25-30\%$ з $P = 0,95$ при масовій концентрації фторидів $0,1-0,15$ мг/дм³; 15% при

						Арк.
					ДР.08.01.ПЗ	47
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

концентрації 0,2-0,5 мг/дм³ і 7% при концентрації фторидів більше 0,5 мг/дм³ [80].

Таблиця 4.1 – Таблиця перерахунку рF в мг/дм³ фторид-іонів

рF	мг/дм ³	рF	мг/дм ³	рF	мг/дм ³	рF	мг/дм ³	рF	мг/дм ³	рF	мг/дм ³	рF	мг/дм ³
5,28	0,10	4,86	0,26	4,54	0,55	4,22	1,15	3,90	2,39	3,58	4,99	3,26	10,45
5,24	0,11	4,84	0,27	4,52	0,57	4,20	1,20	3,88	2,50	3,56	5,23	3,24	10,93
5,20	0,12	4,82	0,28	4,50	0,60	4,18	1,26	3,86	2,62	3,54	5,47	3,22	11,46
5,16	0,13	4,80	0,29	4,48	0,63	4,16	1,31	3,84	2,76	3,52	5,74	3,20	11,99
5,13	0,14	4,78	0,32	4,46	0,66	4,14	1,38	3,82	2,87	3,50	6,00	3,18	12,56
5,10	0,15	4,76	0,33	4,44	0,69	4,12	1,44	3,80	2,90	3,48	6,29	3,16	13,15
5,07	0,16	4,74	0,35	4,42	0,72	4,10	1,51	3,78	3,15	3,46	6,59	3,14	13,78
5,04	0,17	4,72	0,36	4,40	0,76	4,08	1,58	3,76	3,31	3,44	6,89	3,12	14,42
5,02	0,18	4,70	0,38	4,38	0,79	4,06	1,65	3,74	3,46	3,42	7,22	3,10	15,09
5,00	0,19	4,68	0,40	4,36	0,83	4,04	1,73	3,72	3,63	3,40	7,56	3,08	15,81
4,98	0,20	4,66	0,42	4,34	0,87	4,02	1,81	3,70	3,80	3,38	7,92	3,06	16,55
4,96	0,21	4,64	0,44	4,32	0,92	4,00	1,90	3,68	3,97	3,36	8,30	3,04	17,33
4,94	0,22	4,62	0,46	4,30	0,95	3,98	2,00	3,66	4,16	3,34	8,68	3,02	18,15
4,92	0,23	4,60	0,48	4,28	1,00	3,96	2,09	3,64	4,35	3,32	9,10	3,00	19,00
4,90	0,24	4,58	0,50	4,26	1,05	3,94	2,19	3,62	4,56	3,30	9,52		
4,88	0,25	4,56	0,52	4,24	1,09	3,92	2,28	3,60	4,77	3,28	9,975		

4.3.4 Визначення вмісту СаО в екстракційній фосфатній кислоті титриметричним комплексометричним методом

Метод заснований на прямому комплексометричному титруванні іонів кальцію розчином трилону Б в присутності індикатора флуорексона.

Апаратура, реактиви та розчини: гідроксид натрію по ГОСТ 4328; калій хлористий по ГОСТ 4234; малахітовий зелений (спиртовий розчин з масовою концентрацією 2 г/дм³); флуорексон (суміш з хлористим калієм в масовому співвідношенні 1 : 100).

10 г аналізованої фосфатної кислоти зважують (результат зважування в грамах записують з точністю до другого десяткового знаку), переносять в конічну колбу ємкістю 300 см³, добавляють 100 см³ води і нагрівають до кипіння і кип'ятять 5-10 хв. Розчин охолоджують, доливають 3-4 краплі розчину малахітова зеленого, невеликими порціями, при перемішуванні,

розчин гідроксиду калію до знебарвлення розчину і 12-15 см³ в надлишок. Додають 0,1-0,15 г суміші індикатора флуорексон з хлористим калієм і титрують розчином трилону Б (з молярною концентрацією 0,0125 моль/дм³) до зникнення зеленої флуоресценції і появи рожевого забарвлення розчину.

Масову частку оксиду кальцію у відсотках обчислюють за формулою [81]:

$$\tilde{O} = \frac{V_1 \cdot K \cdot c \cdot 100}{m}, \quad (20)$$

де V_1 – об'єм трилону Б, витрачений на титрування, см³;

K – поправочний коефіцієнт розчину трилону Б;

c – масова концентрація розчину трилону Б по оксиду кальцію, г/см³;

m – маса наважки кислоти, г.

4.4 Результати експерименту та їх обговорення

4.4.1 Вплив кількості карбонату кальцію на ступінь знефторення екстракційної фосфатної кислоти

Дослідження з осадження фторид-іону в вигляді кремнефториду натрію проводили при температурі 40°C. Карбонат натрію вводили в кількості від 100 до 1000% від стехіометричної норми на осадження фтору. Результати експерименту наведені в табл. 4.2.

Ступінь знефторення екстракційної фосфатної кислоти визначається з формули:

$$\alpha = \frac{(F_{\text{н.д.}}^- - F_{\text{эф.}}^-) \cdot 100}{F_{\text{н.д.}}^-}, \quad (21)$$

						ДР.08.01.ПЗ	Арк. 49
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата			

де $F_{\text{вх.}}^-$ – початковий вміст фторид-іону в кислоті, %мас;
 $F_{\text{вих.}}^-$ – залишковий вміст фторид-іону в кислоті, %мас.

Зняття вологого, невідмитого осаду розраховується за формулою

$$\ddot{I} = \frac{G_{\text{вх.}}}{S \cdot t}, \quad (22)$$

де $G_{\text{ос}}$ – маса вологого, невідмитого осаду, кг;
 S – площа фільтру, м²;
 t – час фільтрування, година.

Таблиця 4.2 – Вплив кількості карбонату натрію на показники знефторення екстракційної фосфатної кислоти, температура 40°C

Норма Na ₂ CO ₃ від стехіометрії на фторид-іон	рН	Вміст в рідкій фазі, %мас.			P ₂ O ₅ : F ⁻	Ступінь знефторення, %	Зняття вологого, невідмитого осаду, кг/м ² · година
		P ₂ O ₅	CaO	F ⁻			
100	0,20	24,0	0,47	0,50	50 : 1	51	750
200	0,30	23,5	0,48	0,41	62 : 1	60	670
400	0,55	22,8	0,49	0,30	85 : 1	72	560
800	1,20	22,3	0,50	0,15	175 : 1	85	410
1000	1,60	21,9	0,50	0,10	272 : 1	90	320

Зі збільшенням норми осаджувального реагенту від 100 до 1000% від стехіометрії на фторид-іон ступінь знефторення підвищується від 51% до 90%, однак зняття вологого, невідмитого осаду при цьому знижується майже в 3 рази.

Отже, на першій стадії знефторення екстракційної фосфатної кислоти доцільно проводити карбонатом натрію в кількості, що не перевищує 200% від стехіометрії на фторид-іон. Це забезпечить невисоку витрату дорогого реагенту – карбонату натрію (кальцинованої соди) та прийнятні показники фільтрації утвореної суспензій. Ступінь знефторення буде в межах 50-60%.

4.4.2 Вплив значення рН на процес доочищення екстракційної фосфатної кислоти

Знефторений на першій стадії розчин екстракційної фосфатної кислоти, піддавали амонізації до рН в межах 2,4 – 5,0. При цьому ступінь переходу фторид-іону в тверду фазу збільшився від 60 до 98%. Причому вже при значенні рН = 3, фторид-іони на 94% випали в осад. При цьому P₂O₅ переходить в тверду фазу на 4%, а іони кальцію на 78%. Повністю останні випадають в осад при рН > 4 (табл. 4.3, рис.4.3). У цих же умовах в твердій фазі є також ді-, при рН ~ 5 і гідрофосфат амонію.

Таблиця 4.3 – Вплив значення рН на процес доочищення екстракційної фосфатної кислоти, температура 80°C

рН	Вміст в рідкій фазі, %мас.			Співвідношення в рідкій фазі P ₂ O ₅ : F	Ступінь переходу в тверду фазу, %			Зняття вологого, невідмитого осаду, кг/м ² · година
	P ₂ O ₅	CaO	F		P ₂ O ₅	CaO	F	
2,4	24,0	0,250	0,150	165 : 1	2	50	60	900
3,1	23,6	0,150	0,025	945 : 1	4	78	94	650
3,6	22,8	0,055	0,015	1520 : 1	6	87	96	400
4,1	22,0	0,040	0,010	2200 : 1	9	90	98	350
4,5	21,6	0,025	0,010	2160 : 1	11	94	98	300
5,0	21,3	0,015	0,010	2130 : 1	13	96	98	150

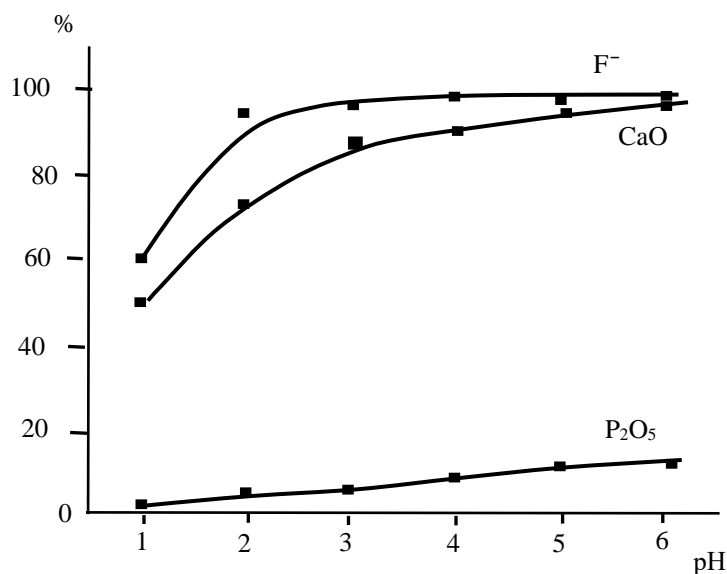


Рисунок 4.3 – Вплив значення рН на ступінь переходу компонентів в тверду фазу в процесі доочищення екстракційної фосфатної кислоти

Знімання вологого невідмитого осаду зі збільшенням значення рН від 2,4 до 5 знижується від 900 до 150 кг/м² · годину. Це пов'язано з властивостями осаду домішок, який містить частину солей в аморфній формі.

4.4.3 Вплив кількості сульфідів натрію та концентрації фосфатної кислоти

Осадження миш'яку проводили сульфідом натрію. Для оцінювання впливу концентрації фосфатної кислоти на процес виділення миш'яку в осад її упарювали до різних концентрацій. У табл. 4.4 представлені характеристики упарених розчинів.

Таблиця 4.4 – Вплив концентрації P₂O₅ в розчині на вміст миш'яку

Концентрація екстракційної фосфатної кислоти, %мас. P ₂ O ₅	Вміст миш'яку, %мас.
24	0,0021
28	0,0026
32	0,0030
40	0,0036

Осадження миш'яку проводили при температурі 25°C твердою сіллю в кількості 0,1, 0,2, і 0,3% від маси кислоти. Тривалість взаємодії реагентів становила 2 і 6 годин. Результати дослідження наведені в табл. 4.5.

Встановлено, що збільшення тривалості процесу осадження від 2 до 6 годин призводить до підвищення ступеня виділення миш'яку в осад в 1,5-2 рази. Збільшення кількості осаджувача від 0,1 до 0,3% від маси дозволяє підвищити цей показник приблизно в 3-7 разів. Так, при осадженні миш'яку з 24%-вої фосфатної кислоти (табл. 4.5.) сульфідом натрію, взятим в кількості 0,1% від маси розчину через 6 годин від початку взаємодії компонентів в осад переходить 14,3% миш'яку. Збільшення кількості осаджувача в 3 рази (0,3%) змінює цей показник майже в 3 рази до 42,9%.

Таблиця 4.5 – Вплив осаджувача (твердого) на ступінь виділення миш'яку в тверду фазу

Концентрація фосфатної кислоти, %мас. P ₂ O ₅	Тривалість обробки, година	Кількість осаджувача, % від маси	Вміст миш'яку в рідкій фазі, % мас.	Ступінь переходу миш'яку в тверду фазу, %
24	2	0,1	0,0020	4,8
	6	0,1	0,0018	14,3
	2	0,2	0,0018	14,3
	6	0,2	0,0015	28,6
	2	0,3	0,0015	28,6
	6	0,3	0,0012	42,9
28	2	0,1	0,0026	0
	6	0,1	0,0025	4,0
	2	0,2	0,0025	4,0
	6	0,2	0,0020	23,0
	2	0,3	0,0022	15,4
	6	0,3	0,0019	27,0
32	2	0,1	0,0030	0
	6	0,1	0,0028	6,7
	2	0,2	0,0027	10,0
	6	0,2	0,0025	16,7
	2	0,3	0,0025	16,7
	6	0,3	0,0022	25,0
40	2	0,1	0,0035	2,8
	6	0,1	0,0032	10,0
	2	0,2	0,0032	12,0
	6	0,2	0,0030	16,7
	2	0,3	0,0028	22,3
	6	0,3	0,0025	30,0

Збільшення концентрації фосфатної кислоти до 40%мас. P₂O₅ призводить до зменшення ступеня виділення миш'яку в осад, що, очевидно, пов'язано з підвищенням в'язкості розчинів.

4.4.4 Вплив добавки кальційвмісного реагенту

Вивчено вплив добавки кальційвмісного реагенту на ступінь виділення миш'яку в осад з вихідної фосфатної кислоти (24%мас. P₂O₅). Результати дослідження наведені в табл. 4.6.

Таблиця 4.6 – Вплив кальційвмісного реагенту (CaCO_3) на ступінь виділення миш'яку в тверду фазу (Na_2S – сіль)

Концентрація фосфатної кислоти, %мас. P_2O_5	Тривалість обробки, година	Кількість осаджувача, % від маси	Кількість CaCO_3 , % від маси	Вміст миш'яку в рідкій фазі, % мас.	Ступінь переходу миш'яку в тверду фазу, %
24	2	0,1	0,5	0,0017	19,0
	6	0,1	0,5	0,0015	28,5
	2	0,1	1,0	0,0013	38,0
	6	0,1	1,0	0,0010	52,4
	2	0,2	0,5	0,0014	33,4
	6	0,2	0,5	0,0012	40,0
	2	0,2	1,0	0,0010	52,4
	6	0,2	1,0	0,0008	64,0
28	2	0,1	0,5	0,0022	15,4
	6	0,1	0,5	0,0020	23,0
	2	0,1	1,0	0,0020	23,0
	6	0,1	1,0	0,0017	34,6
	2	0,2	0,5	0,0018	30,0
	6	0,2	0,5	0,0016	38,5
	2	0,2	1,0	0,0014	46,2
	6	0,2	1,0	0,0011	57,7
32	2	0,1	0,5	0,0027	9,1
	6	0,1	0,5	0,0025	16,7
	2	0,1	1,0	0,0022	22,7
	6	0,1	1,0	0,0020	33,3
	2	0,2	0,5	0,0023	23,4
	6	0,2	0,5	0,0020	33,3
	2	0,2	1,0	0,0017	43,4
	6	0,2	1,0	0,0015	50,0
40	2	0,1	0,5	0,0030	16,7
	6	0,1	0,5	0,0028	22,3
	2	0,1	1,0	0,0028	22,3
	6	0,1	1,0	0,0025	30,0
	2	0,2	0,5	0,0027	25,0
	6	0,2	0,5	0,0025	30,0
	2	0,2	1,0	0,0022	39,0
	6	0,2	1,0	0,0020	44,5

В якості кальцієвої солі використовували карбонат кальцію, який вводили в кількості 0,5 і 1% від маси. Встановлено, що введення кальційвмісного реагенту підвищує ступінь виділення миш'яку в осад. Це

пов'язано з утворенням арсенатів кальцію, що мають меншу розчинність, ніж натрієві солі. Так через 6 годин після взаємодії реагентів при введенні 0,1% Na_2S в осад виділяється 14,3% миш'яку (табл. 4.5). У тих же умовах, але в присутності 0,5% CaO в тверду фазу виділяється 28,5% миш'яку (табл. 4.6). При збільшенні кількості кальцієвої солі в 2 рази (1%) ступінь виділення миш'яку в осад підвищився до 52,4%. Така ж закономірність спостерігається при збільшенні осаджувача (Na_2S) до 0,2% від маси (табл. 4.6).

Зі збільшенням концентрації P_2O_5 у вихідній кислоті ступінь виділення миш'яку в тверду фазу зменшується. Присутність кальційвмісного реагенту збільшує ступінь виділення миш'яку в осад, однак в меншій мірі, ніж в слабких розчинах (табл. 4.6).

На практиці використання сульфиду натрію в вигляді солі ускладнене через її схильності до обводнення. Подальші дослідження були проведені з 15%-вими розчинами Na_2S і вихідною фосфатною кислотою (24%мас. P_2O_5), оскільки упарювання розчинів недоцільне через зниження ступеня виділення миш'яку в осад.

Введення сульфиду натрію в вигляді розчину підвищує ступінь виділення миш'яку в тверду фазу. Якщо при введенні в розчин 24%-вої фосфатної кислоти 0,1% Na_2S у вигляді солі і 0,5% карбонату кальцію через 6 годин взаємодії компонентів в осад виділяється 28,5% миш'яку, то при використанні осаджувача в вигляді розчину цей показник підвищується до 40%. Така ж залежність спостерігається і при інших концентраціях введених в процес реагентів (табл. 4.6, 4.7).

При введенні іншого кальційвмісного реагенту – гідрофосфату кальцію змінюються показники процесу. Використання фосфатної солі кальцію призводить до більшого виділення в осад миш'яку, що пов'язано з різним вмістом CaO в CaHPO_4 і CaCO_3 (табл. 4.7 і 4.8).

									Арк.
									55
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

Таблиця 4.7 – Вплив кальційвмісного реагенту (CaCO_3) на ступінь виділення миш'яку в тверду фазу (24%-ва фосфатна кислота, 15%-вий розчин Na_2S)

Тривалість обробки, година	Кількість осаджувача, % від маси	Кількість CaCO_3 , % від маси	Вміст миш'яку в рідкій фазі, % мас.	Ступінь переходу миш'яку в тверду фазу, %
2	0,1	0,25	0,0017	19,0
6	0,1	0,25	0,0015	28,6
2	0,1	0,50	0,0015	28,6
6	0,1	0,50	0,0013	40,0
2	0,1	1,00	0,0009	54,2
6	0,1	1,00	0,0008	57,0
2	0,2	0,25	0,0010	52,4
6	0,2	0,25	0,0008	69,0
2	0,2	0,50	0,0007	66,7
6	0,2	0,50	0,0005	76,2
2	0,2	1,00	0,0007	66,7
6	0,2	1,00	0,0005	76,2

Таблиця 4.8 – Вплив кальційвмісного реагенту (CaHPO_4) на ступінь виділення миш'яку в тверду фазу (24%-ва фосфатна кислота, 15%-вий розчин Na_2S)

Тривалість обробки, година	Кількість осаджувача, % від маси	Кількість CaHPO_4 , % від маси	Вміст миш'яку в рідкій фазі, % мас.	Ступінь переходу миш'яку в тверду фазу, %
2	0,1	0,25	0,0015	28,6
6	0,1	0,25	0,0012	43,0
2	0,1	0,50	0,0010	52,4
6	0,1	0,50	0,0007	66,7
2	0,2	0,25	0,0012	43,0
6	0,2	0,25	0,0010	52,4
2	0,2	0,50	0,0007	66,7
6	0,2	0,50	0,0005	77,0

Наприклад, при проведенні процесу осадження миш'яку розчином сульфідів натрію (0,1% солі від маси) в присутності 0,25% CaO через 6 годин після взаємодії компонентів при використанні гідрофосфату кальцію в осад виділяється 43% миш'яку, а при використанні карбонату кальцію в тих же умовах в тверду фазу виділяється лише 28,6% миш'яку.

4.4.5 Вплив ступеня нейтралізації фосфатної кислоти

Осадження миш'яку 15%-вим розчином сульфиду натрію здійснювали з розчинів фосфатної кислоти, нейтралізованих газоподібним аміаком до рН 2 і 3. Результати дослідження наведені в табл. 4.9.

Таблиця 4.9 – Вплив ступеня нейтралізації (рН) фосфатної кислоти на ступінь виділення миш'яку в тверду фазу

рН	Кількість осаджувача, % від маси	Кількість CaCO ₃ , % від маси	Вміст миш'яку в рідкій фазі, % мас.	Ступінь переходу миш'яку в тверду фазу, %
0,85	0,1	0,25	0,0015	28,6
	0,1	0,50	0,0012	40,0
	0,2	0,25	0,0012	43,0
	0,2	0,50	0,0010	52,4
2	0,1	0,25	0,00050	61,5
	0,1	0,50	0,00035	73,0
	0,2	0,25	0,00025	80,0
	0,2	0,50	0,00020	84,5
3	0,1	0,25	0,00025	80,0
	0,1	0,50	0,00025	80,8
	0,2	0,25	0,00020	92,0
	0,2	0,50	0,00020	92,0

Встановлено, що нейтралізація розчинів призводить до підвищення ступеня осадження миш'яку в тверду фазу в присутності кальційвмісного реагенту. Це пов'язано зі зменшенням розчинності кальцієвих солей в більш лужних фосфоровмісних розчинах.

З вихідної фосфатної кислоти з рН = 0,85 в присутності 0,5% СаО (у вигляді СаСО₃) розчином сульфиду натрію (0,1% солі від маси) в осад виділяється 40% миш'яку від загальної кількості. З нейтралізованого до рН = 2 розчину в тих же умовах в тверду фазу осідає 73% миш'яку. З більш лужного розчину (рН = 3) цей показник становить 80,8%. Така ж закономірність спостерігається і при інших добавках реагентів.

Отже, нейтралізація розчину дозволяє підвищити ступінь очищення його від миш'яку.

4.4.6 Вплив температури

Дослідження по осадженню миш'яку проводили при температурах 25, 50 і 75°C. Встановлено, що з підвищенням температури зменшується ступінь виділення миш'яку в тверду фазу (табл. 4.10). Якщо при температурі 25°C розчином сульфиду натрію (0,2%) і в присутності як карбонату кальцію, так і гідрофосфату кальцію в тверду фазу виділяється 76,2%, то при проведенні процесу при температурі 75°C цей показник відповідно становить 28,6%. Показники фільтрації досить високі, оскільки велике співвідношення Р : Т в процесі. Знімання осаду (вологого, невідмитого) практично не залежить від температури в вивчених межах.

Таблиця 4.10 – Вплив температури на показники процесу
(кількість Na₂S – 0,2%)

t, °C	Кальційвмісний реагент, %		Вміст миш'яку в рідкій фазі, % мас.	Ступінь переходу миш'яку в тверду фазу, %	Тривалість фільтрації, с	Зняття вологого, невідмитого осаду, кг/м ² · година
	CaCO ₃	CaHPO ₄				
25	0,5		0,0005	76,2	3	8700
25		0,5	0,0005	76,2	3	8400
50	0,5		0,0010	52,4	2	9400
50		0,5	0,0010	52,4	3	8000
75	0,5		0,0015	28,6	2	8800
75		0,5	0,0015	28,6	2	8600

4.5 Висновки

В процесі проведення експериментальних досліджень було вивчено знефторення екстракційної фосфатної кислоти карбонатом натрію. Показано, що на першій стадії знефторення екстракційної фосфатної кислоти доцільно проводити карбонатом натрію в кількості, що не перевищує 200% від стехіометрії на фторид-іон. Це забезпечить невисоку витрату реагенту та прийнятні показники фільтрації утвореної суспензій. Ступінь знефторення буде в межах 50-60%. Вивчено вплив значення рН на процес доочищення екстракційної фосфатної кислоти: зі збільшенням значення рН ступінь очищення розчинів збільшується.

При вивченні очищення екстракційної фосфатної кислоти від миш'яку розглядався вплив кількості осаджувача та концентрації фосфатної кислоти, добавки кальцієвмісного реагенту, ступеня нейтралізації фосфатної кислоти, температури. Встановлено, що зі збільшенням концентрації фосфатної кислоти до 40%мас. P_2O_5 ступінь виділення миш'яку в осад зменшується, що пов'язано з підвищенням в'язкості розчинів. Введення кальційвмісного реагенту підвищує ступінь виділення миш'яку в осад. Це пояснюється утворенням тіоарсенату кальцію, що має меншу розчинність, ніж натрієві солі. Нейтралізація розчину дозволяє підвищити ступінь очищення його від миш'яку, з підвищенням температури ступінь виділення миш'яку в тверду фазу зменшується.

									Арк.
									59
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.08.01.ПЗ				

5 ПРИКЛАДНА ЧАСТИНА

5.1 Рекомендації з промислової реалізації результатів експерименту

На підставі проведених експериментальних досліджень розроблена технологія одержання високоякісного дигідрофосфату кальцію через проміжну сіль фосфатної кислоти – гідрофосфат натрію-амонію. Розроблена технологія дозволяє залучити в виробництв екстракційну фосфатну кислоту, однак необхідне додавання харчової фосфатної кислоти. Схема матеріальних потоків процесу наведена на рис. 5.1.

5.2 Опис рекомендованої технологічної схеми процесу

На рис. 5.2 представлена апаратурно-технологічна схема процесу одержання високоякісного дигідрофосфату кальцію.

Екстракційна фосфатна кислота з приймального збірника (поз. 1) подається в реактор (поз. 2), де для знефторення обробляється карбонатом натрію (кальцинованою содою) при температурі 40°C протягом 2-х годин. Знефторення екстракційної фосфатної кислоти здійснюється карбонатом натрію в кількості 200% надлишку від стехіометрії на фтор. Ступінь знефторення буде в межах 50-60%. Отримана суспензія фільтрується на барабанному вакуум-фільтрі (поз. 3₁) з метою відділення осаду кремнефториду натрію.

Для очищення від миш'яку знефторена екстракційна фосфатна кислота при температурі 25°C протягом 5 годин обробляється 15%-вим розчином сульфіді натрію в присутності гідрофосфату кальцію в реакторі (поз. 5₁). Отримана суспензія фільтрується на барабанному вакуум-фільтрі (поз. 3₂), де відділяється від домішок, що випали в осад.

					<i>ДР.08.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>	<i>Прикладна частина</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Розробив</i>	<i>Саврук</i>						60	115
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>					<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Консультант</i>								
<i>Н. Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

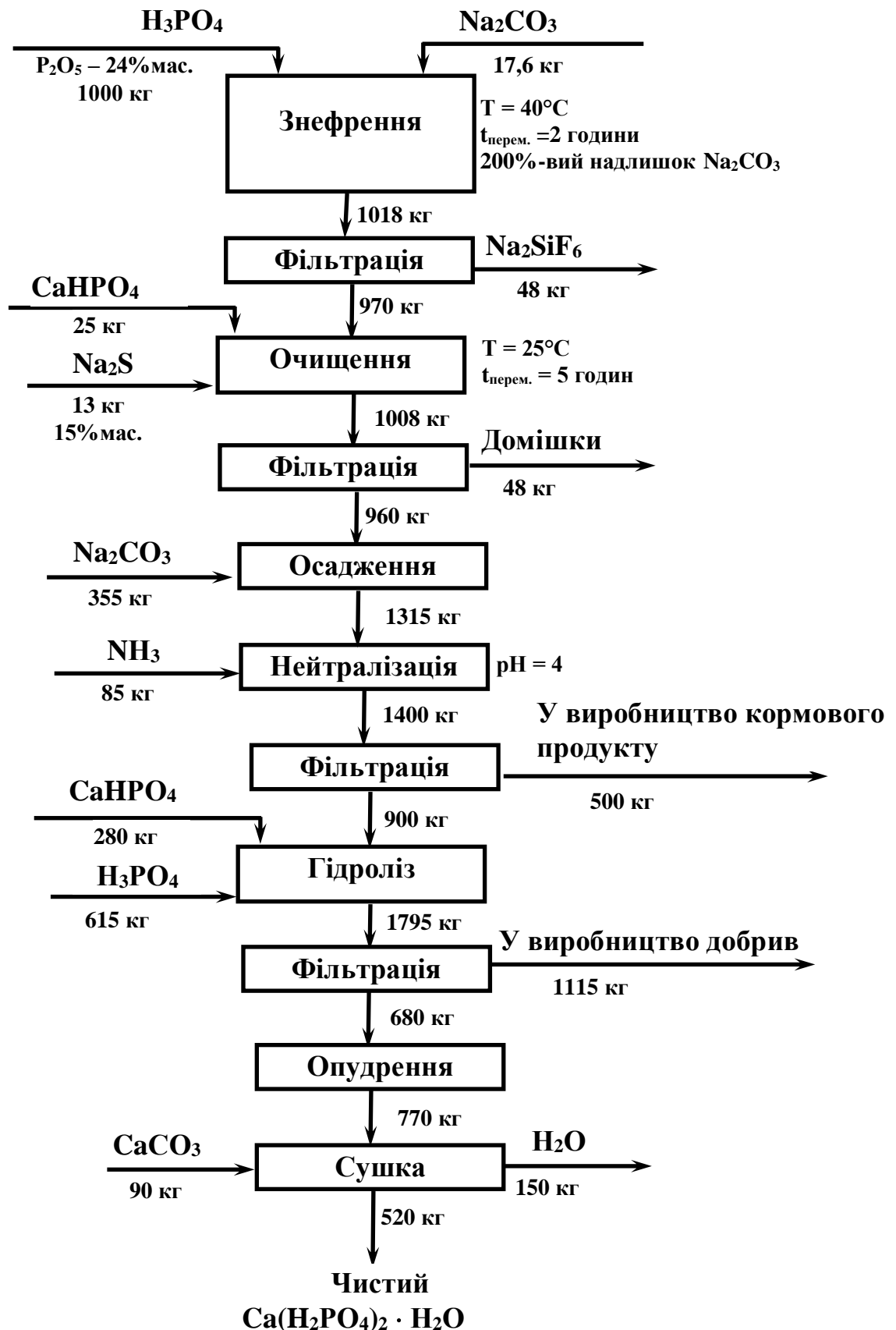
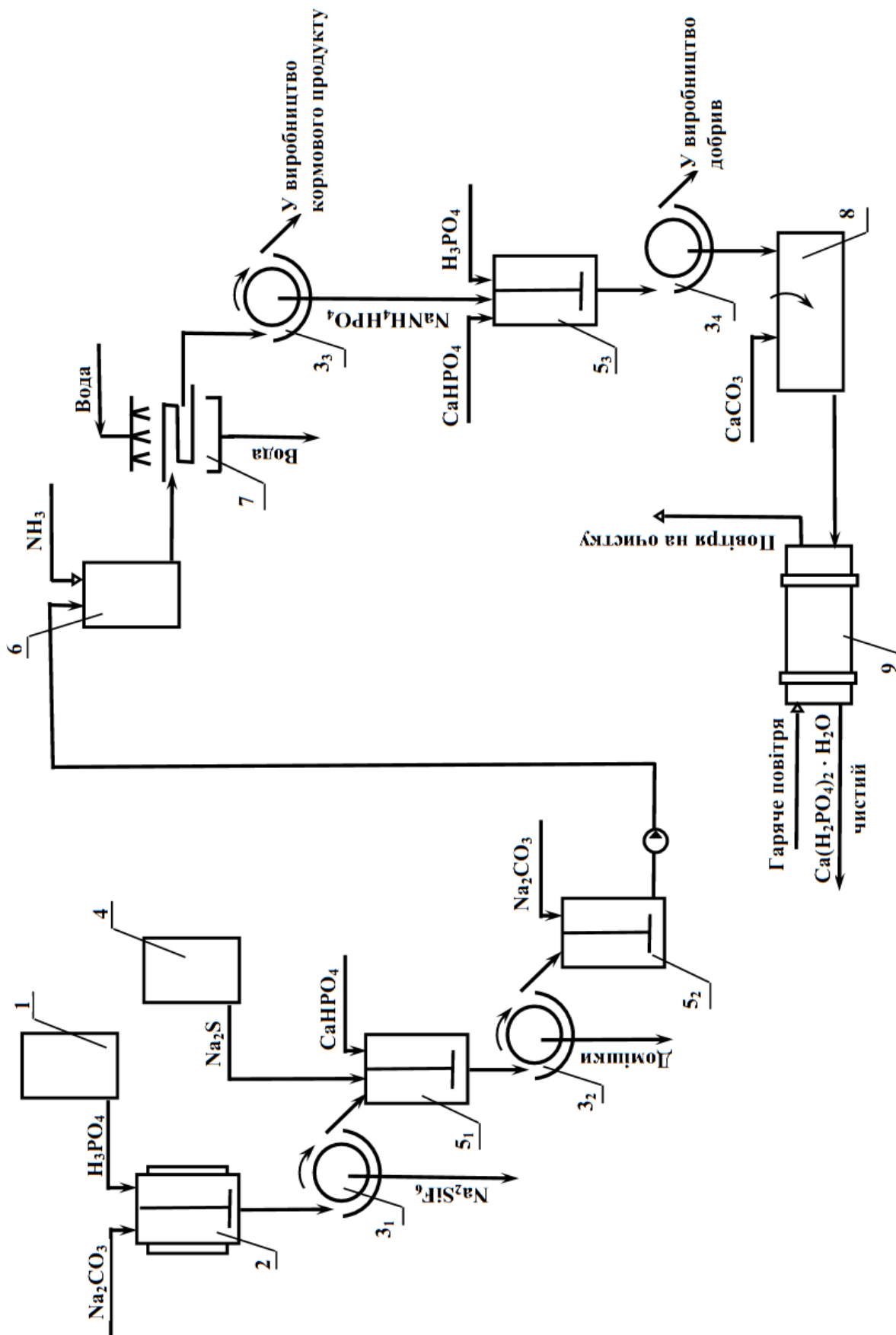


Рисунок 5.1 – Схема матеріальних потоків процесу одержання високоякісного дигідрофосфату кальцію



1 – приймальний збірник H_3PO_4 ; 2 – реактор; 3₁₋₄ – барабанний вакуум-фільтр; 4 – збірник розчину Na_2S ; 5₁₋₃ – реактор; 6 – нейтралізатор;
 7 – зрошувальний холодильник; 8 – змішувач; 9 – барабанна сушарка

Рисунок 5.2 – Апаратурно-технологічна схема одержання високоякісного дигідрофосфату кальцію

Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата
-----	------	----------	--------	------

З метою підвищення ступеня знефторення екстракційна фосфатна кислота оброблюється карбонатом натрію в реакторі (поз. 5₂) та нейтралізується газоподібним аміаком до рН = 4 в нейтралізаторі (поз. 6). Ступінь знефторення складає 98%.

Утворена в реакторі (поз. 6) реакційна маса охолоджується в зрошувальному теплообміннику (поз. 7) і на фільтрі (поз. 3₃) відокремлюються кристали гідрофосфату натрію-амонію.

Сіль гідрофосфату натрію-амонію подається в реактор (поз. 5₃), куди вводиться харчова фосфатна кислота та гідрофосфат кальцію. Після гідролізу суспензія фільтрується на барабанному вакуу-фільтрі (поз. 3₄).

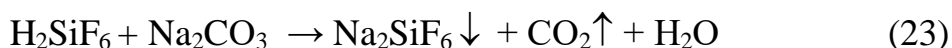
Кристали чистого дигідрофосфату кальцію покриваються карбонатом кальцію в змішувачі (поз. 8) та сушаться в барабанній сушарці (поз. 9) гарячим повітрям.

5.3 Матеріальний і тепловий розрахунок

5.3.1 Розрахунок матеріального балансу

I-ого ступеня стадії знефторення екстракційної фосфатної кислоти

Фтор в екстракційній фосфатній кислоті знаходиться переважно в вигляді гексафторкремнієвої кислоти H₂SiF₆. Знефторення екстракційної фосфатної кислоти на першому ступені здійснюється карбонатом натрію за наступною хімічною реакцією



На знефторення надходить екстракційна фосфатна кислота наступного складу, % мас.: P₂O₅ – 24; CaO – 0,8; F – 1,1; As – 0,002. Ступінь знефторення складає 60%

Розрахунок виконується на 1 т екстракційної фосфатної кислоти.

В 1 т екстракційної фосфатної кислоти, що надходить на знефторення, міститься:

						Арк.
						63
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.08.01.ПЗ	

$$\text{P}_2\text{O}_5 \quad \frac{24 \cdot 1000}{100} = 240 \text{ êã};$$

$$\text{CaO} \quad \frac{0,8 \cdot 1000}{100} = 8 \text{ êã};$$

$$\text{F} \quad \frac{1,1 \cdot 1000}{100} = 11 \text{ êã};$$

$$\text{As} \quad \frac{0,002 \cdot 1000}{100} = 0,02 \text{ êã};$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad 1000 - 240 - 8 - 11 - 0,02 = 740,98 \text{ кг.}$$

Стехіометрична кількість карбонату натрію, що необхідна для осадження фтору, котрий міститься в 1 т фосфатної кислоти, згідно рівняння (22) складає

$$\frac{106 \cdot 12}{144} = 8,8 \text{ êã},$$

де 106 і 144 – молярна маса Na_2CO_3 і H_2SiF_6 відповідно, кг/кмоль.

З урахування 200% надлишку карбонату натрію, що використовується для реакції знефторення

$$8,8 \cdot 2 = 17,6 \text{ кг.}$$

Згідно рівняння (21) утворюється наступна кількість продуктів реакції:

$$\text{Na}_2\text{SiF}_6 \quad \frac{188 \cdot 12}{144} = 15,7 \text{ êã},$$

$$\text{CO}_2 \quad \frac{44 \cdot 12}{144} = 3,7 \text{ êã},$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad \frac{18 \cdot 12}{144} = 1,5 \text{ êã},$$

де 188, 44, 18 – молярна маса Na_2SiF_6 , CO_2 , H_2O відповідно, кг/кмоль.

						Арк.
						64
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Кількість фосфатної кислоти після процесу знефторення буде складати:

$$1017,6 - 15,7 - 3,7 - 1,5 = 996,7 \text{ кг.}$$

Екстракційна фосфатна кислота після процесу знефторення має наступний склад, % мас.: $P_2O_5 - 22,4$; $CaO - 0,3$; $F - 0,4$; $As - 0,002$ та містить відповідно:

$$P_2O_5 \quad \frac{22,4 \cdot 996,7}{100} = 223,3 \text{ єã;}$$

$$CaO \quad \frac{0,3 \cdot 996,7}{100} = 3,0 \text{ єã;}$$

$$F \quad \frac{0,4 \cdot 996,7}{100} = 4,0 \text{ єã;}$$

$$As \quad \frac{0,002 \cdot 996,7}{100} = 0,02 \text{ єã;}$$

$$H_2O \quad 996,7 - 223,6 - 3,0 - 4,0 - 0,02 = 766,4 \text{ кг.}$$

В табл. 5.1 наведений матеріальний баланс I-ого ступеня стадії знефторення екстракційної фосфатної кислоти.

Таблиця 5.1 – Матеріальний баланс I-ого ступеня стадії знефторення екстракційної фосфатної кислоти

Прихід			Витрата		
Стаття	кг	%мас.	Стаття	кг	%мас.
1. Екстракційна фосфатна кислота			1. Очищена фосфатна кислота		
P_2O_5	240,0	24,0	P_2O_5	223,3	22,4
CaO	8,0	0,8	CaO	3,0	0,3
F	1,0	1,1	F	4,0	0,4
As	0,02	0,002	As	0,02	0,002
H_2O	740,98	74,998	H_2O	766,4	76,898
Разом:	1000	100,0	Разом:	996,7	100,0
2. Карбонат натрію	17,6	100,0	2. Продукти реакції:		
			Na_2SiF_6	15,7	75,1
			CO_2	3,7	17,7
			H_2O	1,5	7,2
			Разом:	20,9	100,0
ВСЬОГО:	1017,6		ВСЬОГО:	1017,6	

5.3.2 Розрахунок теплового балансу

I-ого ступеня стадії знефторення екстракційної фосфатної кислоти

Прихід

1) З екстракційною фосфатною кислотою

$$Q_1 = 1000 \cdot 3,4 \cdot 25 = 85000 \text{ кДж},$$

де 1000 – кількість фосфатної кислоти (табл. 5.1), кг;

3,4 – теплоємність 24%-вої фосфатної кислоти, кДж/(кг·°C);

25 – температура фосфатної кислоти, °C.

2) З карбонатом натрію

$$Q_2 = 17,6 \cdot 1,9 \cdot 20 = 669 \text{ кДж},$$

де 1,7 – Кількість карбонату натрію (табл. 5.1) кг;

1,9 – теплоємність карбонату натрію, кДж/(кг·°C);

20 – температура карбонату натрію, °C.

3) З водяною парою на обігрів реактора: $Q_3 = X$ кДж/годину.

Загальний прихід тепла складає:

$$Q_{\text{пр}} = 85000 + 669 + X = (85669 + X) \text{ кДж}.$$

Витрата

4) З очищеною екстракційною фосфатною кислотою

$$Q_4 = 996,7 \cdot 3,6 \cdot 40 = 143525 \text{ кДж},$$

де 996,7 – кількість фосфатної кислоти (табл. 5.1), кг;

3,6 – теплоємність 22,4%-вої фосфатної кислоти, кДж/(кг·°C);

40 – температура фосфатної кислоти, °C.

									Арк.
									66
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

5) З осадом Na_2SiF_6

$$Q_5 = 15,7 \cdot 1,3 \cdot 40 = 816 \text{ кДж},$$

де 15,7 – кількість утвореного кремнефториду натрію (табл. 5.1), кг;

1,3 – теплоємність кремнефториду натрію, кДж/(кг·°С);

40 – температура кремнефториду натрію, °С.

6) З відхідним газом

– CO_2

$$Q_6 = 3,7 \cdot 0,9 \cdot 40 = 133 \text{ кДж},$$

– H_2O

$$Q_7 = 1,5 \cdot 2406,5 = 3610 \text{ кДж},$$

де 3,7 і 1,5 – кількість і H_2O відповідно (табл. 5.1), кг;

0,9 – теплоємність CO_2 , кДж/(кг·°С);

2406,5 – теплота пароутворення, кДж/кг.

$$Q_8 = 133 + 3610 = 3743 \text{ кДж}.$$

7) Втрати в навколишнє середовище: $Q_9 = 0,1X$ кДж.

Загальна витрата тепла складає

$$Q_{\text{вит}} = 143525 + 816 + 3743 + 0,1X = (148084 + 0,1X) \text{ кДж}.$$

$$Q_{\text{пр}} = Q_{\text{вит}}.$$

$$85669 + X = 148084 + 0,1X.$$

Звідки $X = 69350$ кДж.

Отримані розрахункові дані заносимо в таблицю теплового балансу (табл. 5.2)

									Арк.
									67
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

ДР.08.01.ПЗ

Таблиця 5.2 – Тепловий баланс I-ого ступеня стадії знефторення екстракційної фосфатної кислоти

Прихід		Витрати	
Статті	кДж	Статті	кДж
З екстракційною фосфатною кислотою	85000	З очищеною екстракційною фосфатною кислотою	143525
З карбонатом натрію	669	З осадом Na_2SiF_6	816
З водяною парою на обігрів реактора	69350	З відхідним газом	3743
		Втрати в навколишнє середовище	6935
ВСЬОГО:	155019	ВСЬОГО:	155019

5.4 Вибір і розрахунок основного апарату

Реактор представляє собою вертикальний ємкісний апарат, що складається з корпусу (поз. 1), кришки (поз. 2), днища (поз. 3), теплообмінної сорочки (поз. 4), мішалки (поз. 5), приводу мішалки (поз. 6). Встановлюється реактор на опори-лапи. Апарат виконаний з вуглецевої сталі Ст. 3.

Теплообмінна сорочка виконана в вигляді гладкої зовнішньої герметичної пластини, що повторює корпус ззовні. Між стінкою самого апарату і сорочкою циркулює теплоносій – водяна пара.

В корпусі апарату передбачені штуцери, через які здійснюється подача вихідних реагентів і відведення продукту, технічне обслуговування і ремонт, а також подача теплоносія – водяної пари. В штуцери встановлюється обладнання для безпечної експлуатації апарату – запобіжний клапан, манометр, термометр.

На підставі виконаних матеріальних розрахунків для знефторення екстракційної фосфатної кислоти обирається реактор з наступними характеристиками: діаметр корпусу – 1000 мм, діаметр сорочки – 1100 мм, загальна висота апарату – 3260 мм, об'єм – 1 м³, поверхня теплообміну – 4,8 м², тиск в апараті – 0,6 МПа, тиск в сорочці – 0,4 МПа, частота обертання мішалки – 8,3 с⁻¹, потужність приводу мішалки – 3 кВт [82].

									Арк.
									68
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

5.4.1 Механічний розрахунок реактора

Розрахуємо товщину обичайки корпусу [83]:

– на внутрішній тиск:

$$s = \frac{pD}{2[\sigma]\varphi - p} + \tilde{N}, \quad (24)$$

де $p = 0,6$ – тиск в корпусі апарату, МПа;

$D = 1000$ – діаметр апарату, мм;

$[\sigma] = 140$ – допустиме напруження для сталі Ст. 3, МПа;

$\varphi = 1$ – коефіцієнт міцності зварного шва;

C – прибавка до розрахункової товщини, мм.

Прибавка до розрахункової товщини розраховується за формулою [83]:

$$C = c_1 + c_2 + c_3, \quad (25)$$

де c_1 – прибавка для компенсації корозії і ерозії, мм;

$c_2 = 0,5$ – прибавка для компенсації мінусового допуску, мм;

$c_3 = 0$ – прибавка технологічна, мм.

Прибавка для компенсації корозії і ерозії визначається за формулою [83]:

$$\tilde{n}_1 = \dot{I} \cdot \tau + \tilde{n}_a, \quad (26)$$

де $\dot{I} = 0,06$ – швидкість проникнення корозії, мм/рік;

$\tau = 10$ – строк служби апарату, рік;

$c_e = 0$ – Прибавка для компенсації ерозії, мм.

$$c_1 = 0,06 \cdot 10 + 0 = 0,6 \text{ мм.}$$

$$C = 0,6 + 0,5 + 0 = 1,1 \text{ мм.}$$

						Арк.
						69
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

– на зовнішній тиск [83]:

$$s = 0,47 \cdot \frac{D}{100} \cdot \left(\frac{p}{10^{-6} \cdot E} \cdot \frac{L}{D} \right)^{0,4} + \tilde{N}, \quad (27)$$

де $E = 2,1 \cdot 10^5$ – модуль пружності для сталі Ст. 3, МПа;

$p = 0,4$ – тиск в сорочці, МПа;

$L = 1100$ – висота сорочки, мм.

$$s = \frac{0,6 \cdot 1000}{2 \cdot 140 \cdot 1,0 - 0,6} + 1,1 = 3,2 \text{ мм.}$$

$$s = 0,47 \cdot \frac{1000}{100} \cdot \left(\frac{0,4}{10^{-6} \cdot 2,1 \cdot 10^5} \cdot \frac{1100}{1000} \right)^{0,4} + 1,1 = 6,3 \text{ мм.}$$

Приймаємо найбільше значення товщини $s = 6,3$ мм. Округляючи в сторону збільшення до найближчої стандартної товщини листа, отримуємо $s = 8$ мм.

Допустимий тиск в обичайці апарату визначаємо за формулою [83]:

$$[\delta] = \frac{2[\sigma] \cdot \varphi_{\delta} \cdot (s - c)}{D + (s - c)}, \quad (28)$$

$$[p] = \frac{2 \cdot 140 \cdot 1,0 \cdot (8,0 - 1,1)}{1000 + (8,0 - 1,1)} = 1,92 \text{ МПа.}$$

Умова міцності

$$P = 0,6 \text{ МПа} < [P] = 1,92 \text{ МПа}$$

виконується.

Перевіряємо умову застосування розрахункових формул [83]:

$$\frac{S - C}{D} < 0,1 \quad (29)$$

$$\frac{S - C}{D} = \frac{8,0 - 1,1}{1000} = 0,0069 < 0,1.$$

						Арк.
						70
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.08.01.ПЗ	

Умова виконується.

Виконаємо розрахунок товщини днища корпуса на внутрішній тиск за формулою [83]:

$$s = \frac{pR}{2[\sigma]\phi - p} + \tilde{N}, \quad (30)$$

де R – радіус кривизни еліптичного днища, мм.

Для стандартних днищ $R = D$. Отже, товщина еліптичного днища складає

$$s = \frac{0,6 \cdot 1000}{2 \cdot 140 \cdot 1,0 - 0,6} + 1,1 = 3,2 \text{ в.}$$

Розрахуємо товщину днища на зовнішній тиск за формулою [83]

$$s = \frac{k_a \cdot R}{300} \cdot \sqrt{\frac{p}{10^{-6} \cdot E}} + \tilde{N}, \quad (31)$$

На зовнішній тиск попередньо приймаємо $R / (s - c) = 150$; для стандартного еліптичного днища $H / D = 0,25$. Для вказаних співвідношень коефіцієнт $k_e = 0,94$. Тоді товщина стінки

$$s = \frac{0,94 \cdot 1000}{300} \cdot \sqrt{\frac{0,4}{10^{-6} \cdot 2,1 \cdot 10^5}} + 1,1 = 5,4 \text{ в.}$$

Приймаємо товщину днища $s = 6$ мм.

Розрахуємо товщину сорочки обичайки:

$$s = \frac{0,4 \cdot 1100}{2 \cdot 140 \cdot 1,0 - 0,4} + 1,1 = 2,5 \text{ в.}$$

де 1100 – діаметр сорочки, мм.

Оскільки $R = D$, то товщина днища сорочки також складає 2,5 мм.

Приймаємо $s = 3$ мм.

						Арк.
						71
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.08.01.ПЗ	

6 ЕКОЛОГІЯ ТА ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Охорона навколишнього природного середовища відноситься до глобальних проблем, життєво важливих для всього людства. В період науково-технічного прогресу вплив людини на природу набув величезної сили і глобальних масштабів, Вже немає жодного місця на Землі, де б людина тією чи іншою мірою не впливала на природу. Відповідно зростає роль охорони природи, яка є єдиним джерелом існування громадського суспільства. Природа має величезне соціальне, виробниче, економічне, наукове й оздоровче значення. Забезпечення охорони навколишнього природного середовища життєво важливе для всіх галузей народного господарства і всіх об'єктів природи: земель, вод, рослинного і тваринного світу, атмосферного повітря, надр і природно-заповідного фонду України.

В Україні головними джерелами соціоекологічного права є Конституція і комплексний Закон України "Про охорону навколишнього середовища" (1992 р.). Охорона і використання окремих природних ресурсів регулюються відповідними кодексами. Так, охорона і використання земель регулюються Земельним кодексом України (1992 р.); охорона і використання надр – Кодексом про надри України (1994 р.); охорона і використання вод – Водним кодексом України (1972 р.); охорона і використання лісів – Лісовим кодексом України (1994 р.). Правова охорона і використання тваринного світу регулюються Законом України "Про тваринний світ" (1993 р.); правова охорона атмосферного повітря - Законом України "Про охорону атмосферного повітря" (1992 р.); правові основи організації, охорони та ефективного використання природно-заповідного фонду України – Законом України "Про природно-заповідний фонд України" (1992р.).

					<i>ДР.08.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>	<i>Саврук</i>				<i>Екологія та охорона навколишнього середовища</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>						72	115
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н. Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

У Конституції України (стаття 50) записано: "Кожен має право на безпечне для життя і здоров'я довкілля та на відшкодування завданої порушенням цього права шкоди. Кожному гарантується право вільного доступу до інформації про стан довкілля, про якість харчових продуктів і предметів побуту, а також право на її поширення. Така інформація ніким не може бути засекречена".

Закон України "Про охорону навколишнього природного середовища" деталізує і доповнює відповідні статті Конституції України. Закон встановлює основні принципи охорони навколишнього природного середовища: пріоритетність вимог екологічної безпеки; соціоекологічний принцип природокористування, який полягає у науково обґрунтованому поєднанні екологічних, економічних і соціальних інтересів; гласність і демократизм при прийнятті рішень, реалізація яких впливає на стан навколишнього природного середовища; нормування впливу господарської та іншої діяльності на природне середовище; стягнення плати за забруднення навколишнього природного середовища; компенсацію шкоди, заподіяної порушеннями природоохоронного законодавства; поєднання заходів стимулювання і відповідальності.

Закон України "Про охорону навколишнього середовища" закріплює право громадян України на безпечне для життя навколишнє середовище. Це невід'ємне природне право людини реалізується шляхом участі в обговоренні проектів законодавчих актів і інших рішень у галузі охорони навколишнього природного середовища; участі в розробці та здійсненні заходів щодо охорони природного середовища; раціонального використання природних ресурсів; об'єднання в громадські природоохоронні організації; одержання повної і достовірної інформації про стан навколишнього природного середовища. Закон надає право громадянам України звертатися до суду з позовом до підприємств, установ і організацій про відшкодування шкоди, заподіяної

						Арк.
					ДР.08.01.ПЗ	73
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

здоров'ю та майну внаслідок негативного впливу на навколишнє природне середовище.

Згідно з цим Законом громадяни України мають не тільки права, але й обов'язки берегти природу, раціонально використовувати її багатства, виконувати законодавство про охорону навколишнього середовища, здійснювати діяльність з дотриманням вимог екологічної безпеки, не порушувати соціоекологічні права і законні інтереси інших суб'єктів, компенсувати шкоду, заподіяну забрудненням навколишнього природного середовища.

Законом передбачено, що Україна приєднується до всіх видів міжнародного співробітництва у галузі охорони природи та раціонального використання природних ресурсів, яке здійснюється шляхом укладення договорів, а також участі в природоохоронній діяльності ООН, інших урядових і неурядових організацій [84].

						Арк.
						74
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.08.01.ПЗ	

7 ОХОРОНА ПРАЦІ

Охорона праці – система законодавчих актів, соціально-економічних, організаційних, технічних, гігієнічних, лікувально-профілактичних заходів, що забезпечують безпеку, здоров'я і працездатність людини а процесі праці.

Завдання охорони праці – звести до мінімуму ймовірність ураження або захворювання працюючого з одночасним забезпеченням комфорту при максимальній продуктивності праці.

У законодавстві про охорону праці відображені наступні правила та норми: правила організації охорони праці на підприємствах; правила з техніки безпеки та виробничої санітарії; правила, що забезпечують індивідуальний захист працюючих від професійних захворювань; правила та норми спеціальної охорони праці жінок, молоді та осіб зі зниженою працездатністю; правові норми, в яких передбачається відповідальність за порушення законодавства про охорону праці.

Найважливіші положення в області охорони праці закріплені в "Кодексі законів про працю". Забезпечення здорових і безпечних умов праці покладається на адміністрацію підприємства. Адміністрація підприємства зобов'язана впроваджувати сучасні засоби техніки безпеки, що забезпечують санітарно-гігієнічні умови та запобігають виникненню професійних захворювань робітників. Виробничі будівлі та споруди повинні відповідати вимогам що забезпечує безпечні умови праці. Ці вимоги включають: раціональне використання територій; правильне використання обладнання; захист робочих від впливу шкідливих виробничих факторів; утримання промислових приміщень відповідно до санітарно-гігієнічних вимог. У законодавстві про охорону праці особлива увага приділяється дотриманню охорони праці при проектуванні та розробці нових машин і устаткування.

					<i>ДР.08.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>	<i>Саврук</i>				<i>Охорона праці</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>						75	115
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

Чинне трудове законодавство встановлює, що відповідальність за організацію праці на підприємстві несуть директор та головний інженер. По підрозділах така відповідальність покладається на керівників цехів, дільниць, служб. Безпосереднє керівництво охороною праці здійснює головний інженер.

З метою охорони праці Кодекс законів про працю покладає на адміністрацію підприємства наступні функції:

- проведення інструктажу з охорони праці, виробничої санітарії та пожежної безпеки;
- організація роботи з професійного відбору службовців;
- здійснення контролю за дотриманням працівниками підприємства всіх вимог і інструкцій з охорони праці [85].

7.1 Основні фізико-хімічні властивості, токсичність, вибухо- і пожежонебезпечність речовин, що використовуються та одержуються в виробництві

Основні фізико-хімічні властивості та характеристика токсичності хімічних речовин, які використовуються та одержують в процесі виробництва чистого дигідрофосфату кальцію, представлені в табл. 7.1, 7.3 [86].

В табл. 7.2 наведені характеристики пожежонебезпечності використовуваних та одержуваних речовин [87].

Таблиця 7.1 – Основні фізико-хімічні властивості речовин

Назва речовини		Емпірична формула	Структурна формула	Агрегатний стан	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С
Раціональна номенклатура	Систематична номенклатура					
1	2	3	4	5	6	7
Фосфатна кислота	Ортофорна кислота	H ₃ PO ₄	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	Рідина	42,35	158

Продовження табл. 7.1

1	2	3	4	5	6	7
Динатрій карбонат	Карбонат натрію	Na ₂ CO ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Na}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{Na} \end{array}$	Тверда речовина	854	1600
Динатрій сульфід	Сульфід натрію	Na ₂ S	Na-S-Na	Тверда речовина	1176	-
Амоніак	Аміак	NH ₃	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Газ	-77,73	-33,34
Кальцій карбонат	Карбонат кальцію	CaCO ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{Ca} \end{array}$	Тверда речовина	825 (кальцит) 1339 (арагоніт)	-
Натрій гідроген-фосфат	Гідроорто-фосфат кальцію	CaHPO ₄	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}-\text{O} \\ \quad \\ \text{O}-\text{Ca} \end{array}$	Тверда речовина	370	-

Таблиця 7.2 – Показники вибухо- і пожеженебезпечності

Речовина	Температура спалаху °С	Температура самозапалення °С	Межі розповсюдження полум'я концентраційні				Межі спалахування температурні, °С	
			г/м ³		% об.		нижня	верхня
			нижня	верхня	нижня	верхня		
Аміак	-	650	112	189	15	28	17	28

Таблиця 7.3 – Характеристики застосовуваних і одержаних речовин

Речовина	Клас шкідливості	Характер дії на організм людини	Граничнодопустима концентрація				Засоби індивідуального захисту
			у повітрі, мг/м ³			у воді, мг/л	
			робочої зони	населеного пункту			
1	2	3	4	С _{мр} *	С _{сд} **	7	8
Фосфатна кислота	2	При ковтанні: небезпека перфорації стравоходу та шлунка (сильний роз'їдаючий вплив).	1	-	-	-	Захисні окуляри з бічним захистом.

Продовження табл. 7.3

1	2	3	4	5	6	7	8
		При попаданні в очі: біль, почервоніння, сильні глибокі опіки. При вдиханні: кашель, біль, задуха. При попаданні на шкіру: викликає сильні опіки					Гумові рукавички, кислотостійкий захисний одяг. Респіратор «Пелюстка-200» або «Айстра-2»
Карбонат натрію	3	При ковтанні: нудота. При потраплянні в очі: викликає подразнення. При вдиханні: кашель	2	–	–	–	Респіратор «Пелюстка-200», «Кама», У-2К. Бавовняний костюм або комбінезон, берет, захисні окуляри, гумові рукавички, шкіряні чоботи
Сульфід натрію	2	При ковтанні: небезпека перфорації стравоходу і шлунку (сильний роз'їдаючий вплив), нудота, блювота. При попаданні в очі: викликає опіки, серйозні uszkodження, ризик сліпоти. При попаданні на шкіру: викликає опіки, рани, що погано загоюються При вдиханні: кашель, ускладнене дихання, болі в горлі	0,2	–	–	0,024	Респіратор «Пелюстка-200», «Кама», У-2К. Бавовняний костюм або комбінезон, берет, захисні окуляри, гумові рукавички, шкіряні чоботи

Продовження табл. 7.3

1	2	3	4	5	6	7	8
Аміак	4	<p>При вдиханні: гостре подразнення слизоватих оболонок, головний біль, головокружіння, кашель, нежить, почуття серцебиття, біль у шлунку, м'язова слабкість.</p> <p>При потраплянні на шкіру: сильні опіки.</p> <p>При потраплянні в очі: сильний біль, сльозотеча, короткочасна втрата зору.</p>	20	0,2	0,04	2,0	<p>Фільтруючий протигаз марки «К», спеціальний одяг з кислотно-лужним просочуванням, захисні окуляри та рукавички</p>
Карбонат кальцію	4	<p>При потраплянні в очі: викликає подразнення.</p> <p>При вдиханні: кашель</p>	6	–	–	–	<p>Респіратор «Пелюстка-200», «Кама», У-2К. Бавовняний костюм або комбінезон, берет, захисні окуляри, гумові рукавички, шкіряні чоботи</p>
Гідроортофосфат кальцію	3	<p>При потраплянні в очі: викликає подразнення.</p> <p>При вдиханні: кашель</p>	6	–	–	–	<p>Респіратор «Пелюстка-200», «Кама», У-2К. Бавовняний костюм або комбінезон, берет, захисні окуляри, гумові рукавички, шкіряні чоботи</p>

Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата

ДР.08.01.ПЗ

Арк

79

7.2 Небезпечні та шкідливі виробничі фактори на виробництві

Реальні виробничі умови характеризуються небезпечними та шкідливими факторами. Небезпечні виробничі фактори – фактори, вплив яких на працюючого в певних умовах призводять до травми або професійних захворювань. Шкідливим виробничим фактором називається такий, вплив якого на працюючого в певних умовах призводить до захворювання або зниження працездатності.

Метеорологічні умови (або мікроклімат) на виробництві визначаються наступними параметрами:

- температура повітря;
- відносна вологість;
- швидкість руху повітря;
- тиск.

Необхідність обліку основних параметрів мікроклімату може бути пояснено на основі розгляду теплового балансу між організмом людини та навколишнім середовищем. Величина тепловиділення Q організмом людини залежить від ступеня навантаження в певних умовах і може коливатися від 80 Дж/с (стан спокою) до 500 Дж/с (важка робота). Для протікання нормальних фізіологічних процесів в організмі людини необхідно, щоб теплота, що виділяється організмом відводилася в навколишнє середовище. Віддача теплоти організмом в навколишнє середовище відбувається в результаті теплопровідності людини через одяг ($Q_{од}$), конвекції тіла ($Q_{к}$), випромінювання на навколишні поверхні ($Q_{п}$), випаровування вологи з поверхні ($Q_{вип}$), частина теплоти витрачається на нагрів повітря, що видихається. З цього випливає: $Q = Q_{од} + Q_{п} + Q_{к} + Q_{вип} + Q_{пов}$.

З навколишнього середовища віддача теплоти конвекцією та випромінюванням припиняється. При зниженні температури навколишнього

						Арк
						80
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

середовища кровоносні судини звужуються і приплив крові до поверхні тіла сповільнюється, і тепловіддача зменшується. Ця здатність людини підтримувати температуру тіла постійною при зміні параметрів навколишнього середовища називають терморегуляцією. При високій температурі повітря в приміщенні кровоносні судини розширюються, в результаті чого відбувається підвищений приплив крові до поверхні тіла та тепловіддача в навколишнє середовище зростає. Однак при $t = 35^{\circ}\text{C}$ нормальне теплове самопочуття забезпечується при дотриманні теплового балансу, в результаті чого температура людини залишається постійною і дорівнює 36°C .

Вологість повітря впливає на терморегуляцію організму: висока вологість (понад 85%) ускладнює терморегуляцію внаслідок зниження випаровування поту, а занадто низька (менше 20%) – викликає пересихання слизової оболонки дихальних шляхів. Оптимальна величина вологості 40-60%.

Рух повітря дуже впливає на самопочуття людини. У жаркому приміщенні воно сприяє збільшенню тепловіддачі організму людини та покращує стан при низькій температурі. У зимову пору року швидкість руху повітря не повинна перевищувати 0,2-0,5 м/с, а влітку – 0,2-1 м/с. Швидкість руху повітря може шкідливо діяти на поширення шкідливих речовин. Необхідний склад повітря може бути забезпечений за рахунок виконання наступних заходів:

- механізація та автоматизація виробничих процесів, включаючи дистанційне керування. Ці заходи захищають від шкідливих речовин, теплового випромінювання, підвищують продуктивність праці;
- застосування технологічних процесів і обладнання, що виключають утворення шкідливих речовин. Велике значення має герметизація устаткування, в якому знаходяться шкідливі речовини;
- захист від джерел теплових випромінювань;
- влаштування вентиляції та опалення;

						Арк
						81
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.08.01.ПЗ	

– застосування індивідуальних засобів захисту.

Завданням вентиляції є забезпечення чистоти повітря в заданих метеорологічних умовах.

Для ефективної роботи системи вентиляції, необхідно виконувати наступні санітарно-гігієнічні вимоги:

- кількість припливного повітря має майже відповідати кількості повітря, що видаляється. Різниця між ними повинна бути мінімальна.
- припливні й витяжні системи в приміщенні повинні бути правильно розміщені, тобто свіже повітря повинно подаватися в ту частину приміщення, де кількість шкідливих речовин мінімальна, а видалятися з тих ділянок, де виділення шкідливих речовин максимальне;
- система вентиляції не повинна викликати перегрів або переохолодження робітників;
- система вентиляції не повинна створювати шум на робочих місцях;
- вона повинна бути електро- тавибухобезпечною.

Кондиціонування повітря – автоматичне підтримування в приміщенні незалежно від зовнішніх умов температури, вологості, чистоти й швидкості руху повітря. Кондиціонування застосовується для створення необхідних санітарно-гігієнічних умов.

Кондиціонер – вентиляційний пристрій, який за допомогою приладів авторегулювання підтримує в приміщенні задані параметри повітряного середовища. Кондиціонери бувають центральні та місцеві. У центральних кондиціонерах приготування повітря здійснюється поза обслуговуваного приміщення і подача повітря здійснюється за повітроводи. У місцевих кондиціонерах приготування повітря відбувається в виробничому приміщенні без застосування повітроводів.

При освітленні виробничих приміщень використовують природне освітлення, штучне, здійснюване електролампами, та поєднане. Природне освітлення підрозділяється на бокове (здійснюється через вікна), верхнє (через

									Арк
									82
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

аераційні ліхтарі, прорізи перекриттів), комбіноване. Штучне освітлення може бути двох видів: загальне і комбіноване. Загальне освітлення буває рівномірне без урахування розташування об'єкта і загальне локалізоване з урахуванням розташування робочих місць. Застосування одного місцевого освітлення всередині будівлі не допускається. В адміністративних і складських приміщеннях може бути використана система загального освітлення. За функціональним призначенням штучне освітлення поділяють: робоче, аварійне, евакуаційне, охоронне і чергове. Робоче освітлення обов'язково для всіх приміщень для забезпечення нормальної роботи руху людей. Аварійне освітлення використовується для продовження робіт в тих випадках, коли раптово відключається робоче освітлення. Евакуаційне освітлення використовується при аварійному відключенні робочого освітлення в місцях, небезпечних для проходу людей.

Основне завдання освітлення зводиться до створення найкращих умов для огляду об'єкта. Це завдання можна вирішити освітлювальною системою, яка відповідає таким вимогам:

1. освітленість повинна відповідати зоровій роботі, яка визначається наступними параметрами:
 - об'єкт відмінності – найменший даний об'єкт, окремі його частини та дефекти;
 - фон – поверхня, прилегла до об'єкта;
 - контраст об'єкта з фоном характеризується співвідношенням яскравості розглянутого об'єкта та фону;
2. необхідність забезпечення рівномірного розподілу яскравості робочої поверхні, а також в межах навколишнього простору;
3. в полі зору повинна бути відсутньою пряма або відбита блискіть;
4. величина освітленості повинна бути постійною в часі. Це досягається використанням стабілізуючих пристроїв;
5. слід вибрати оптимальну спрямованість світлового потоку;

						Арк
					ДР.08.01.ПЗ	83
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

6. необхідно правильно вибрати спектральний склад світла;
7. всі елементи освітлювальних установок, що знижують трансформатори, повинні бути довговічними, електро-, вибухо- і пожежобезпечними [88].

7.3 Заходи щодо запобігання шкідливих і небезпечних виробничих факторів

7.3.1 Розрахунок вентиляції науково-дослідної лабораторії

Вихідні данні:

Розміри приміщення:

довжина, м	5
ширина, м	4
висота, м	3,5
Кількість працівників	2
Кратність повітрообміну	7

В лабораторії передбачається припливно-витяжна вентиляція з механічним спонуканням.

Кількість повітря, що подається в приміщення лабораторії, визначається за формулою [89]:

$$W = K \cdot V, \tag{31}$$

де K – кратність повітрообміну, година⁻¹;

V – об'єм робочого приміщення, м³.

$$W = 7 \cdot 70 = 490 \text{ м}^3/\text{годину}.$$

Для видалення шкідливих виділень хімічні лабораторії обладнуються витяжними шафами. Кількість витяжних шаф (робочих місць) встановлюється залежно від штатного розкладу робітників лабораторії (з розрахунку на одного працівника одна шафа).

Кількість повітря, що видаляється від кожної витяжної шафи визначається за формулою [89]:

$$W_{\text{ш}} = F_{\text{ш}} \cdot v_{\text{ш}} \cdot 3600, \quad (32)$$

де $F_{\text{ш}} = 0,6$ – площа робочого отвору витяжної шафи, м^2 ;

$v_{\text{ш}} = 0,5$ – швидкість руху повітря, що видаляється через отвір витяжної шафи, м/с .

$$W_{\text{ш}} = 0,6 \cdot 0,5 \cdot 3600 = 1080 \text{ м}^3/\text{годину}.$$

Продуктивність вентилятора для витяжної шафи визначається за формулою [89]:

$$L = W_{\text{ш}} \cdot k, \quad (33)$$

де $k = 1,15$ – коефіцієнт підсмоктування повітря через нещільності витяжної шафи.

$$L = 1080 \cdot 1,15 = 1242 \text{ м}^3/\text{годину}.$$

За розрахованими об'ємами повітря вибирається тип стандартного промислового вентилятору.

Вибирається вентилятор типа В-Ц4-70, що має наступні технічні характеристики:

Продуктивність	1300 $\text{м}^3/\text{годину}$
Номер вентилятора	3,15
Напір	25 мм. вод. ст.
Частота обертання	1400 об/хв.
Тип електродвигуна	В63А4
Потужність	0,25 кВт
Кількість необхідних вентиляторів: 1 шт.	

7.3.2 Розрахунок опалення науково-дослідної лабораторії

Опалювання приміщення лабораторії здійснюється від пункту тепlopостачання. В якості опалювальних пристроїв використовуються радіатори.

Розрахункова витрата тепла на опалювання приміщення лабораторії визначається за формулою [89]:

$$Q = q \cdot F \cdot (1 + K), \quad (34)$$

де $q = 152$ – укрупнений показник максимальної витрати теплоти на опалювання 1 м^2 площі приміщення, $\text{Вт}/\text{м}^2$;

$F = 20$ – площа приміщення, м^2 ;

$K = 0,34$ – коефіцієнт, який враховує витрату теплоти на опалювання.

Отже витрата теплоти на опалювання:

$$Q_0 = 152 \cdot 20 \cdot (1 + 0,34) = 4074 \text{ Вт}.$$

Площа поверхні опалювальних приладів визначається за формулою [89]:

$$H = \frac{Q}{506}, \quad (35)$$

$$H = \frac{4074}{506} = 8,05 \text{ м}^2 \quad \text{або} \quad 8,05 \cdot 0,82 = 6,6 \text{ м}^2.$$

$H_{\text{екм}}$ – еквівалентний квадратний метр – площа поверхні нагріву приладу, що віддає 506 Вт теплоти при різниці середньої температури теплоносія і температури повітря в приміщенні, що дорівнює $64,5^\circ\text{C}$.
 $1 \text{ Екм} = 0,82 \text{ м}^2$.

Вибирається радіатор типа М-140 А, у якого площа поверхні нагріву однієї секції $0,254 \text{ м}^2$, об'єм 5 м^3 , кількість секцій – 26 шт.

									Арк
									86
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

7.3.3 Розрахунок освітлення науково-дослідної лабораторії

Приміщення лабораторії за зоровими умовами робіт відноситься до III (точні роботи) розряду в підрозряді.

7.3.3.1 Розрахунок природного освітлення

Розрахунок природного освітлення зводиться до визначення кількості віконних отворів.

Сумарна площа віконних отворів приблизно розраховується, як добуток площі приміщення на світловий коефіцієнт приміщення та визначається за формулою [89]:

$$S_{\text{вік}} = \left(\frac{1}{5} \div \frac{1}{6} \right) \cdot S_{\text{п}}, \quad (36)$$

де $S_{\text{вік}}$ – загальна площа віконних отворів, м²;

$S_{\text{п}}$ – площа виробничого приміщення, м²;

$1/6 \div 1/5$ – світловий коефіцієнт для приміщень хімічних виробництв.

$$S_{\text{вік}} = \frac{20}{6} = 3,3 \text{ м}^2.$$

Приймається бічне однобічне освітлення через два віконні отвори розміром $1,35 \times 1,5$ м.

7.3.3.2 Розрахунок загального штучного освітлення

Для освітлення приміщення лабораторії вибирається світильник типу Лц₀ «Люцеттар» – світильник розсіяного світла.

Кількість рядів світильників у приміщенні лабораторії визначається за формулою [89]:

						Арк
						87
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.08.01.ПЗ	

$$N_{\delta} = \frac{\hat{A}}{(\hat{I} - h_{\delta}) \cdot [L/h]}, \quad (37)$$

- де $B = 4$ – ширина приміщення, м;
 $H = 3,5$ – висота приміщення, м;
 $h_p = 0,8$ – висота робочої поверхні, м;
 $[L/h] = 1,5$ – числове значення коефіцієнта світильника.

$$N_{\delta} = \frac{4}{(3,5 - 0,8) \cdot 1,5} \approx 1 \text{ джә.}$$

Висота підвісу світильника над робочою поверхнею визначається за формулою [89]:

$$h = \frac{\hat{A}}{[L/h]}, \quad (38)$$

$$h = \frac{4}{1,5} = 2,6 \text{ м.}$$

Висота звисання світильників від стелі визначається за формулою [89]:

$$h_3 = H - h_p - h \quad (39)$$

$$h_3 = 3,5 - 0,8 - 2,6 = 0,1 \text{ м.}$$

Для розрахунку штучного освітлення використовується метод світлового потоку, при цьому кількість світильників, необхідна для освітлення приміщення, розраховується за формулою [89]:

$$n = \frac{E \cdot S \cdot K}{F \cdot U \cdot Z}, \quad (40)$$

- де $E = 100$ – мінімально допустима освітленість робочих поверхонь, лк;
 $S = 20,0$ – освітлювана площа, м²;

- $F = 1710$ – світловий потік однієї лампи накаливання потужністю 150 Вт, лм;
- $K = 1,3$ – коефіцієнт запасу для лампи накаливання в приміщеннях з малим виділенням забруднень;
- $Z = 1,03$ поправочний коефіцієнт, що залежить від конструкції світильника, тип світильника – Лц;
- $U = 0,25$ – коефіцієнт використання освітлювальної установки, який залежить від конструкції світильника, коефіцієнта відбиття стелі і стін, а також показника приміщення $i = 4$.

Кількість світильників складає:

$$n = \frac{100 \cdot 20 \cdot 1,3}{1710 \cdot 0,25 \cdot 1,03} \approx 6 \text{ шт.}$$

Схема розташування світильників зображена на рис. 7.1.

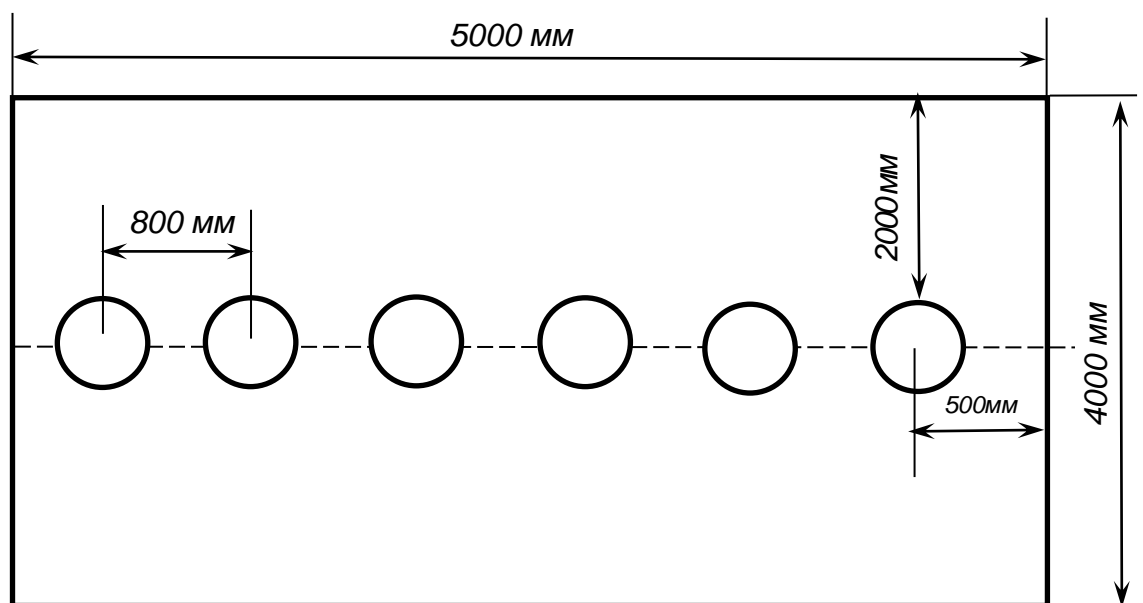


Рисунок 7.1 – Схема розміщення світильників

Загальна потужність електроосвітлювальної установки визнається за формулою [89]:

						ДР.08.01.ПЗ	Арк
							89
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата			

$$N = \frac{n \cdot W + (0,1 \div 0,2) \cdot n \cdot W}{1000}, \quad (41)$$

де $n = 6$ – розрахункова кількість ламп, шт;
 $W = 150$ – потужність однієї лампи, Вт.

$$N = \frac{6 \cdot 150 + 0,2 \cdot 6 \cdot 150}{1000} = 1,08 \text{ êÀ}.$$

7.3.4. Розрахунок заземлення науково-дослідної лабораторії

Розрахунок заземлюючого контуру здійснюється, виходячи з умови, що загальний опір заземлюючого контуру $R_{зп}$ повинен бути меншим за 4 Ом.

Загальний опір захисного заземлюючого пристрою визначається за формулою [89]:

$$R_{зз} = \frac{R_{з} \cdot R_{см}}{R_{з} \cdot n \cdot \eta_{з} + R_{см} \cdot \eta_{см}}, \quad (42)$$

де $R_{з}$ – опір заземлювача, в якості якого використовується металевий стрижень, Ом;
 $R_{см}$ – опір металевої смуги, що з'єднує заземлювачі, Ом;
 n – кількість заземлювачів;
 $\eta_{з} = 0,4$ – коефіцієнт екранування заземлювача;
 $\eta_{см} = 0,6$ – коефіцієнт екранування з'єднуючої смуги

Опір заземлювача визначається за формулою [89]:

$$R_{з} = \frac{\rho}{2\pi \cdot l} \left(\ln \frac{2 \cdot l}{d} + \frac{1}{2} \ln \frac{4 \cdot t + l}{4 \cdot t - l} \right), \quad (43)$$

де $\rho = 700$ – питомий електричний опір піску, Ом·м;

						Арк
						90
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

- $\ell = 7$ – довжина заземлювача, м;
 $d = 0,01$ – діаметр заземлювача, м;
 $t = 3,3$ – відстань від середини розташованого в ґрунті заземлювача до рівня землі, м.

Опір смуги, що з'єднує заземлювачі, визначається за формулою [89]:

$$R_{\hat{n}\hat{i}} = \frac{\rho}{2\pi \cdot L} \cdot \ln \frac{2 \cdot L^2}{b \cdot t'}, \quad (44)$$

- де $L = 18$ – довжина смуги, що з'єднує заземлювачі, м;
 $b = 0,03$ – ширина смуги, м;
 $t' = 0,5$ – відстань від верхнього кінця заземлювача до поверхні землі, м.

Кількість заземлювачів захисного заземлюючого пристрою визначається за формулою [89]:

$$n = \frac{\Psi \cdot R_{\zeta}}{4 \cdot \eta_{\zeta}}, \quad (45)$$

- де $\Psi = 2$ – коефіцієнт сезонності, який залежить від кліматичної зони території;
 R_{ζ} – опір заземлювача, Ом;
 4 – припустимий загальний опір, Ом;
 $\eta_{\zeta} = 0,4$ – коефіцієнт екранування заземлювача.

$$R_{\zeta} = \frac{700}{2 \cdot 3,14 \cdot 7} \cdot \left(\ln \frac{2 \cdot 7}{0,01} + \frac{1}{2} \ln \frac{4 \cdot 3,3 + 7}{4 \cdot 3,3 - 7} \right) = 124,2 \hat{\Omega};$$

$$n = \frac{2 \cdot 124,2}{4 \cdot 0,4} = 155 \text{ од};$$

$$R_{\tilde{m}} = \frac{700}{2 \cdot 3,14 \cdot 18} \cdot \ln \frac{2 \cdot 18^2}{0,03 \cdot 0,5} = 66,3 \text{ Ом};$$

$$R_{\zeta\zeta i} = \frac{124,2 \cdot 66,3}{66,3 \cdot 155 \cdot 0,4 + 124,2 \cdot 0,6} = 1,96 \text{ Ом}.$$

Оскільки $R_{зп} = 1,96 \leq 4 \text{ Ом}$, то можна зробити висновок, що захисний заземлюючий пристрій зможе забезпечити електробезпеку лабораторії.

7.4 Пожежна безпека

Будівля вважається правильно спроектованою, якщо поряд з рішенням функціональних, санітарних і технічних вимог забезпечуються умови пожежної безпеки. Зонування території полягає в групуванні в окремий комплекс об'єктів, споріднених за функціональним призначенням і пожежною небезпекою. При цьому приміщення з підвищеною пожежонебезпекою повинні бути розташовані з підвітряного боку. Для попередження розповсюдження пожежі з однієї будівлі на іншу між ними влаштовують протипожежні розриви. При визначенні розташування пожежного розриву враховується ступінь вогнестійкості будівлі. Для запобігання поширенню вогню використовують протипожежні перешкоди. До них відносять: стіни, перегородки, двері, ворота, люки, перекриття. Протипожежні стіни повинні бути виконані з негорючих матеріалів з межею вогнестійкості не менше годин. А вікна і двері з межею вогнестійкості – не менше 1 години. Перекриття не повинні мати отворів, через які можуть проникати продукти горіння.

Можливість швидкої ліквідації пожежі залежить від своєчасного оповіщення про пожежу. Поширеним засобом оповіщення є телефонний зв'язок. Також швидким і надійним видом пожежної зв'язку є електрична

						Арк
						92
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

система, яка складається з 4 частин: приладу-сповіщувача (датчиків), що встановлюється на об'єкті та приводиться в дію автоматично; приймальної станції, що приймає сигнали від одержувача; системи проводів, що з'єднує датчики з приймальною станцією; акумуляторних батарей.

Будівлі, споруди, приміщення, технологічні установки повинні бути забезпечені первинними засобами пожежогасіння, вогнегасниками, ящиками з піском, бочками з водою, покривалами з теплоізоляційного негорючого полотна, грубововняної тканини повсті, пожежними відрами, совковими лопатами, пожежним інструментом (гаками, ломачами, сокирами тощо), які використовуються для локалізації і ліквідації пожеж у їх початковій стадії розвитку.

Для розміщення первинних засобів пожежогасіння повинні встановлюватись спеціальні пожежні щити (стенди). На пожежних щитах необхідно вказувати їх порядкові номери та номер телефону для виклику пожежної охорони.

Адміністрація підприємства забезпечує проведення первинних (при наймі на роботу) та щорічних навчань щодо пожежної безпеки та здійснює перевірки відповідності стану приміщень вимогам цієї інструкції.

При виникненні пожежі дії адміністрації в першу чергу спрямовуються на забезпечення безпеки та евакуації людей. При виникненні пожежі необхідно:

- застосувати систему оповіщення;
- негайно повідомити адміністрацію підприємства;
- негайно повідомити пожежну охорону по телефону (101), вказавши точну адресу і місце пожежі, що горить, наявність в будівлі людей і своє прізвище;
- до прибуття пожежної команди вжити заходів по евакуації людей і приступити до гасіння пожежі наявними засобами;
- організувати евакуацію майна і матеріальних цінностей.

									Арк
									93
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

При виникненні пожежі або загоранні керівники структурних підрозділів у приміщеннях, зайнятих цим структурним підрозділом, зобов'язані:

- перевірити чи викликана пожежна допомога;
- очолити керівництво гасінням пожежі до прибуття пожежних підрозділів;
- під час пожежі необхідно утриматись від відчинення вікон і дверей, а також розбивати застелення;
- евакуюючись з приміщення або будівлі, потрібно зачинити за собою двері, так як притік свіжого повітря сприяє швидкому поширенню вогню.

Після прибуття підрозділів пожежної охорони уповноважені особи, які керували гасінням пожежі, зобов'язані повідомити старшому начальнику пожежної охорони всі необхідні дані про наявність в будівлі людей, про джерело пожежі, про заходи, вжиті по ліквідації пожежі [87].

									Арк
									94
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

8 ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

Дана робота виконана для визначення величини очікуваного економічного ефекту від реалізації високоякісного дигідрофосфату кальцію за пропонованою технологією в порівнянні з традиційною технологією виробництва (розкладання апатитового концентрату термічною фосфатною кислотою).

Розрахунок виконується на потужність виробництва 50 тис. т/рік. Виробництво складається з одної технологічної лінії.

Планова калькуляція виробництва високоякісного дигідрофосфату кальцію за пропонованою технологією приведена в табл. 8.1.

Таблиця 8.1 – Планова калькуляція виробництва
високоякісного дигідрофосфату кальцію

Найменування статей витрат	Одиниця вимірювання	Витрати на одиницю продукції		
		кількість	ціна, грн.	сума, грн.
1	2	3	4	5
Сировина і основні матеріали, в т.ч.				
Екстракційна фосфатна кислота	т	1,06	30670	32510,2
Кальцинована сода	т	0,72	7600	5472,0
Сульфід натрію	т	0,004	42000	168,0
Гідрофосфат кальцію	т	0,545	8300	4523,5
Аміак рідкий технічний	т	0,165	3800	627,0
Крейда	т	0,175	2100	367,5
Разом сировина і основні	грн.			43668,2
Електроенергія	кВт/година	85,3	2,36	201,3
Вода	м ³	70	9,492	664,4
Пара	Гкал	0,13	268,8	34,9
Разом енерговитрати	грн.			900,6

					<i>ДР.08.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>	<i>Саврук</i>				Економічна частина	<i>Літ.</i>	<i>Арк</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>						95	115
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

Продовження табл. 8.1

1	2	3	4	5
Зарплата основна з нарахуваннями	грн.			53,9
Витрати на утримання та експлуатацію устаткування (ВУЕУ)	грн.			128,7
в т.ч. амортизація				38,6
Загальновиробничі витрати	грн.			32,4
Інші				20,9
Повна собівартість	грн.			44804,7

Впровадження нової технології дасть можливість отримувати продукт високої якості за рахунок поліпшення фізико-хімічних властивостей.

Для визначення величини очікуваного економічного ефекту від реалізації високоякісного дигідрофосфату кальцію розраховуються основні техніко-економічні показники.

Зміна собівартості одиниці продукції:

$$\Delta \tilde{N} = \tilde{N}_1 - \tilde{N}_0, \quad (46)$$

де C_0, C_1 – собівартість продукції на діючому виробництві та в виробництві за пропонованою технологією відповідно,
 $C_0 = 45655,3$ грн./т, $C_1 = 44804,7$ грн./т

$$\Delta C = 44804,7 - 45655,3 = -850,6 \text{ грн./т.}$$

або в відсотковому відношенні зміна собівартості складе:

$$\Delta C = \left(\frac{C_1}{C_0} - 1 \right) \cdot 100\%, \quad (47)$$

$$\Delta C = \left(\frac{44804,7}{45655,3} - 1 \right) \cdot 100 = -10\%.$$

Прибуток на одиницю продукції:

$$\dot{I} = \ddot{O} - \tilde{N}, \quad (48)$$

де Ц – ціна 1 т високоякісного дигідрофосфату кальцію на діючому виробництві та у виробництві за пропонованою технологією,
 $C_0 = 53100,0$ грн./т, $C_1 = 52700,0$ грн./т.

$$\Pi_0 = 53100,0 - 65974,1 = 7444,7 \text{ грн/т};$$

$$\Pi_1 = 52700 - 44804,7 = 7895,3 \text{ грн/т.}$$

Зміна прибутку на одиницю продукції:

$$\Delta \ddot{I} = \ddot{I}_1 - \ddot{I}_0 \quad (49)$$

$$\Delta \Pi = 7895,3 - 7444,7 = 450,6 \text{ грн./т}$$

або в відсотковому відношенні:

$$\Delta \ddot{I} = \left(\frac{\ddot{I}_1}{\ddot{I}_0} - 1 \right) \cdot 100\% , \quad (50)$$

$$\Delta \ddot{I} = \left(\frac{7895,3}{7444,7} - 1 \right) \cdot 100 = 6,1\%.$$

Річний прибуток:

$$\ddot{I}^\delta = \ddot{I} \cdot Q, \quad (51)$$

де $Q = 50000$ – річна виробнича потужність підприємства, т/рік.

– на діючому виробництві

$$\ddot{I}_0^\delta = 7444,7 \cdot 50000 = 372235000 \text{ грн};$$

– у виробництві за пропонованою технологією

$$\ddot{I}_1^\delta = 7895,3 \cdot 50 = 394765000 \text{ тис. грн..}$$

$$\Delta \ddot{I}^\delta = \left(\frac{\ddot{I}_1^\delta}{\ddot{I}_0^\delta} - 1 \right) \cdot 100\% \quad (52)$$

						Арк
						97
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

$$\Delta\ddot{I} = \left(\frac{394765000}{372235000} - 1 \right) \cdot 100 = 6,1\%.$$

Рентабельність витрат на виробництво

$$\mathcal{D} = \frac{\ddot{I}}{\tilde{N}} \cdot 100\%, \quad (53)$$

– на діючому виробництві

$$\mathcal{D}_0 = \frac{7444,7}{45655,3} \cdot 100 = 16,4\%;$$

– у виробництві за пропонованою технологією

$$\mathcal{D}_1 = \frac{7895,2}{44804,7} \cdot 100 = 17,6\%.$$

Зміна рентабельності витрат на виробництві у абсолютному вигляді:

$$\Delta\mathcal{D} = \mathcal{D}_1 - \mathcal{D}_0 \quad (54)$$

$$\Delta P = 17,6 - 16,4 = 1,2\%.$$

Річний економічний ефект від зниження собівартості визначається за формулою:

$$\dot{A}_8 = \Delta\tilde{N} \cdot Q_1, \quad (55)$$

$$E_p = - 850,6 \cdot 50000 = - 42530000 \text{ грн.}$$

Результати розрахунків зведено в табл. 8.2.

Аналіз техніко-економічних показників показує, що запропонована технологія виробництва високоякісного дигідрофосфату кальцію дозволить зменшити собівартість продукції на 10%, при цьому прибуток на одиницю продукції збільшиться на 6,1%. Річний економічний ефект від зниження собівартості продукції складатиме 42530000 грн. Після розрахунку змін

									Арк
									98
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

техніко-економічних показників можна зробити висновок про доцільність запропонованих заходів.

Таблиця 8.2 – Техніко-економічні показники

Показники	Одиниці вимірювання	Діюче виробництво	Виробництво за запропованою технологією	Зміна показників, %
Річний обсяг виробництва продукції у натуральному вигляді	тис. т	50	50	–
Собівартість одиниці продукції	грн/т	45655,3	44804,7	– 10
Прибуток на одиницю виробленої продукції	грн/т	7444,7	7895,3	6,1
Річний прибуток від виробництва продукції	грн	246295000	372235000	6,1
Рентабельність витрат на виробництво продукції	%	16,4	17,6	1,2
Річний економічний ефект від зниження собівартості	грн	–	42530000	

ВИСНОВКИ

1. Потреби промисловості в харчових і кормових фосфатах кальцію обумовлюють організацію їх випуску на основі більш дешевої екстракційної фосфатної кислоти. Для цього необхідне очищення її від домішок. У даній роботі відпрацьовані технічні рішення процесу глибокого очищення екстракційної фосфатної кислоти від домішок фтору та миш'яку.

2. Очищення екстракційної фосфатної кислоти від фтору запропоновано здійснювати в два ступеня: на першому ступені – осадження фторид-іону карбонатом натрію, на другому – глибоке осадження цього компоненту амонізацією розчину кислоти. Показано, що на першій стадії знефторення екстракційної фосфатної кислоти доцільно проводити карбонатом натрію в кількості, що не перевищує 200% від стехіометрії на фторид-іон. Це забезпечить невисоку витрату реагенту та прийнятні показники фільтрації утвореної суспензій. Ступінь знефторення буде в межах 50-60%. Нейтралізація газоподібним аміаком до $pH = 4$ фосфорної кислоти, знефтореної на першому ступені, дасть можливість підвищити ступінь знефторення до 98%. Залишковий вміст фторид-іона в екстракційній фосфатній кислоті складає 0,01-0,02 %мас.

3. Встановлено, що зі збільшенням концентрації фосфатної кислоти до 40%мас. P_2O_5 ступінь виділення миш'яку в осад зменшується, що пов'язано з підвищенням в'язкості розчинів. Введення кальційвмісного реагенту підвищує ступінь виділення миш'яку в осад. Це пояснюється утворенням тіоарсенату кальцію, що має меншу розчинність, ніж натрієві солі. Нейтралізація розчину дозволяє підвищити ступінь очищення його від миш'яку, з підвищенням температури ступінь виділення миш'яку в тверду фазу зменшується. Залишковий вміст миш'яку в екстракційній фосфатній кислоті складає 0,002 %мас.

					<i>ДР.08.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>	<i>Саврук</i>				<i>Висновки</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>						100	115
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

4. На підставі проведених експериментальних досліджень розроблена технологія одержання високоякісного дигідрофосфату кальцію через проміжну сіль фосфатної кислоти – гідрофосфат натрію-амонію, з якого готується фосфатовмісний розчин, що корегується чистою фосфатною кислотою з метою одержання концентрованих розчинів. Гідролізом гідрофосфату кальцію в цьому розчині отримується продукт – високоякісний дигідрофосфат кальцію, що містить, %мас.: $P_2O_{5\text{заг}}$ – 59,2; $P_2O_{5\text{віл}}$ – 6,8; CaO – 23,0; F – 0,017; As – 0,002.

5. Техніко-економічні розрахунки довели економічну доцільність запропонованих заходів: річний економічний ефект від зниження собівартості продукції складатиме 42530000 грн.

					ПД.08.01.ПЗ	Арк
						101
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Венедиктов А. М. Кормовые фосфаты в рационах животных / А. М. Венедиктов.– М. : Россельхозиздат, 1978. – 37с.
2. Ниязбекова Б. С. Сорбционные выделения фтора из экстракционной фосфорной кислоты / Б. С. Ниязбекова, А. Ф. Гафарова, Ю. Ф. Коровин // Тр. МХТИ им. Д.И.Менделеева. – 1974. № 79. – С. 166-168.
3. Ниязбекова Б. С. Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты / Б. С. Ниязбекова, Л. Н. Архипова // Реф. сборник НИУИФ. – 1978. – № 2 – С. 10-19.
4. Громов Б. В. Обесфторивание ЭФК сорбционными методами / Б. В. Громов, Б. С. Ниязбекова, В. И. Зайцев // Тр. МХТИ им. Д.И.Менделеева. – 1975. – № 89. – С. 126-135.
5. Белкина Е. В. Физико-химические основы получения чистых фосфоросодержащих солей : дис. ...канд. техн. наук : 05.17.01 : / Белкина Елена Ильинична ; СПбГТУ. – СПб, 2004. – 185 с.
6. Аширов А. О. О концентрировании и обесфторивании экстракционной фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Каратау / А. О. Аширов // Фосфорная промышленность. – 1971. – № 5.– С. 26-30.
7. А. с. СССР, МКИ³ С 01 В 25/237. Способ очистки фосфорной кислоты от фтора / Панов В. П. , Любченко Т. В. , Белова Н. Л. , Терещенко Л. Я. , Голубкова Л. П. , Сорокин Е. А. , Дрейзеншток Г. С. (СССР). – 3240808/23-26 ; заявл. 15.01.81 ; опубл. 07.01.83, Бюл. № 1.– 2 с.
8. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Б. А. Копылев. – Л. : Химия, 1981. – 221с.

					<i>ДР.08.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>	<i>Саврук</i>				<i>Література</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>						104	115
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н.контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

9. А. с. 542722 СССР, МКИ² С 01 В 25/22. Способ очистки и концентрирования экстракционной фосфорной кислоты / Борисов В. М. , Архипова Л. Н. , Алешин А. М. , Хрипунов Н. Ф. , Копылов В. А. , Панов В. К. , Цыбина М. Н. , Лембриков В. М. , Янкин В. М. , Бурова В. И. (СССР). – 2149286 ; заявл. 27.06.75 ; опубл. 15.01.77, Бюл. № 2. – 2 с.
10. Способ очистки фосфорной кислоты : пат. 2139240 Рос. Федерация: МПК⁶ С 01 В 25/234 ; заявитель и патентообладатель Кемира Кемикалс Ой. – № 96124067/12 ; заявл. 19.06.1994 ; опубл. 10.10.1999, Бюл. № 28. – 1 с.
11. Борисов В. И. Глубокое обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты / В. И. Борисов, С. В. Хрящев, Л. Н. Архипова // Химическая промышленность. – 1976. – № 11. – С. 839-840.
12. Вольфкович С. И. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты / С. И. Вольфкович, В. Ф. Кармышов, Д. В. Бантов // Журнал прикладной химии. – 1977. – Т.50. – № 1.– С.3-5.
13. А. с. 572428 СССР, МКИ² С 01 В 25/18. Способ обесфторивания фосфорной кислоты / Кармышов В. Ф. , Бантов Д. В. , Архипова Л. Н. , Лыков М. В. , Попов Н. П. , Лембриков В. М. , Самородов Е. Г. , Казакова С. Б. , Богданова Н. С. (СССР). – 2149285/26 ; заявл. 27.06.75 ; опубл. 15.09.77, Бюл. № 34. – 1 с.
14. Бантов Д. В. Изучение процесса обесфторивания фосфорной кислоты паровоздушной смесью / Д. В. Бантов, Е. С. Богданова, Л. И. Коршунов // Тр. НИЦИФ. – 1981. – № 238. – С. 136-142.
15. Борисов В. И. Обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты / В. И. Борисов, В. С. Малова, Г. И. Куранова // Химическая промышленность. – 1983. – № 1. – С. 25-28.
16. А. с. 494344 СССР, МКИ С 01 В 25/22. Способ получения фосфорной кислоты / Ласкорин Б. И. , Гольинко З. Ш. , Целищев Г. К. (СССР). – 1978648/23-26 ; заявл. 20.12.73 ; Опубл. 05.12.75 , Бюл. № 42. – 2 с.

					ДР.08.01.ПЗ	Арк 105
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

17. Опарин А. Н. Очистка экстракционной фосфорной кислоты изопропиловым спиртом / А. Н. Опарин, В. А. Зайцев, В. А. Копылов // Химическая промышленность. – 1978. – №8. – С. 600-603.
18. Михайличенко А. И. Экстракция фосфорной кислоты гексаном и трибутилфосфатом / А. И. Михайличенко, Э. Нзасангимана // Всероссийская научно-техническая конференция по технологии неорганических веществ, 19-22 июня 2001 г. – Казань-Менделеевск. – Казань Изд-во Казанского гос. техн. ун-та, 2001. – С. 158-159.
19. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты: пат. 2075436 Рос. Федерация : МПК С 01 В 25/46 Лембриков В. М. , Коняхина Л. В. , Зырянова Л. П. , Мошнова В. Г. , Корнева З. Н. , Гриневич А. В. ; заявитель и патентообладатель Воскресенский НИИ удобрений и фосфорной кислоты. – № 94037151/26 ; заявл. 30.09.94; опубл. 20.03.97, Бюл. № 8. – 5 с.
20. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты: пат. 2149830 Рос. Федерация : МПК⁷ С 01 В 25/46 Гриневич А. В. , Корнева З. Н. , Коняхина Л. В. , Черненко Ю. Д., Мошкова В. Г.; заявитель и патентообладатель Гриневич Анатолий Владимирович, Корнева Зинаида Николаевна, Коняхина Людмила Викторовна, Черненко Юрий Дмитриевич, Мошкова Валентина Григорьевна. – № 99121209/12 ; заявл. 12.10.99 ; опубл. 27.05. 00, Бюл. № 15. – 1 с.
21. Способ очистки от примесей экстракционной фосфорной кислоты : пат. 2075434 Рос. Федерация : МПК⁶ С 01 В 25/234 Бушуев Н. Н., Новиков А. А., Классен П. В., Наголов Д. Г., Артомосов Б. А., Хрипунов Н. Ф., Алексеев А. И. ; заявитель и патентообладатель Бушуев Николай Николаевич. – № 96100013/25 ; заявл.11.01.96 ; опубл. 20.03.97, Бюл. № 8. – 1 с.
22. Бурова М. С. Очистка экстракционной фосфорной кислоты растворителем

						Арк
						106
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.08.01.ПЗ

/ М. С. Булова, В. Н. Кочетков // Журнал прикладной химии. – 1978. – №8
– С.1688-1692.

23. А. с. 1315383 СССР, МКИ С 01 В 25/18, С 01 В 33/10. Способ извлечения фтора из растворов азотнокислотного разложения фосфатного сырья / Ярош Е. Б., Дмитриевский Б. А., Куксина Т. В., Дмитриева Н. В., Белкина Е. И. (СССР). – 3979063/31-26; заявл. 22.11.85; опубл. 07.06.87, Бюл. № 21. – 1 с.
24. А. с. 715467 СССР, МКИ² С 01 С 1/16, С 02 С 5/08. Способ извлечения фтора из растворов / Аряшев В. П., Новосельцев В. С., Крутовская Л. А. (СССР). – 2684108/23-26; заявл. 28.08.78; опубл. 15.02.80, Бюл. № 6. – 1 с.
25. А. с. 372173 СССР, МКИ С 01 В 25/22, С 01 В 7/22, С 01 В 33/08. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты от фтора / Архипова Л. Н., Зайцев В. А., Сенин В. Н., Новиков А. А., Копылов Т. Г., Репенкова Т. Р., Кузнецов Ю. К., Любимов С. Е., Родин В. И., Ниязбекова Б. С. (СССР). – 1675810/23-26; заявл. 21.06.71; опубл. 01.03.73, Бюл. № 13. – 1 с.
26. Родин В. И. Удаление фтора из экстракционной фосфорной кислоты при помощи фтористого натрия / В. И. Родин, В. А. Зайцев, В. А. Кузнецов // Химическая промышленность. – 1979. – № 1. – С. 13-15.
27. А. с. 697392 СССР, МКИ² С 01 В 25/22. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты от фтора / Родин В. И., Зайцев В. А., Евдокимов С. Е., Архипова Л. Н., Кузнецов В. А. (СССР). – 2390601/23-26; заявл. 23.07.76; опубл. 15.11.79, Бюл. № 42. – 1 с.
28. Чепелевецкий М. Л. Растворимость кремнефторида натрия в фосфорнокислых растворах и высаливающее действие хлористого натрия / М. Л. Чепелевецкий., Ц. С. Болыц // Журнал прикладной химии. – 1977. – Т.10. – №7. – С. 1183-1193.
29. Гафарова А. Ф. Обесфторивание фосфорной кислоты методом осаждения.

						Арк
						107
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.08.01.ПЗ	

Технология неорганических веществ, процессы и аппараты, кибернетика химических процессов / А. Ф. Гафарова, Л. Н. Архипова // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1973. – № 73. – С. 18-20.

30. Дорниш М. О. Выделение фтора и кремния из технической фосфорной кислоты / М. О. Дорниш, М. В. Сладкова // Химическая промышленность. – 1975. – Т. 12. – № 11. – С. 11-60.
31. Гафарова А. Ф. Исследование растворимости кремнефтористых солей в системах $H_3PO_4 - Na_2SiF_6 - Na_2HPO_4 - H_2O$ и $H_3PO_4 - Na_2SiF_6 - K_2SO_4 - H_2O$. Физическая химия и электрохимия / А. Ф. Гафарова, В. А. Зайцев // Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1973. – № 75. – С. 55-56.
32. Соколовский А. А. Выделение фтора и кремния из экстракционной фосфорной кислоты. Технология фосфорной кислоты, двойного суперфосфата и фосфатов аммония / А. А. Соколовский // Тр. НИЦИФ. – 1974. – № 153. – С. 111-121.
33. Дорниш М. О. Выделение фтора и кремния из технической фосфорной кислоты / М. О. Дорниш, М. В. Сладкова // Химическая промышленность. – 1985. – Т. 12. – № 11. – С. 11-60.
34. Зайцев В. А. Выделение кремнефтористых солей из экстракционной фосфорной кислоты при переработке фосфоритов Каратау / Л. Н. Архипова, А. Ф. Гафарова // Фосфорная промышленность. – 1972. – № 38. – С. 74-75.
35. Алексеева Л. И. Обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты солями щелочных металлов / Л. И. Алексеева, Т. Г. Антонова, Л. М. Гирдасова // Химическая промышленность. – 1976. – № 7. – С. 35-36.
36. Копылев Б. А. Извлечение кремнефторидов натрия и калия из экстракционной фосфорной кислоты / Б. А. Копылев, Т. В. Токмакова, В. М. Борисов // Химическая промышленность. – 1979. – № 1. – С. 26-28.
37. Позин М. Е. Влияние циркуляции сульфата натрия на обесфторивание

									Арк
									108
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

ДР.08.01.ПЗ

- экстракционной фосфорной кислоты / М. Е. Позин, Р. Ю. Зинюк, Б. А. Копылев // Фосфорная промышленность. – 1978. – №1. – С. 7-12.
38. Зайцев В. А. Обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты осаждением кремнефтористых солей натрия и калия / В. А. Зайцев, А. Ф. Гафарова, Б. В. Громов // Химическая промышленность. – 1974. – № 7. – С. 523-526.
39. Антосиков А. И. Получение кондиционных кремнефтористых солей / А. И. Антосиков, В. А. Зайцев, В. М. Розвадовский // Химическая промышленность. – 1977. – №2. – С. 118-119.
40. Антосиков А. И. Усовершенствование технологии получения кремнефтористых солей из экстракционной фосфорной кислоты / А. И. Антосиков, В. М. Розвадовский., В. А. Зайцев // Химическая промышленность. – 1977. – №11. – С. 854-859.
41. Зайцев В. А. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья / В. А. Зайцев. – М. : Химия, 1982. – 246 с.
42. А. с. 806602 СССР, МКИ С 01 В 33/10. Способ получения гексафторсиликатов щелочных металлов./ Теплов Ю.А., Пономарев В.Ф., Мелихов Н.И.// Заявл. 04.01.77. №2440804/23-26. Оpubл. 23.02.81. Бюл. №7.
43. А. с. 583976 СССР, МКИ³ С 01 В 33/10. Способ получения кремнефтористого калия / Теплов Ю. А., Собин О. С., Сахаров В. С., Бобрик В. М., Олифсон А. Л., Алпатов Н. Д., Пономарев В. Ф., Макаров Ю. Н. (СССР). 2147663/23-26 ; заявл. 23.06.75 ; опубл. 15.12.77, Бюл. № 46. – 1 с.
44. Попова О. В. Очистка экстракционной фосфорной кислоты, полученной из кингисеппского фосфорита / О. В. Попова, Б. А. Дмитревский, Е. Б. Ярош, Н. А. Корнилова // Междунар. науч.-техн. конф. : Перспект. хим. техн. и материалы, 12-13 апреля 1997 г., Пермь. – Пермь : Химические

						Арк
						109
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.08.01.ПЗ

- технологии, 1997. – С.65,
45. Габриелова М. Г. Опыт обесфторивания фосфорной кислоты / М. Г. Габриелова, А. Н. Семенов, В. Г. Никиташ // Химическая промышленность. – 1966. – № 9. – С. 703-704.
46. Новые исследования по технологии минеральных удобрений / под ред. М. Е. Позина, Б. А. Копылева. – Л. : Химия, 1971. – 279 с.
47. Способ извлечения редкоземельных элементов из гидратно-фосфатных осадков переработки апатита: пат. 2012123103 Рос. Федерация : МПК С 01 F 17/00 Вальков А. В., Сергиевский В. В. ; заявитель и патентообладатель Вальков Александр Васильевич. – № 2012123103/05; заявл. 05.06.12 ; опубл. 10.12.13, Бюл. № 34. – 1 с.
48. Способ извлечения редкоземельных элементов из гидратно-фосфатных осадков переработки апатита : пат. 2012123103 Рос. Федерация : МПК С 01 F 17/00 Вальков А. В., Сергиевский В. В. ; заявитель и патентообладатель Вальков Александр Васильевич. – № 2012123103/05 ; заявл. 05.06.12 ; опубл. 10.12.13, Бюл. № 34. – 1 с.
49. Способ извлечения редкоземельных металлов из экстракционной фосфорной кислоты : пат. 2040472 Рос. Федерация : МПК⁶ С 01 F 17/00, С 01 В 25/22 Чиркст Д. Э., Чаляян К. Н., Меликов И. В., Дибров И. А., Сыркин Л. Н. ; заявитель и патентообладатель ТОВ Компания «Иналет» ; № 93032740/26 ; заявл. 23.06.93 ; опубл. 25.07.95, Бюл. № 15. – 1 с.
50. Воробьев Н. И. Разработка технологии извлечения редкоземельных элементов из отходов производства фосфорной кислоты – фосфогипса / Н. И. Воробьев, А. И. Тетеревков, В. В. Зык // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии : материалы II научно-технич. конф., 26-27 марта 1996 г. – Гродно : ГНТУ, 1996. – С. 165.
51. А. с. 611882 СССР, МКИ² С 01 В 25/28, С 05 В 7/00. Способ получения

						Арк
						110
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.08.01.ПЗ

обесфторенного диаммонийфосфата / Гладушко В. И., Олефиренко В. И., Манчук М. Н., Фомина Е. А., Шишкин В. Л., Лазарев Г. И., Самойлова А. И., Нестеров П. Г. (СССР). 2424714/23-26 ; заявл. 01.12.76 ; опубл. 25.06.78, Бюл. № 23. – 1 с.

52. Андгуладзе Ш. Н. Очистка системы гидроудаления пиритного огарка сернокислотного производства от мышьяка / Ш. Н. Андгуладзе, Б. Т. Васильев, В. Н. Гаприндашвили, А. А. Пантелеймонова, В. С. Соколов // Изв. Академии наук Гр.ССР. Серия химическая. – 1981. – Т.7. – № 3. – С. 265-267.

53. Способы очистки экстракционной фосфорной кислоты / под. ред. С. Л. Коноваловой. – Л. : ЛенНИИГипрохим, 1977. – 72 с.

54. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты от мышьяка : пат. 2033965 Рос. Федерация : МПК⁶ С 01 В 25/237 Степченко А. Г., Ширококов О. А., Колесникова Т. Г., Люткайтите Е. К. ; заявитель и патентообладатель Невинномысское производственное объединение «Азот»; № 5031865/26 ; заявл. 12.07.91 ; опубл. 30.04.95, Бюл. № 12. – 8 с.

55. Постников Н. Н. Термическая фосфорная кислота / Н. Н. Постников. – М.: Химия, 1970. – 304 с.

56. А. с. 916387 СССР, МКИ С 01 В 25/237. Способ очистки фосфорной кислоты от мышьяка / Дмитриева С. И., Соколова Г. М. (СССР). – 3425612/23-26 ; заявл. 08.08.80 ; опубл. 23.03.82, Бюл. № 12. – 2 с.

57. Kensaki M. Заявка 56-120509 Япония, МКИ С 01 В 25/237. Purification of phosphoric acid / Kensaki M., Komoda. – 56-120509 ; заявл. 20.02.80 ; опубл. 21.09.81., Бюл. 18. – 2 с.

58. А.с. 1263618 СССР, МКИ С 01 В 25/22. Способ получения очищенной от мышьяка фосфорной кислоты / Афанасьев Н. Д., Литвиненко К. М., Савченко С. Г., Леконцев А.С. (СССР). – 3854283/23-26 ; заявл. 03.01.85 ; опубл. 15.10.86, Бюл.

									Арк
									111
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

ДР.08.01.ПЗ

59. А.с. 833549 СССР, МКИ С 02 С 5/02, С 01 В 17/90. Способ очистки серноокислых растворов от мышьяка./ Когаы Б.Н., Федорина Г.Н.// Заявл. 26.10.78. Оpubл. 14.08.81. Бюл. №38. – 5 с.
60. Блюм Г. З. Методы очистки жидкофазных систем / Г. З. Блюм. – М. : Химия, 1984. – 40 с.
61. Шекеев М. К. Очистка термической фосфорной кислоты от примесей металлов / М. К. Шекеев, С. А. Евдокимова, Т. Л. Сраждинова // Пром-сть по производству минеральных удобрений : Фосфорная промышленность. – 1983. – №. 6, С. 12.
62. Омаркулова К. О.Очистка термической фосфорной кислоты от ионов Fe, Pb и As с помощью ионообменных смол / К. О. Омаркулова, Н. А. Зиброва, Р. Б. Байгалина // Химическая промышленность. – 1985. – №9. – С.530-531.
63. Гафарова А.Ф. Очистка фосфорной кислоты методом ионного обмена / Гафарова А. Ф., Шевко З. М., Бекметова Н. Х. – Чимкент: КазНИИГипрофосфор, 1982. – 46 с.
64. Позин М. Е. Микроскопическое изучение монокальцийфосфата, полученного из фосфорнокислых растворов / Б. А. Копылев, В. Л. Варшавский // Тр. ЛТИ им.Ленсовета. – 1956. – Т.15, № 12. – С.51-56.
65. Чепелевецкий М. А.Суперфосфат. Физико-химические основы производства / М. А. Чепелевецкий, Е. Б. Бруцкус. – М. : Госхимиздат, 1983. – 232 с.
66. Позин М. Е. Исследование мета стабильных равновесий в системе СаО–Р₂О₅–Н₂О / М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Ван Ли-Шон // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 33, № 7. – С.2521-2532.
67. А. с. 1169941 СССР, МКИ С 01 В 25/32. Способ получения монокальцийфосфата / Гафарова А. Ф., Алтунина Л. И., Горобец Л. И., Шалагина Л. В., Болдыбаева Б. Н. (СССР). – 3724913/23-26 ; заявл. 31.01.84. ; опубл. 30.07.85, Бюл. № 28. – 1 с.

							Арк
							112
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.08.01.ПЗ		

68. Способ получения монокальцийфосфата : пат. 92006696 Рос. Федерация : МКИ⁶ С 01 В 25/32 / А. А. Агафонов, В. А. Чупиков, О. С. Балабеков ; заявитель и патентообладатель Агафонов Андрей Александрович, Чупиков Веталий Алексеевич. – № 92006696/26 ; заявл. 16.11.92. ; опубл. 20.03.97, Бюл. № 8. – 3 с.
69. Спиридонова И. А. Исследование графического метода анализа при разработке усовершенствованной технологии производства кормовых фосфатов кальция / И. А. Спиридонова, Е. В. Кармышова, Е. Л. Яхонтова // Сборник научных трудов Российского Хим.-технол. ун-та. – 1996. – № 171. – С. 68-73.
70. Цыпина Э. И. Экономика производства минеральных удобрений / Э. И. Цыпина., Ю. А. Забелешинский, Т. П. Унанянц. – М. : Химия, 1975. – 278 с.
71. Вольфович С. И. Исследование процессов получения кормового монокальцийфосфата / С. И. Вольфович, Р. Е. Ремен, Е. П. Петрова, Н. Б. Тимошук // Химическая промышленность. – 1979. – № 12. – С. 916-919.
72. Корчагин А.В. Обзорная информация НИИТЭХим / А. В. Корчагин, Р. А. Садовская, Г. В. Переплетчикова. – Л. : ЛенНИИГипрохим, 1976. – 36 с.
73. Игнатова Н. В. Циклический способ получения кормового дигидрофосфата кальция / Н. В. Игнатова, А. А. Соколовский // Изв. Вузов : Сер. химия и химическая технология. – 1977. – Т.2. – № 1. – С.55-56.
74. Шокин И. Н. Технология соды: учеб. пособие / И. Н. Шокин., С. А. Крашенинников. – М.: Химия, 1975. – 288 с.

						Арк
						113
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

75. Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Ч.2. / М. Е. Позин. – Л.: Химия, 1974. – 768 с.
76. Семенов В. П. Производство аммиака / В. П. Семенов. – М.: Химия, 1985. – 368 с.
77. Дж. Н. Батлер. Ионные равновесия / Дж. Н. Батлер. –Л.: Химия. 1973. – 446 с.
78. ГОСТ 20851.2-75. Удобрения минеральные. Методы определения фосфатов. – Введ. 1976-01-01. – Москва : Изд-во стандартов, 1976. – 37 с.
79. ГОСТ 24596.2-2015.Фосфаты кормовые. Методы определения фосфора. – Введ. 2016-07-01. – Москва: Станандртинформ, 2015. – 15 с.
80. ГОСТ 10678-76. Кислота ортофосфорная термическая. Технические условия. – Введ. 1977-01-01. – Москва : Изд-во стандартов, 1978. – 30 с.
81. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы : Количественный анализ. Т. 23: учеб. пособие / А. П. Крешков. – М.: Химия, 1971. – 456с.
82. Машины и аппараты химической промышленности: учеб. пособие / И. И. Чернобыльский, А. Г. Бондарь, Б. А. Гаевский, С. А. Городинская и др.; за ред. И. И. Чернобыльского. – М. : Машиностроение, 1977. – 521 с.
83. Расчет цилиндрических обечаек стальных сварных сосудов и аппаратов для студентов специальности 7.090220 : методические указания / сост. А. И. Барвин, И. М. Генкина, В. В. Иванченко. – Северодонецк : СТИ, 2002. – 83 с.
84. Петков В.П. Екологічна безпека: навч. посіб./ В.П. Петков. К.: Центр учбової літератури, 2018. – 216 с.
85. Запорожець О. І., Протоєрейський О. С., Франчук Г. М., Боровик І. М. Основи охорони праці. Підручник. - К.: Центр учбової літератури, 2009. – 264 с.

						Арк
						114
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.08.01.ПЗ	

86. Филов В. А. Вредные вещества: справочник / В. А. Филатов.– Л. : Химия, 1989. – 392 с.
87. Рожков А. П. Пожежна безпека: навч. посіб / А. П. Рожков. – Київ : Пожінформтехніка, 1999. – 256 с.
88. Охорона праці в галузі : навч. посіб. / П. С. Атаманчук, В. В. Мендерецький, О. П. Панчук, Р. М. Білий. – К. : «Центр учбової літератури», 2017. – 322 с.
89. Методичні вказівки до виконання і оформлення дипломної роботи для здобувачів вищої освіти за освітнім ступенем магістр спеціальності «Хімічні технології та інженерія» денної та заочної форм навчання / уклад. О. В. Суворін, І. В. Кравченко, М. А. Ожередова, Т. Е. Римар. – Сєверодонецьк : СНУ ім. В. Даля, 2018. – 113 с.

						Арк
						115
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.08.01.ПЗ