

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 фізико-хімічних основ одержання знефтореного діамонійфосфату**

Виконав: здобувач вищої освіти групи ТНР-19зм

Труфанова Т.Ю.  
(прізвище, та ініціали) \_\_\_\_\_  
(підпис)

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

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

Рецензент Зубцов Є.І.  
(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**

Труфанова Тетяна Юріївна

**1. Тема роботи :**

Дослідження фізико-хімічних основ одержання знефтореного діамонійфосфату

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. Блок-схема виробництва (1 лист)
  4. Технологічна схема (1 лист).
  5. Матеріальний баланс (1 лист).
  6. Реактор-нейтралізатор. Вид загальний (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 )

Труфанова Т.Ю.

(прізвище та ініціали)

Керівник роботи

\_\_\_\_\_

( підпис )

Золотарьова О.В.

(прізвище та ініціали)

## Зміст

	Вступ	8
1	Аналітичний огляд	10
1.1	Способи очищення екстракційної ортофосфатної кислоти від фтору	10
1.2	Поведінка домішок ортофосфатної кислоти при її переробці	21
2	Обґрунтування вибраного напрямку роботи	31
3	Теоретична частина	32
3.1	Фізико-хімічні властивості речовин, що використовуються в роботі	32
3.2	Теоретичне обґрунтування вибору осаджувального реагенту для очистки екстракційної ортофосфатної кислоти від сполук фтору	37
4	Експериментальна частина	49
4.1	Мета експерименту	49
4.2	Методика експерименту та опис експериментальної установки	49
4.3	Методика аналізів	51
4.4	Результати експерименту і їх обговорення	64
5	Прикладна частина	80
5.1	Рекомендації з промислової реалізації результатів експерименту	80
5.2	Опис рекомендованої технологічної схеми процесу	81
5.3	Матеріальний і тепловий розрахунок	82
5.4	Вибір і розрахунок основного апарату	87
6	Екологія та охорона навколишнього середовища	91
7	Охорона праці	94

					<i>ДР.11.01.ПЗ</i>			
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата				
Розробив		Труфанова			<i>Зміст</i>	Літ.	Аркуш	Аркушів
Керівник.		Золотарьова					6	128
Консультант						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
Н.Контроль								
Зав.каф		Суворін О.В.						

7.1	Основні фізико-хімічні властивості, токсичність, вибухо- і пожежонебезпечність речовин, що використовуються та одержуються в виробництві	95
7.2	Небезпечні та шкідливі виробничі фактори на виробництві	98
7.3	Заходи щодо запобігання шкідливих і небезпечних виробничих факторів	100
7.3.1	Розрахунок вентиляції науково-дослідної лабораторії	100
7.3.2	Розрахунок опалення науково-дослідної лабораторії	102
7.3.3	Розрахунок освітлення науково-дослідної лабораторії	103
7.3.4	Розрахунок заземлення науково-дослідної лабораторії	107
7.4	Заходи пожежної безпеки	109
8	Економічна частина	113
	Висновки	115
	Анотація	117
	Список використаної літератури	119

						Арк
						7
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

## ВСТУП

У складі збалансованих кормів для худоби крім вітамінів, протеїну, жирів повинні бути також мінеральні солі. Найбільш важливими мінеральними елементами в раціоні тварин є фосфор, кальцій, натрій, калій, азот, хлор, сірка та інші. Нестача мінеральних речовин у раціоні тварин викликає зниження продуктивності тварин, захворювання та падіж худоби. Для заповнення дефіциту мінеральних речовин в кормах хімічною промисловістю поставляються сільському господарству синтетичні мінеральні підгодівлі. Світовий асортимент мінеральної підгодівлі налічує більше десяти. Переважне поширення набули кальцій, натрій, амоній фосфати. Застосування кальцій фосфатів для підгодівлі великої рогатої худоби часто стає неможливим, унаслідок того, що рослинні корми містять достатню або навіть надмірну кількість кальцію при дефіциті фосфору. Внаслідок цього співвідношення між елементами досягає 3,5-4 : 1 замість 1,5 : 1, що призводить до серйозних захворювань.

Більш ефективною підгодівлею в таких умовах є амоній фосфати, що містять азот, за рахунок якого може бути заповнена нестача протеїну в раціоні жуйних тварин. Встановлено, що введення в раціон великої рогатої худоби та овець амонійних солей або сечовини дозволяє заповнити 25-30% споживаного ними кормового протеїну. Тваринниками відзначено, що діамонійфосфат має перевагу перед сечовиною, внаслідок відсутності токсичності для тварин. Азот амоній фосфату краще засвоюється ніж азот сечовини. Під впливом діамонійфосфату в організмі тварин поліпшується баланс фосфору та інші показники фосфорного обміну.

За оцінкою фахівців найбільш ефективною мінеральною підгодівлею для тварин є амоній фосфат. Виробництво цього продукту засноване на використанні ортофосфатної кислоти, одержуваної електротермічним

					<i>ДР.11.01.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>Труфанова</i>					8	128
<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-193м</i>		

способом. Висока вартість термічної ортофосфатної кислоти та гострий її дефіцит зумовили необхідність проведення досліджень в області технології знефторених фосфатів на базі більш дешевої екстракційної кислоти. Використання екстракційної ортофосфатної кислоти стримується через відсутність доступного методу очищення кислоти від домішок, особливо від фтору. Видалення сполук фтору та їх використання в інших галузях народного господарства є важливою економічним та екологічним завданням фосфорної промисловості. Знефторення кислоти здійснюється в процесі екстракції з виділенням фтору в вигляді кремнефториду лужних металів. Експлуатація цього методу вказала на високу економічну ефективність виробництва кормових фосфатів з екстракційної ортофосфатної кислоти. Однак сучасні вимоги до якості мінеральної підгодівлі викликають необхідність більш повного очищення ортофосфатної кислоти з метою зниження концентрації фтору в готовому продукті до нижче 0,1%мас [1, 2].

Перспективним напрямком для вирішення цієї проблеми є очищення екстракційної ортофосфатної кислоти безпосередньо при її переробці на кормові та технічні фосфати. Постановка досліджень в даному напрямку є актуальною та економічно доцільною.

Метою магістерської роботи є дослідження фізико-хімічних основ одержання знефтореного діамонійфосфату, що утворюється в результаті суміщеного процесу очищення та амонізації екстракційної ортофосфатної кислоти.

					ДР.11.01.ПЗ	Арк
						9
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

# 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

## 1.1 Способи очищення екстракційної ортофосфатної кислоти від фтору

Видалення домішок з неочищеної ортофосфатної кислоти досягають різними способами, котрі можна розділити на чотири основні групи:

- осадження фтору неорганічними реагентами;
- термічна обробка кислоти;
- очищення кислоти органічними екстрагентами;
- виділення фтору за допомогою іонообмінників.

### 1.1.1 Способи очищення неорганічними реагентами

Найбільше число досліджень, описаних в літературі та впроваджених в промисловості, відносяться до методу видалення фтору в вигляді нерозчинних і малорозчинних кристалічних продуктів, що випадають в осад при додаванні в розчин екстракційної ортофосфатної кислоти різних неорганічних речовин, найчастіше водорозчинних солей лужних металів.

За одним зі способів до кислоти пропонувалося додавати натрій карбонат до досягнення величини  $pH = 1,5$  одержуваного розчину  $H_3PO_4 + NaH_2PO_4$ , при цьому фтор осідає в вигляді натрій кремнефториду [3].

Для знефторення екстракційної ортофосфатної кислоти можуть застосовуватися й інші сполуки натрію:  $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$ ,  $NaNO_3$ ,  $Na_2SiO_3$  [4].

Найбільш ефективно знефторення досягається при додаванні  $NaOH$  [3].

Застосування найбільш поширених природних сполук лужних металів – хлоридів має той недолік, що в ортофосфатній кислоті після утворення кремнефториду з'являється хлоридна кислота (до 1,6%  $Cl^-$ ), присутність якої збільшує корозію апаратури. При подальшій переробці екстракційної ортофосфатної кислоти хлоридна кислота виділяється в газову фазу, що

					<i>ДР.11.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>		<i>Труфанова</i>			<i>Аналітичний огляд</i>	<i>Літ.</i>	<i>Арк</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>		<i>Золотарьова</i>					10	128
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-193м</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>						



ускладнює очистку відхідних газів [5].

Для підвищення розмірів кристалів  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  рекомендується в вихідну екстракційну ортофосфатну кислоту, забруднену фтором, вводити частину раніше отриманого розчину  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$ , в кількості, достатній для зв'язування всієї  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  в  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  з подальшим розділення кристалів за фракціями в гідрокласифікаторах.

Вказується на ефективність використання й флокулянтів [3].

Досліджено процес знефторення екстракційної ортофосфатної кислоти содою та натрій сульфатом [6, 7] і встановлено вплив кількості натрієвих солей, послідовності їх введення, часу витримування суспензії, температури та добавок силіцій (IV) оксиду на ступінь осадження фтору з екстракційної ортофосфатної кислоти. Автори досягли ступеня осадження фтору до 92% при цьому залишковий вміст його в кислоті становив 0,1-0,13% мас. при введенні півтораразового надлишку натрієвих солей від стехіометричної кількості з розрахунку на утворення  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Час витримування суспензій незначно впливав на ступінь виділення фтору з кислоти, внаслідок чого фільтрування проводилося через 30-60 хвилин. При додаванні в відфільтровану від фосфогіпсу кислоту розчин содосульфатної суміші, для приготування якої застосовувався відхід глиноземного виробництва, що містить в середньому 28-30% мас. соди, 65-67% мас. натрій сульфату, невелику кількість  $(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{SiO}_2$ , ступінь знефторення кислоти при 60-65°C досягав 75-80%, а залишковий вміст фтору був досить високим і становив 0,33-0,42% мас. [8].

Пропонується в якості джерела  $\text{SiO}_2$  в кислоту вводити кизельгур [9], інфузорну землю до співвідношення  $\text{Si} : \text{F} > 1 : 6$  і  $\text{Na} : \text{F} > 1 : 3$  [3], метасилікат кальцію [10], що міститься в грануляті, що утворюється при швидкому охолодженні шлаку з термічних відновлювальних печей [3].

Порівняно низький вміст фтору (0,0391% мас.) при високому виході  $\text{P}_2\text{O}_5 - 97,68\%$  досягнуто при двоступеневій нейтралізації екстракційної

						Арк
					ДР.11.01.ПЗ	11
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ортофосфатної кислоти натрій гідроксидом з додаванням водного натрій силікату [3].

Осадження фтору та частково алюмінію й заліза запропоновано проводити додаванням до кислоти 1%-вої суспензії глини, активованої сульфатною кислотою [11] або іншими силікатами лужних металів із урахуванням вмісту  $\text{Na}_2\text{O}$  і  $\text{SiO}_2$  в природному фосфаті [12].

Обробка ортофосфатної пульпи в процесі отримання екстракційної ортофосфатної кислоти синтетичними або природним складним силікатом заліза та алюмінію, наприклад, серпентином, пальгорскітом в кількості 5%мас. спільно з натрій сульфатом або натрій хлоридом знижує вміст фтору в кислоті до 0,1%мас. і менш [13].

Автор [14] встановив, що додавання до розчину ортофосфатної кислоти 2-4%  $\text{NaCl}$  викликає висолювальну дію по відношенню до  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , але в присутності солей алюмінію осадження фтору неповне, за рахунок утворення комплексного іона більш розчинного креоліту .

Для досягнення високого ступеня очищення кислоти від домішок при введенні карбонату або натрій фосфату рекомендується в кислоті регулювати молярне співвідношення  $\text{Al} : \text{Si} : \text{F} : \text{SO}_4^- : \text{Ca} = 1 : 0,8 \div 12 \div 16 : 1,5 \div 2 : 4 \div 8$ .

Кристали  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  осаджуються в вигляді загустілого шламу, що містить натрій фосфати, внаслідок чого втрачається частина  $\text{P}_2\text{O}_5$ , і осад важко відділяється від розчину. Так при відділенні осаду  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  на центрифугах, залишковий вміст фтору в кислоті складає 0,39-0,56%мас.

Для зменшення цих явищ, які ускладнюють процес, запропоновано підвищувати в кислоті концентрацію сульфатного іона від 1,5 до 2,5%, вважаючи на загальну кількість кислоти. Отриманий при цьому осад кальцій сульфату видаляються декантацією, а в освітлений розчин додається суміш натрій силікату з натрій гідроксидом [15].

При використанні натрій хлориду в двократному надлишку від стехіометричного співвідношення можливе одержання кислоти з низьким

									Арк
									12
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

ДР.11.01.ПЗ

вмістом фтору, при цьому на ступінь його осадження його не впливає концентрація  $P_2O_5$  і кількість домішок  $Al_2O_3$   $Fe_2O_3$  [16].

Процес знефторення застосуванням калій хлориду був досліджений при розробці технології отримання кормового преципітату з суперфосфату [17] і при упарюванні кислоти  $KCl : H_3PO_4 = 0,3 - 0,6 : 1$  [15].

Відзначається, що при використанні для осадження фтору сполук калію досягається більш високий ступінь знефторення в порівнянні з застосуванням натрієвих сполук [18, 19].

В якості джерела натрію й калію при очищенні екстракційної ортофосфатної кислоти запропоновано використовувати мелясу [3] або барду [20, 21] – відходи харчової промисловості.

Розроблено замкнуті системи виділення фтору на заводах фосфорних добрив, засновані на осадженні фтористих сполуку з розчину екстракційної ортофосфатної кислоти в вигляді  $Na_2SiF_6$  натрій флуоридом [15].

Осаджений  $Na_2SiF_6$  згущують, відокремлюють від розчину та піддають термічному розкладанню при температурі  $750^\circ C$  на  $SiF_4$  та зворотний  $NaF$  [15, 4], або до згущеного  $Na_2SiF_6$  додають метасилікат типу  $Me_2SiO_3$ , аміачну вода та  $NaCl$  [15], з метою одержання кремнезему та  $NaF$  – знефторювального реагенту на першому ступені. З метою підвищення чистоти кремнефториду, в ортофосфатну кислоту перед введенням сполук натрію пропонується [22] вводити іони амонію в кількості, що забезпечує співвідношення = 0,07-0,1.

Для очищення екстракційної ортофосфатної кислоти від фтору можливе використання сполук барію [23, 3] і кальцію [3, 15], при цьому досягається більш тонке очищення ортофосфатних розчинів, придатних для отримання кормових і харчових продуктів. При знефторенні екстракційної ортофосфатної кислоти, переважно з концентрацією 10-30%мас.  $P_2O_5$ , додають сполуки кальцію до вмісту 0,25-0,3%мас.  $CaO$  в розчині, вводять достатню кількість  $NH_3$ , щоб перевести катіони кальцію, алюмінію, заліза, магнію в флуориди, які осаджуються з  $CaSO_4$ .

									Арк
									13
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

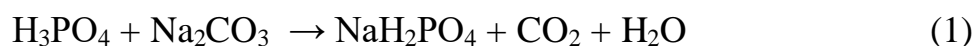
ДР.11.01.ПЗ

Встановлено можливість осадження фтору шляхом обробки ортофосфатних розчинів нефеліном [24, 25].

При взаємодії ортофосфатної кислоти з сечовиною при температурі від 0 до 25°C знижується вміст домішок в 10 разів [3, 26].

Пропонується використання реакції подвійного обміну при змішуванні екстракційної ортофосфатної кислоти з сечовиною в стехіометричній кількості, необхідній для утворення фосфату сечовини, що утворює тверду фазу, з наступним промиванням осаду нітратною кислотою. В осаді міститься більше 50% домішок, присутніх в кислоті [3].

Деякі з розроблених методів дозволяють одночасно з виділенням фтористих сполук знизити концентрацію й інших домішок. В одному з патентів [4] запропоновано використовувати кілька послідовних реакцій:



Однак в цьому способі знефторення продукти мають високий вміст кальцій сульфату, розчинність якого в екстракційній ортофосфатній кислоті помітно підвищується.

Для зниження концентрації сульфат-іона при очищенні екстракційної ортофосфатної кислоти від фтору запропоновано кислоту обробляти одночасно  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  або  $\text{NaOH}$  [3, 15].

Досліджено процеси очищення екстракційної ортофосфатної кислоти від домішок шляхом її повільного перемішування в присутності затравочних кристалів тих речовин, які необхідно осадити. Так, пропонується очищення проводити в процесі отримання кислоти. Для цього природний фосфат обробляється надлишковою кількістю сульфатної кислоти в присутності катіонів лужних металів ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  або  $\text{NaHSO}_4$ ). При цьому основна кількість

						Арк
						14
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.11.01.ПЗ	

фтору перетворюється в відповідний фторсилікат лужного металу. Кількість добавки повинно бути такою, щоб атомне співвідношення Na : P становило  $0,24 \div 0,40$ . Після відділення гіпсу отримують ортофосфатну кислоту, яка містить 10-15 г/л  $H_2SO_4$ . Кислоту охолоджують до  $40^\circ C$  при повільному перемішуванні в присутності затравочних матеріалів. Разом з затравочними матеріалами додається подрібнений фосфат кальцію для нейтралізації надлишку сульфатної кислоти. Значно збільшується ступінь виділення фтору за рахунок змішування зворотної ортофосфатної кислоти з сульфатною перед подачею в екстрактор [27].

Запропонований спосіб знефторення екстракційної ортофосфатної кислоти з застосуванням носія. З цією метою технічну ортофосфатну кислоту після фільтрів змішують з більш легкою мінеральною кислотою, що утворює розчинні солі кальцію, наприклад HCl, в яку додається незначна кількість силіцію в активній формі. Суміш складається так, щоб вагове співвідношення становило  $0,3 \div 0,87$ . При нагріванні такої суміші більш легкий компонент забирає з собою легкі фтористі сполуки. З метою підвищення ступеня чистоти продукту ортофосфатну кислоту після обробки хлоридгیدрогеном продувають повітрям [28].

Представляють інтерес методи знефторення екстракційної ортофосфатної кислоти з одночасним отриманням продукту. В даний час для отримання кормового преципітату з екстракційної ортофосфатної кислоти використовують двоступеневе преципітування [29, 30]. Зазвичай на першому ступені преципітують пульпу на 30-40%. При цьому осаджується фтор і частина фосфатів заліза та алюмінію. Осад, що виділився, представляє собою добривний преципітат, а розчин, який залишився після відділення від осаду, преципітують з отриманням кормового преципітату. Такий метод дозволяє отримувати кормовий продукт з вмістом фтору менше 0,1%мас.

Розроблено багато методів отримання знефтореного дикальційфосфату. Наприклад, пропонується суперортофосфатну кислоту, що отримана з

									Арк
									15
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

ДР.11.01.ПЗ

екстракційної й містить 65-80% мас.  $P_2O_5$  і менш 0,3% мас. F, розбавляти водою до концентрації 40-55%  $P_2O_5$ , витримувати розбавлену кислоту при 22-100°C до повного гідролізу поліфосфатних кислот в ортофосфорну з наступним змішуванням кислоти з подрібненим нетоксичною кальцієвою сполукою. В іншому патенті рекомендується розкласти природний фосфат концентрованою (34-36% мас.) хлоридною кислотою в присутності мінімальної кількості води та добавки, що перешкоджає спінюванню. Пульпу обробляють насиченим водним розчином натрієвої солі NaCl, взятої з надлишком для осадження більшої частини фтору в вигляді  $Na_2SiF_6$ . При подальшій нейтралізації кислоти гідроксидом або карбонатом кальцію до  $pH = 2,9$  осаджується 10-20% фосфату, практично весь фтор і інші домішки. Встановлено можливість здійснення очистки кислоти від фтору безпосередньо при отриманні фосфатів шляхом додавання до екстракційної ортофосфатної кислоти вапна або іншої розчинної солі кальцію або аміаку до  $pH = 5$  при постійному перемішуванні та температурі 100°C. При цьому передбачається, що фтор протягом 10-15 хв. виділяється у вигляді  $CaF_2$ , який фільтрується від розчину. Фільтрат перероблюється на одно-, дво- та тризаміщений фосфати з вмістом фтору не більше 0,2% мас [15].

Запропоновано методи осадження домішок екстракційної ортофосфатної кислоти при отриманні амоній фосфатів за багатоступеневими схемами. Наприклад, екстракційну ортофосфатну кислоту попередньо обробляють гідроксидом, карбонатом або хлоридом лужного металу та відокремлюють осад кремнефториду. Далі кислоту амонізують до  $pH = 3,5-6$  і відокремлюють осад алюміній та залізо фосфатів. Очищений фільтрат амонізується на наступній стадії до  $pH$  більше 6. Очищення кислоти від домішок при отриманні амоній фосфатів можливо поєднувати з очищенням рециркулюючих маточних розчинів, що містять фтор і сульфат-іони. При їх змішуванні та введенні в реакцію фосфатної руди відбувається утворення кальцій сульфату та кальцій фториду, що виводяться з реакційної суміші, з

						Арк
						16
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.11.01.ПЗ

подальшою її амонізацією до утворення нерозчинних сполук. З отриманого розчину з концентрацією фтор і сульфат-іонів, що не досягли тих значень, при яких вони осаджуються з амоній фосфатом, кристалізують амоній фосфат [31].

### 1.1.2 Знефторення термічною обробкою кислоти

Суміщення процесу хімічного очищення з термічною обробкою кислоти має важливу перевагу в порівнянні з розглянутими методами, що полягає в тому, що одночасно з очищенням кислоти здійснюється й її концентрування. Відомо, що з підвищенням температури й концентрації  $P_2O_5$ , вміст фтору в екстракційній ортофосфатній кислоті зменшується. На підставі цієї властивості запропоновано велику кількість способів знефторення кислоти в процесі її упарювання або концентрування [32].

Встановлено, що при випарюванні кислоти до концентрації 52-55%мас.  $P_2O_5$  в газову фазу виділяється 80-90%мас. фтору, що міститься в екстракційній ортофосфатній кислоті. Упарена до такої до такої концентрації кислота містить 0,5-0,6%мас. фтору [33].

Збільшити ступінь виділення фтору можна шляхом додавання в кислоту різних летких речовин, наприклад, бензину, ацетону [3], або продуванням через неї повітря [34], водяної пари [35] або інертного газу [3] при температурі вище точки кипіння кислоти, а також шляхом барботажу топкових газів [36]. При цьому фтор виділяється в газову в вигляді сполук  $SiF_4$  і  $HF$ . Широке застосування для інтенсифікації процесу знаходить додаткове введення в кислоту  $SiO_2$  або силікатних матеріалів спільно з натрієвими солями [3, 37]. Ортофосфатну кислоту, яка містить 30-32%мас.  $P_2O_5$  і 1,7-1,9%мас. фтору, упарюють до концентрації 55-60%мас.  $P_2O_5$ , додаючи тонкодисперсний  $SiO_2$ , наприклад, отриманий при переробці газів, що виділилися при розкладанні природного фосфату і містять  $SiF_4$ . Фтористі гази,

									Арк
									17
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

що виділяються при випарюванні кислоти, використовують для отримання фторидів, а  $\text{SiO}_2$ , що утворюється при повертають в процес знефторення кислоти [3]. Очищена кислота, яка містить до 0,1%мас. фтору, придатна для приготування технічних фосфатів.

Висока швидкість дефторування кислоти досягається при кипінні в присутності 0,3-1,2%мас. кремнію з безперервним додаванням води з метою підтримування постійної концентрації  $\text{P}_2\text{O}_5$  в киплячій суміші [3].

Видалення сполук фтору та концентрування ортофосфатної кислоти при атмосферних умовах може здійснюватися в одну стадію й з попередньою обробкою кислоти солями лужних металів та відділенням суспензії кремнефториду з наступні випарювання кислоти. Хоча одноступінчатий метод упарювання й очищення є більш економічним, але він не дає можливості досягти ступеня знефторення більше 90% [38].

Для підвищення ступеня переходу фтору в газову фазу запропонований метод двоступеневого концентрування, що дозволяє досягти кінцеве співвідношення  $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{F} = 400$ . Якщо випарювання проводити в двоступеневій випарній установці під вакуумом, то ступінь виділення фтору становить 94,5%. Однак при багатоступеневому випарюванні на першій стадії виникає необхідність введення в кислоту додаткової кількості  $\text{HF}$  для регулювання співвідношення  $\text{HF} : \text{SiF}_4$ , оскільки надлишок  $\text{SiF}_4$  піддається гідролізу.  $\text{SiO}_2$ , що виділився, осідає на стінках обладнання та газоходів [3].

При вивченні процесу знефторення за двома варіантами: I – з продуванням парою, II – добавкою кремнезему показано, що при добавці 2%  $\text{SiO}_2$  і тривалості випарювання 3 години в кислоті залишається 0,18%мас. фтору. При підвищенні температури до  $170^\circ\text{C}$  ступінь знефторення становив 94%, залишкова концентрація фтору 0,11%мас. Додавання  $\text{SiO}_2$  різко збільшує в'язкість кислоти, тому не рекомендується введення  $\text{SiO}_2$  вище 1%мас. [15].

З метою отримання чистих фосфатних розчинів запропоновано до неочищеного розчину екстракційної ортофосфатної кислоти, який містить

									Арк
									18
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					



менш 25% мас.  $P_2O_5$ , додавати кислоту з більш високим вмістом фосфорного ангідриду, що викликає випадання в осад основних домішок кислоти [39].

Способи знефторення екстракційної ортофосфатної кислоти, пов'язані з її випарюванням, знайшли порівняно широке застосування. Однак, ці способи мають ряд істотних недоліків: дороге апаратурне оформлення, великі додаткові енерговитрати, а також те, що сполуки заліза, алюмінію, магнію та кальцію залишаються в розчині і потрібно додаткове очищення. Крім того, упарена ортофосфатна кислота стає більш в'язкою, що викликає певні труднощі з її подальшою переробкою.

### **1.1.3 Способи очищення з застосуванням органічних екстрагентів і іонообмінників**

Процеси засновані на здатності органічних сполук селективно екстрагувати ортофосфатну кислоту. Спочатку селективну екстракцію застосовували для обробки маточних розчинів виробництва фосфатів з низьким вмістом домішок, а згодом стали використовувати для обробки кислоти, відокремленої від кальцій сульфату. Деякі з цих способів використовуються в промисловості. Пульпа, отримана після розкладання фосфориту сульфатною кислотою, обробляється органічним розчинником, в якості якого можна використовувати кетони, альдегіди, ефіри, аліфатичні та ароматичні спирти, наприклад, бутиловий, аміловий і інші, або суміш спирту та ефіру. Їх беруть приблизно п'ятикратне кількість від маси пульпи. Для розділення ортофосфатної кислоти та розчинника передбачається кілька процесів, наприклад, дистиляція, нейтралізація содою або амоніаком, екстракція чистою водою або летким вуглеводнем типу бензолу [3].

Метод, запропонований М.М. Фольковою, полягає в тому, що після відділення осаду солей заліза та алюмінію з розчину викристалізують натрій фосфат. Кристали нагрівають до плавлення, в розплавлену масу вводять

									Арк
									19
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

сульфатну кислоту та відганяють воду під вакуумом, після чого ортофосфорну кислоту відокремлюють від натрій сульфїту екстракцією спиртом [40].

Японською фірмою "Тайо Сода" розроблений метод, за яким отримують 85%-ву  $H_3PO_4$ , придатну для використання в будь-яких областях. Використовуваний розчинник становить секрет фірми, але припускають, що це аліфатичні спирти. Метод складається з хімічної обробки неочищеної 25-32%-вої ортофосфатної кислоти з наступним освітленням кислоти декантацією. Освітлена кислота подається на першу стадію екстракції, де рециркулюючий розчинник екстрагує основну масу кислоти. Екстракт промивається чистою водою, в результаті виходить очищений розчин ортофосфатної кислоти та розчин екстрагенту в воді, який після регенерації повертається в систему, а розчин кислоти направляється на випарювання й остаточне очищення [3].

Запропонована система може бути легко приєднана до будь-якої схеми отримання екстракційної ортофосфатної кислоти, в чому полягає її перевага, Цим можна пояснити існування великої кількості подібних методів, що запропоновані іншими авторами та відрізняються застосовуваними реагентами на стадії хімічної обробки, різноманітністю використовуваних органічних розчинників і способів їх регенерації. Найбільш часто стадія хімічної обробки кислоти полягає в частковій нейтралізації кислоти аміаком [3, 41, 42], солями лужних або лужноземельних металів [3]. В якості органічних розчинників запропоновано застосування метанолу, ацетону, метилетилкетону, ізобутилкетону, спирто-амінну суміш, меркаптану, триалкілфосфату, ізопропанолу, багатоатомних спиртів і складних ефірів, технічного крезолу або піридину і інших органічних сполук [3].

Запропоновано також ряд методів очищення кислоти іонообмінними смолами. При використанні катіонітів вихідна кислота піддається подвійному

						Арк
						20
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.11.01.ПЗ	

очищення. Спочатку додаванням  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$  та  $\text{H}_2\text{S}$  осаджують сульфати та арсен, а потім пропускають розчин через катіоніт або аніоніт [43-45].

Застосування органічних розчинників і сорбентів для очищення екстракційної ортофосфатної кислоти має перспективне майбутнє, оскільки з розвитком промисловості органічного синтезу з'являються дешеві розчинники, що маю високу виборчу здатність. Однак, в своїй більшості органічні розчинники – це вибухо-пожежонебезпечні речовини, що є суттєвою причиною, яка стримує їх використання для селективних методів очищення екстракційної ортофосфатної кислоти.

## 1.2 Поведінка домішок ортофосфатної кислоти при її переробці

Амоній фосфатами зазвичай називають солі ортофосфатної кислоти – моноамонійфосфат  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , діамонійфосфат  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  і триамонійфосфат  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , які отримують при нейтралізації екстракційної ортофосфатної кислоти амоніаком за реакціями:



З огляду на нестійкість  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  промислового значення він не має, тому областю молярних відносин, що нас цікавить, є  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0 \div 2$ .

У процесі нейтралізації триосновної слабкої ортофосфатної кислоти амоніаком, що є слабкою основою, до  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  в водному розчині можливе співіснування дев'яти різних молекул і іонних різновидів:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , причому іони  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  в інтервалі, що нас цікавить, містяться в малопомітних кількостях.

Іонну рівновагу в амонізованій ортофосфатній кислоти в залежності від ступеня нейтралізації розглянуто в роботі [45]. В роботі зазначається, що при

									Арк
									21
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

досягненні молярного співвідношення  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 1,69$ , що відповідає вмісту в розчині  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , в розчині з'являється вільний (незв'язаний) аміак. Однак використання автором розбавлених розчинів реагентів, а тому і розбіжності в сольових концентраціях дослідних і практичних розчинів, не дозволяють провести між ними точних кількісних аналогій.

Проте, знайдені закономірності в деякому наближенні можна перенести на розчини з більш високою концентрацією. Підставою для цього можуть бути дані В. Ваггамана [46] про те, що коли близько половини моноамонійфосфату при промисловому проведенні процесу нейтралізації екстракційної ортофосфатної кислоти переходить в діамонійфосфат, пара, що виділяється містить помітну кількість амоніаку. Поясненням появи вільного амоніаку може бути високий ступінь дисоціації діамонійфосфату з виділенням амоніаку. Збільшенню ступеня дисоціації  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  та відповідно втрати амоніаку сприяє підвищення температури реакційної маси, що виникає за рахунок тепла нейтралізації. Із зазначеної причини нейтралізацію ортофосфатної кислоти амоніаком зазвичай не проводять до повного заміщення другого водневого іона.

При отриманні ортофосфатної кислоти з природних фосфатів, зокрема з фторапатиту методом кислотної екстракції в розчин крім фосфору частково переходить залізо, алюміній, фтор, натрій, калій, кальцій, кремнезем і інші елементи.

Основними домішками в екстракційній ортофосфатній кислоті, що викликають необхідність її очищення, є фтористі сполуки та залізо й алюміній фосфати. Фтор переходить в екстракційну ортофосфатну кислоту в вигляді  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{HF}$  та їх сполук. У екстракційній ортофосфатній кислоті, отриманій за дигідратною схемою, міститься 1,5-2%мас. фтору.

В процесі кислотної екстракції апатиту, сполуки заліза та алюмінію, що містяться в ньому, переходять в розчин. Ступінь розчинення полуторних оксидів у дигідратному режимі екстракції досягає 75-80% [31]. Крім того,

						Арк
						22
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.11.01.ПЗ	

залізо переходить в екстракційну ортофосфатну кислоту в результаті корозії обладнання. Полуторні оксиди з фосфатної сировини при екстракції виділяються в розчин за реакцією:



Хоча розчинність залізо та алюміній фосфатів в слабкій ортофосфатній кислоті невелика, вони здатні давати пересичені розчини, а також вступати в подальшу взаємодію з ортофосфатною кислотою.

Перші роботи з вивчення взаємодії фосфатів тривалентних металів із ортофосфатною кислотою відносяться до кінця минулого століття. З тих пір системи типу  $(\text{Fe, Al})\text{PO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  вивчалися багатьма дослідниками.

Ортофосфатна кислота утворює з  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  комплексні сполуки з різними співвідношеннями  $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{P}_2\text{O}_5$  [47-50]. В фосфорнокислих розчинах у інтервалі концентрацій від 16 до 41,5%мас.  $\text{P}_2\text{O}_5$  в рівновазі знаходиться середній залізо фосфат  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в інтервалі 42-52%мас.  $\text{P}_2\text{O}_5$  кислий фосфат  $\text{FeH}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2] \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  [48].

Встановлено також співіснування комплексних іонів  $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_3]^{6-}$  і  $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_3]^{3-}$  [49].

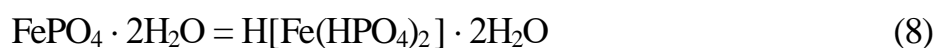
Рівноважними твердими фазами в системі  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  при 25°C є  $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  при складі рідкої фази 0,35-24,5%мас.  $\text{P}_2\text{O}_5$  і 0,003-6,35%мас.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , при 40°C –  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{FePO}_4 \cdot 3\text{H}_3\text{PO}_4$  [32].

За цим даними в широкому діапазоні концентрацій ортофосфатної кислоти при 70-80°C [50, 51] стабільною твердою фазою є середній фосфат заліза  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При вмісті менш  $\text{P}_2\text{O}_5$  15%мас. розчинність цієї солі мала й виражається десятими та сотими частками відсотків  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . При концентрації  $\text{P}_2\text{O}_5$  вище 15%мас. розчинність  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  зростає з підвищенням вмісту  $\text{P}_2\text{O}_5$ , що пов'язано з комплексоутворенням, яке протікає в розчині та приводить до виділення в тверду фазу  $\text{H}[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При ще більш

									Арк
									23
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

високій концентрації ортофосфатної кислоти виділяється інша кислота сіль – кислий залізо фосфат  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ] [49].

Тому розчинення середнього залізо фосфату в ортофосфатній кислоті описується наступними зворотними реакціями:



На розчинність середнього залізо фосфату, окрім концентрації ортофосфатної кислоти, впливає рН середовища, вміст домішок і температура. Збільшення рН приводить до зниження розчинності залізо фосфатів [48].

Дослідження розчинності в системі  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  показало, що в присутності сульфатної кислоти розчинність середнього залізо фосфату зростає. Присутність  $\text{CaO}$  в розчині знижує розчинність середнього залізо фосфату в фосфорнокислих розчинах, причому цей вплив починає помітно позначатися лише при концентраціях  $\text{CaO}$  в розчині більше 1%мас. При порівнянні ізотерм розчинності залізо фосфатів встановлено, що середній фосфат має негативний температурний коефіцієнт розчинності [50].

Аналогічно оксиду заліза  $\text{Al}_2\text{O}_3$  дає стійкі комплекси з фосфатною кислотою [52, 53]. Стабільною твердою фазою в системі при температурі 25, 50 і 75°C в широкому діапазоні концентрацій ортофосфатної кислоти є середній фосфат  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Властивості середнього алюміній фосфату подібні властивостям  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Так, розчинність  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  також як і  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , збільшується з підвищенням концентрації ортофосфатної кислоти, причому для алюміній фосфату це виражено значно різкіше, ніж для залізо фосфату, має більшу розчинність в ортофосфатній кислоті. Це пояснюється більшою комплексоутворювальною здатністю іону  $\text{Al}^{3+}$  в фосфорнокислих розчинах в порівнянні з іона  $\text{Fe}^{3+}$  [50]. Для середнього алюміній фосфату характерний негативний температурний коефіцієнт розчинності.

									Арк
									24
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

ДР.11.01.ПЗ

Переробка ортофосфатної кислоти, що містить залізо та алюміній фосфати в знефторені амоній фосфати, пов'язана з низкою труднощів. При нейтралізації ортофосфатної кислоти утворюються пульпи, що мають високу в'язкість і погано перероблюються внаслідок виділення драглеподібних осадів, представлених переважно залізо та алюміній фосфатами та гідратованими формами  $\text{SiO}_2$ . Наявність навіть незначних домішок полуторних оксидів в ортофосфатній кислоті заважає отриманню великих кристалів амоній фосфатів [53]. Це пов'язане з утворенням амонійних залізо та алюміній фосфатів й аміачнофторфосфатних комплексів, що представляють собою водо нерозчинні, тонкодисперсні або колоїдні складні структури [52].

У літературі описані різні амонійні фосфати заліза та алюмінію. У роботах Е.Б. Бруцкус показано, що відкриті нею кислі фосфати здатні реагувати з амоніаком з утворенням монозаміщених сполук, наприклад,  $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{R}(\text{PO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Утворення таких сполук відбувається за реакціями [48, 49]:



Сіль  $\text{NH}_4\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  відома як цінний пігмент для антикорозійного покриття та антипірен. Її можна отримати змішуванням розчину солі заліза з розчином діамонійфосфату при  $\text{pH} = 8,5$  [49] або нейтралізацією фосфорнокислого розчину заліза амоніаком до лужної реакції [53].

Комплексні солі типу  $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$  виявлені А. В. Соколовим [54] в амофосах, отриманих з екстракційної ортофосфатної кислоти. Вказані сполуки, на думку автора, є найбільш вірогідною формою знаходження залізо та алюміній фосфатів в осадах, що утворюються при амонізації екстракційної ортофосфатної кислоти.

Шишкін І.Б. та інші [55] вважають, що залізо фосфати в ортофосфатній кислоті здатні давати оксонієві сполуки, а при нейтралізації кислоти

						Арк
						25
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

амоніаком можливе утворення амонієвих фосфатів заліза типу  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  [56].

В останні роки велика увага приділяється одержанню, а також вивченню структури та фізико-хімічних властивостей фосфатів тривалентних металів. В більшості випадків ці сполуки отримані з розбавлених розчинів ортофосфатної кислоти.

В виробництві суперфосфату можуть утворюватися солі  $\text{Ca}(\text{Al,Fe})\text{H}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . При амонізації подвійного суперфосфату до  $\text{pH} = 3,5-4,5$  всі ці солі розкладаються і, за думкою авторів, утворюються  $(\text{Al,Fe})\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  і монофосфати калію та амонію за схемою:



Систематичне дослідження системи  $\text{NH}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NH}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$  проведено А. М. Лапіною та І. А. Гришиною [58-60].

Встановлено області існування шести індивідуальних комплексних сполук, що відрізняються за складом і властивостями. Поля кристалізації кислих амонійфосфатів лежать в широкому інтервалі концентрацій рідкої фази. Сіль  $\text{NH}_4\text{H}_8\text{Al}_3(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  кристалізується в розчинах, що містять від 9,1 до 43,7%мас.  $\text{P}_2\text{O}_5$  і від 0,62 до 4,8%мас.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{pH}$  розчину змінюється від 0,5 до 1,96. Після насичення розчину сіль існує в інтервалі концентрації від 15,6 до 41,3%мас.  $\text{P}_2\text{O}_5$  і від 2,9 до 7,3%мас.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{pH}$  розчину, відповідно, від 1,96 до 4,6.

Ідентифікований алюмоамонієвий комплекс  $(\text{NH}_4)_3\text{H}_6\text{Al}_5(\text{PO}_4)_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , аналогічний за складом природному мінералу, стабільно існує в вузькій області за вмістом амоніаку в розчині від 2,2 до 3,5%мас. Інтервал зміни  $\text{pH}$  також незначний: 1,7-1,85.

									Арк
									26
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					



В області менш кислих розчинів, при значеннях рН, що перевищують 5, підтверджено існування основної солі  $\text{NH}_4\text{Al}_2(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ , яка аналогічна природному мінералу лейкофосфіту. Сіль стабільна при вмісті  $\text{P}_2\text{O}_5$  в рівноважній рідкій фазі від 9,1 до 32,5%мас.  $\text{NH}_3$ , і зміні рН розчину від 5 до 7 [59].

У розчинах, розбавлених за  $\text{P}_2\text{O}_5$  при рН = 6,7-8,8 рівноважною твердою фазою є сіль  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})\text{PO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ , що раніше не описана в літературі.

Система, що включає  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  досліджена в більш вузькій області концентрацій рідкої фази. Аналогія хімічних формул алюмо- і залізоамонійфосфатів, схожість симетрії та розмірів кристалічних решіток, на думку авторів, дають підстави припускати можливість ізоморфного заміщення іонів  $\text{Fe}^{3+}$  і  $\text{Al}^{3+}$  з утворенням змішаних кристалів.

При вивченні кінетики утворення алюмо-залізоамонійфосфатів встановлено, що найбільш ймовірно утворюється при виробництві амоній фосфатів сіль  $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{Al, Fe})(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , яка проходить через аморфну фазу, але через 30 хв. представляє стійку кристалічну фазу. Тому при швидкісній амонізації полуторні оксиди осідають у вигляді аморфного гелю того ж складу, що містить можливо незначну домішку середнього фосфату [60].

При вивченні впливу домішок, що містяться в екстракційній ортофосфатній кислоті, на розчинність і склад алюмо-залізоамонійфосфатів встановлено характер впливу іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{SiF}_6^{2-}$ . Показано, що наявність фтору в кислоті значно збільшує розчинність амонійних фосфатів полуторних оксидів при невисокому ступені амонізації [59].

Сульфат-іон до складу осаду не входить, а сприяючи зниження рН, сприяє виділенню кислих солей  $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{Al, Fe})(\text{PO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ , а при рН = 1,1-1,45 в осаді знаходиться домішка більш кислої солі  $\text{NH}_4\text{H}_8(\text{Al, Fe})_3(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Аналогічні за складом солі виявлені Е. Б. Бруцкус, утворення яких відбувається в рівноважних умовах при нейтралізації амоніаком розчинів

									Арк
									27
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

термічної ортофосфатної кислоти з добавкою заліза. Уточнені інтервали рН, при яких існують зазначені вище солі. При рН = 1,3 з розчину випадає сіль складу  $\text{NH}_4\text{Fe}_3\text{H}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , яка при рН = 2,5 повністю перетворюється в сполуку  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Авторами відзначено, що при рН > 1,3 більша частина заліза (75-90%мас.) і близько 30%мас. алюмінію виділяється з осадом, що можна використовувати для очищення ортофосфатної кислоти.

В ряді робіт проведені дослідження форм знаходження фтору в фосфорнокислих розчинах. Для пояснення окремих стадій розкладання фосфатної сировини кремнистководневою кислотою С.Я. Шпунт вивчена система при 25°C і 60°C. Встановлено вплив домішок алюмінію, заліза, кремнію на розчинність кальцій кремнефториду в водних розчинах ортофосфатної кислоти та на склад твердої фази. Дані оптичного, рентгеноструктурного і електронімікроскопічного аналізів вказали на існування в системі сполук, відмінних від кальцій кремнефториду та кальцій фториду, а за відсутності відповідних еталонів вони не були розшифровані [61, 62].

При розробці теоретичних основ нових способів одержання добрив і солей з різних видів фосфатної сировини детально вивчено вплив комплексоутворення і вмісту "вільної" води на швидкість розкладання сировини. Виявлено характер взаємодії сполук алюмінію з фторидами в присутності фосфатів, сульфатів і силіцію. Встановлено, що в складній системі  $\text{HF} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  присутність сполук алюмінію обумовлює зниження швидкості та ступеня виділення фторів в газову через зменшення швидкості взаємодії фторкомплексів алюмінію з метасилікатною кислотою та зниження активності фторидів в розчині.

При вивченні процесу розкладання амоній фосфатів амоній фторидом авторами відзначається, що алюміній, залізо та магній фосфати також розкладаються з утворенням відповідно, кристалічних солей:  $3\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{AlF}_3$ ,  $3\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{FeF}_3$ ,  $\text{MgF}_2$  і  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{MgF}_2$ . Таким чином доведено, що фтор не є

						Арк
						28
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.11.01.ПЗ

пасивним учасником процесів переробки фосфатів в добрива або кислоти. Утворюючи різні, найчастіше комплексні сполуки, фтор чинить складний вплив на хід технологічних процесів. Тому вивчення складу фторкомплексу, його фізико-хімічних властивостей, способів його вилучення і переробки на кондиційні продукти є актуальним завданням в технології фосфорних добрив і солей [14, 63].

Аналітичний огляд способів очищення екстракційної ортофосфатної кислоти вказує на різноманіття технічних рішень щодо зниження концентрації фтору в кислоті, які можна розділити на чотири основні групи: осадження фтору в вигляді малорозчинних сполук, переведення в газову фазу з подальшою абсорбцією, та виділення з розчинів іонообмінними смолами або органічними екстрагентами. Промислового застосування набули методи, що відносяться до перших двох груп.

Термічні методи знефторення кислоти, хоча й знаходять промислове застосування, однак мають ряд недоліків, серед яких необхідно, перш за все, відзначити підвищені вимоги до складу випарюваної кислоти й дороге апаратурне оформлення, обумовлене зростанням агресивності середовища. Істотними недоліками методів очищення кислоти, пов'язаних з її випарювання, є низькі їх економічні показники, обумовлені їх енергоємністю та недостатній ступінь очищення кислоти від домішок, що значно впливає на якість продуктів, отримуваних з таких кислот.

Простотою апаратурного оформлення, порівняно високим ступенем виділення фтору, можливістю поєднання стадії очищення кислоти з одночасним отриманням очищених фосфатів, відсутністю газових виділень, пояснюється промислове застосування й перспективність осаджувальних методів. Експлуатація цих методів на ряду з їх перевагами виявила й негативні явища: підвищена витрата солей лужних металів (найчастіше кальцинованої соди), у зв'язку з тим, що сполуки натрію або калію, вбудовуються в кристалічну решітку сульфату кальцію, інкрустація фільтрувального

						Арк
					ДР.11.01.ПЗ	29
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

обладнання, недостатній ступінь використання фосфатної сировини. Крім цього, відчищені вимоги до якості кормових фосфатів та технічних солей, викликають необхідність подальшого зниження концентрації фтору в мінеральній підгодівлі, що не досягається використанням дефіцитних солей лужних металів і викликає необхідність пошуку інших доступніших неорганічних реагентів.

Порівнюючи розчинності фтористих сполук лужних і лужноземельних елементів, відзначена більш низька розчинність фтористих солей кальцію та барію. Токсичність сполук барію й їх обмежене поширення вказують на перспективність використання в якості осаджувача фтору кальцієвмісних сполук.

					ДР.11.01.ПЗ	Арк
						30
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

## 2 ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБРАНОГО НАПРЯМКУ РОБОТИ

Способи знефторення екстракційної ортофосфатної кислоти з застосування кальцієвих солей дозволяють поєднувати стадію очищення кислоти з одночасним одержанням фосфатів з вмістом фтору менше 0,1%мас. Основні переваги цих способів – більш низька вартість і менша дефіцитність сполук кальцію в порівнянні з солями натрію, а також більш повне осадження фтору є підтвердженням доцільності проведення досліджень в цьому напрямку, до якого належить дана магістерська робота.

З наведених літературних даних видно, що на різних стадіях амонізації екстракційної ортофосфатної кислоти амоніаком можуть бути присутніми в розчині та випадати в осад різні солі, що утворюються в результаті взаємодії присутніх іонів.

Для встановлення хімічних та фізико-хімічних залежностей та пошуку оптимальних умов одержання знефторених фосфатів, що утворюються в результаті знефторення екстракційної ортофосфатної кислоти безпосередньо при її амонізації – відповідних відомостей і рекомендацій у відомій літературі явно недостатньо. Дані про умови осадження, властивості та склад утворених при амонізації домішок носять специфічний характер або відсутні. Не проведено цілеспрямованого вивчення поведінки фтору та його сполук в амонізованих розчинах ортофосфатної кислоти в присутності кальцієвого катіона і впливу режиму амонізації на повноту осадження шкідливих домішок. У наявних роботах не приділено увагу утилізації дефіцитного фтору та немає відомостей про використання відходів. Всі ці питання є предметом досліджень.

					<i>ДР.11.01.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>Труфанова</i>					31	128
<i>Керівник.</i>		<i>Золотарьова</i>				<i>СНУ ім. В. Даля</i>		
<i>Консультант</i>						<i>каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>						

### 3 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

#### 3.1 Фізико-хімічні властивості речовин, що використовуються в роботі

Безводна ортофосфатна кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – прозорі гігроскопічні кристали, що при кімнатній температурі розпливаються на повітрі. Розплав ортофосфатної кислоти (температура плавлення 315,55К) легко переохолоджується. В переохолодженому стані вона є густою маслянистою рідиною з щільністю 1,88 г/см<sup>3</sup>.

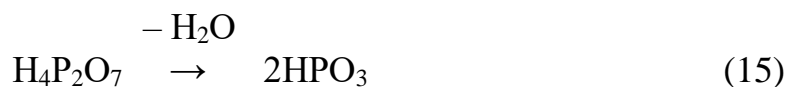
З водою ортофосфатна кислота утворює розчини будь-яких концентрацій. З висококонцентрованих розчинів вона кристалізується в вигляді напівгідрату  $2\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , що плавиться при температурі 302,45К.

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

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



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



					<i>ДР.11.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Лист</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>	<i>Труфанова</i>				<i>Теоретична частина</i>	<i>Лім.</i>	<i>Лист</i>	<i>Листів</i>
<i>Керівник</i>	<i>Золотарьова</i>						32	128
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-193м</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>	<i>Суворін О.В.</i>							

При концентруванні ортофосфатної кислоти до 69-72%мас. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> утворюється суміш ортофосфатної, пірофосфатної, поліфосфатної та інших кислот, яка носить назву «суперфосфатна» кислота та є вихідною сировиною для одержання рідких добрив.

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

При підвищенні температури в'язкість ортофосфатної кислоти знижується, а з підвищенням концентрації кислоти в'язкість підвищується [64].

В якості знефторювальних добавок використовувалися, як чисті кальцієві сполуки: кальцій оксид, кальцій хлорид, кальцій сульфат, кальцій карбонат, так і фосфатна сировина й продукти її переробки: фторапатит, фосфогіпс.

Кальцій оксид CaO – біла тугоплавка кристалічна речовина. Його отримують розкладанням вапняку при нагріванні до 1000 °С за реакцією:



Молярна маса – 56,077 г/моль, щільність – 3,34 г/см<sup>3</sup>, температура плавлення – 2898°С [50].

Кальцій оксид має основні властивості. Він активно взаємодіє з водою, утворюючи кальцій гідроксид [50]:



Взаємодія з кислотними оксидами призводить до утворення солей, наприклад, при взаємодії з вуглекислим газом утворюється кальцій карбонат [50]:



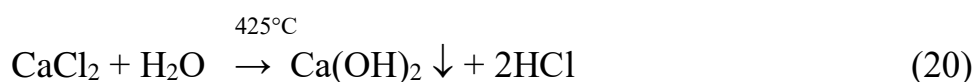
При взаємодії кальцій оксиду з кислотами утворюються солі, наприклад кальцій хлорид [50]:

									Арк
									33
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

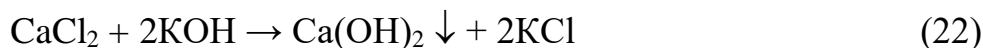
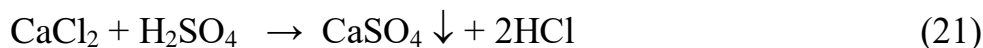


Кальцій хлорид – кальцієва сіль хлоридної кислоти складу  $\text{CaCl}_2$ , що представляє собою білий порошок без запаху. Молярна маса – 110,983 г/моль, щільність – 2,15 г/см<sup>3</sup>, температура плавлення – 775°C, температура кипіння – 1935,5°C. Сполука легко розчиняється у воді (81,3 г/100 г  $\text{H}_2\text{O}$ ), виділяючи велику кількість тепла. Має високі гігроскопічні властивості: поглинає вологу з повітря та утворює кристалогідрати, зв'язуючи 1, 2, 4 або 6 молекул води. Найпоширеніший з них, гексагідрат хлориду кальцію, розчиняється зі значним поглинанням тепла [31].

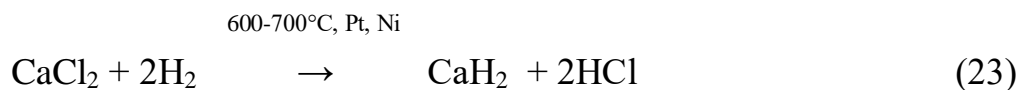
У воді сполука повністю дисоціює, не гідролізуючись, а з перегрітою водяною парою вступає в реакцію [31]:



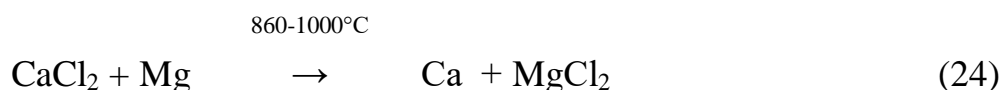
Вступає в реакції обміну як з кислотами, так і з лугами [32]:



Кальцій хлорид кальцію взаємодіє з воднем із утворенням гідриду (у присутності каталізаторів — платини, нікелю) [31]:



Відновлюється активними металами до кальцію [31]:



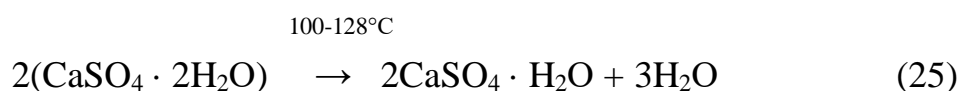
Кальцій сульфат  $\text{CaSO}_4$  – кальцієва сіль сульфатної кислоти. Безводний кальцій сульфат – безбарвні кристали за нормальних умовах – з ромбічною кристалічною решіткою, щільність 2,96 г/см<sup>3</sup>, температура плавлення –

									Арк
									34
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.11.01.ПЗ				



1450°C, молярна маса – 136,142 г/моль. При підвищених температурах (понад 1200°C) може існувати в вигляді стабільної кубічної модифікації або двох метастабільних  $\alpha$ - і  $\beta$ -гексагональних модифікацій. Дуже повільно приєднує воду, гідратуючись до кристалогідрату з 1/2 або 2 молекулами води на 1 молекулу сульфату, відповідно  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . У воді розчиняється незначно. Розчинність знижується з підвищенням температури: якщо при 20°C вона становить 0,2036 г/100 г води, то поблизу точки кипіння води (100°C) знижується до 0,067 г сульфату на 100 г води [31].

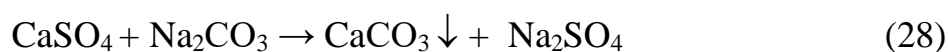
При невеликому нагріванні дигідрату утворюється гемігідрат, а при температурах, вищих за 163°C – знову безводний сульфат [31]:



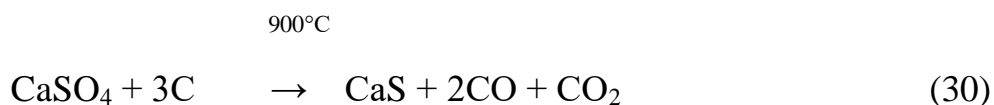
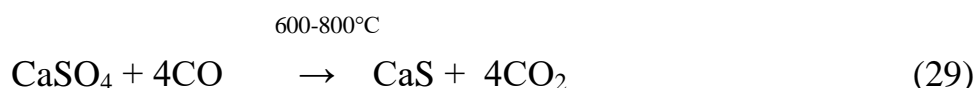
Він взаємодіє з концентрованою сульфатною кислотою з утворенням кислої солі [31]:



Кальцій сульфат може вступати в реакції обміну за умови, якщо в результаті взаємодії утворюється нерозчинна сполука [31]:



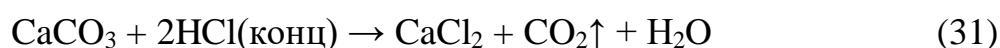
$\text{CaSO}_4$  може відновлюватися СО або коксом до кальцій сульфіді [31]:



Кальцій карбонат – кальцієва сіль карбонатної кислоти, що представляє собою тверді білі кристали, хімічна формула  $\text{CaCO}_3$ . Кальцій карбонат у природі зустрічається в вигляді численних мінералів, наприклад, кальциту, арагоніту та ватеріту, є основною складовою частиною вапняку, мармуру, крейди.

Молярна маса – 100,0869 г/моль, щільність кальциту та арагоніту – 2,74 г/см<sup>3</sup> і 2,83 г/см<sup>3</sup> відповідно, температура плавлення кальциту та арагоніту – 825°C і 1339°C відповідно, температура розкладання – 900-1000°C [50].

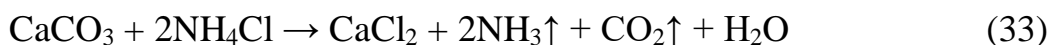
Кальцій карбонат взаємодіє з концентрованими розчинами сильних мінеральних кислот [50]:



Він здатний реагувати з лугами у водних розчинах [50]:



Взаємодія карбонату кальцію з іншими солями можлива тільки якщо продукт взаємодії виводиться з реакційного середовища [50]:



При нагріванні дана сіль розкладається [50]:



Пропускання оксиду карбону (IV) через розчин кальцій карбонату призводить до утворення кислої солі [50]:



Фторапатит – сировина для одержання фосфорних добрив та фосфатної кислоти. Хімічний склад фторапатиту виражається формулою  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . Молярна маса – 504,3 г/моль, щільність – 3,2-3,4 г/см<sup>3</sup>, твердість – 5.

						Арк
						36
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.11.01.ПЗ	

Фосфогіпс утворюється в якості відходу в виробництві екстракційної ортофосфатної кислоти дигідратним способом, основна його речовина  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [64].

### 3.2 Теоретичне обґрунтування вибору осаджувального реагенту для очистки екстракційної ортофосфатної кислоти від сполук фтору

Амонізовані розчини екстракційної ортофосфатної кислоти представляють складну багатокомпонентну систему, яка містить  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{NH}_3 - (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3 - (\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} - (\text{K}, \text{Na})_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$ . Вивчена вона недостатньо, щоб викристалізувалися єдині погляди на склад, умови та механізм утворення сполук, що випадають в осад домішок, особливо фтору і їх розчинності.

Раніше показано, що одним з поширених способів очищення екстракційної ортофосфатної кислоти від фтору є осадження з кислоти в вигляді важкорозчинних сполук, переважно кремнефторидів лужних металів. У літературі є деякі відомості з розчинності калій та натрій кремнефториду в воді [65, 66] і в розчинах ортофосфатної кислоти [67]. Більш детально вивчені системи  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{H}_2\text{SiF}_6 - \text{H}_2\text{O}$  і  $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{HF} - \text{H}_2\text{O}$  стосовно суперфосфатному виробництва [68]. Дані про розчинність кремнефторидів і фторидів лужних і лужноземельних елементів в розчинах частково нейтралізованої амоніаком ортофосфатної кислоти становлять практичний інтерес і можуть бути використані при розробці технології отримання амоній фосфатів з низьким вмістом фтору. Літературні відомості про рівновагу в розглянутих системах вельми неповні або суперечливі.

Олефіренко А. І. в своїй роботі [15] дослідив розчинність  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{CaSiF}_6$  і  $\text{CaF}_2$  в розчинах ортофосфатної кислоти концентрацією від 10 до 30%мас.  $\text{P}_2\text{O}_5$  при 25°C і температурі кипіння, нейтралізованих амоніаком. Кількість амоніаку обумовлювалася заданим мольним співвідношенням  $n_{\text{NH}_3} : n_{\text{H}_3\text{Df}_4}$ .

									Арк
									37
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

Дослідження проводилися ізотермічним методом при  $\alpha = 0; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0; 1,2; 1,5$ . У термостатований реактор, забезпечений мішалкою та зворотним холодильником, спочатку поміщали вихідний розчин і доводили до заданої температури. Потім при постійному перемішуванні в реактор вносили наважку досліджуваної речовини. Протягом досліду через певні проміжки часу рідку фазу аналізували на вміст фтору, кальцію та калію. Визначення кальцію та калію здійснювали за спектрофотометрією полум'я, а методика визначення фтору обумовлювалося його концентрацією в рівноважних розчинах. При вмісті фтору більше 0,2%мас. застосовувався метод високотемпературного відгону з двостадійним алкілометричним закінченням. Фтор з розчинів з низькою концентрацією дистиллювався при постійній температурі з водяною парою та визначався фотоколориметричним способом за зміною інтенсивності забарвлення комплексу з алюміній нітратом в присутності арсеназо I. Про насичення розчину кремнефторидом або фторидом судили по встановленню концентрації фтору в рідкій фазі, що не змінюється в часі. Після досліду осад відфільтровувався, зважувався і аналізувався.

### 3.2.1 Розчинність калій кремнефториду

Рівновага в системі досягається через 4-6 годин. Дані про склад вихідних розчинів і рівноважної концентрації  $K_2SiF_6$  представлені в табл. 3.1. Підвищення концентрації амоніаку в вихідних, розбавлених за  $P_2O_5$  розчинах, має суттєвий вплив на розчинність кремнефториду. При молярному співвідношенні  $n_{NH_3} : n_{H_3SiF_4} = 0,19$  в розчинах з концентрацією 11,05%мас.  $P_2O_5$  розчинність  $K_2SiF_6$  при температурі кипіння становить 0,367 г. Зі збільшенням концентрації амоніаку до 3,38%мас., при якій  $\alpha$  відповідно, дорівнює 1,38, розчинність  $K_2SiF_6$  підвищується в 7,5 раз.

						Арк
						38
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.11.01.ПЗ

Таблиця 3.1 – Розчинність  $K_2SiF_6$  в амонізованих розчинах  $H_3PO_4$ 

Вміст в вихідному розчині, %мас.		Молярне співвідношення $NH_3 : P_2O_5$ в вихідному розчині	Розчинність г/100г	
$P_2O_5$	$NH_3$		25°C	температура кипіння розчину
11,05	0,5	0,19	0,196	0,367
10,91	0,83	0,32	0,273	0,521
11,0	1,2	0,5	0,349	0,734
10,73	2,27	0,73	0,465	1,023
9,84	2,4	0,9	0,587	1,351
10,52	2,8	1,12	0,681	1,756
10,18	3,38	1,38	1,245	2,74
15,51	0,74	0,2	0,182	0,231
16,32	1,44	0,37	0,129	0,251
16,06	2,36	0,6	0,219	0,405
15,68	3,0	0,8	0,287	0,579
16,04	3,6	0,95	0,392	0,810
15,42	4,28	1,15	0,634	1,003
15,13	4,93	1,45	0,907	1,524
20,75	0,84	0,17	0,105	0,212
19,71	1,74	0,37	0,194	0,222
20,23	2,45	0,51	0,199	0,227
19,81	3,48	0,73	0,203	0,279
21,35	4,6	0,97	0,211	0,367
20,72	5,2	1,3	–	0,443
20,84	5,8	1,4	–	0,521
25,33	1,21	0,2	0,174	0,208
25,71	2,40	0,39	0,191	0,211
24,80	3,09	0,52	0,206	0,223
25,24	5,07	0,84	0,212	0,248
25,06	6,58	1,2	–	0,305

Рівноважна концентрація фтору в розчинах амоній фосфатів при цьому досягає 1,42%мас. (рис. 3.1). З ростом концентрації  $P_2O_5$  в вихідному розчині знижується розчинність кремнефториду та при концентрації 20%мас.  $P_2O_5$  молярне співвідношення ( $\alpha$ ) і температура незначно впливають на розчинність  $K_2SiF_6$ . За таких концентрацій, мабуть, фосфати амонію надають висолювальну дію на калій кремнефторид. Рівноважна концентрація фтору в цих розчинах (рис. 3.1, 3.2) значно нижче рівноважного його вмісту в чистих

розчинах ортофосфатної кислоти відповідної концентрації  $P_2O_5$  при  $50^\circ C$  і  $70^\circ C$ .

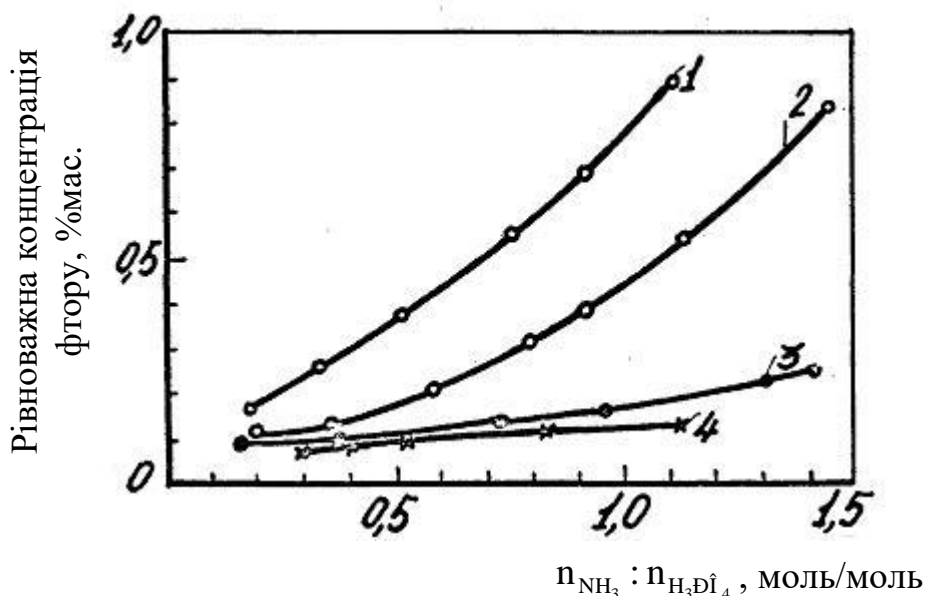


Рисунок 3.1 – Зміна рівноважної концентрації фтору при насиченні калій кремнефторидом розчинів амоній фосфату з різним мольним співвідношенням  $NH_3 : H_3PO_4$   
Ізотерми  $102-105^\circ C$ .

Концентрація вихідних розчинів (%мас.): 1 – 10%; 2 – 15; 3 – 20; 4 – 25

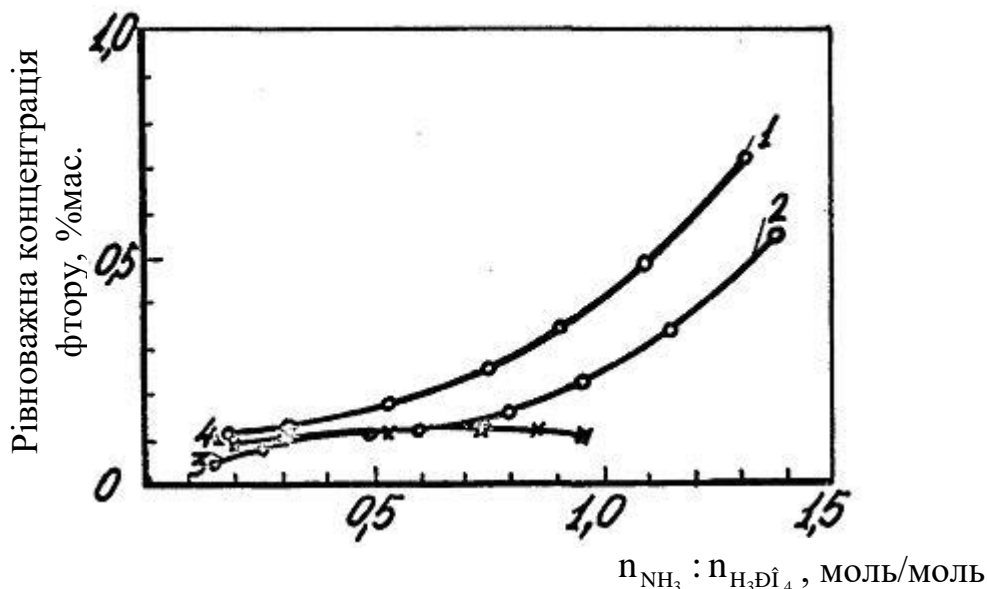


Рисунок 3.2 – Вплив концентрації вихідного розчину на рівноважний вміст фтору при розчиненні  $K_2SiF_6$ .

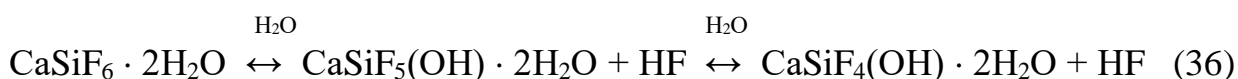
Концентрація вихідних розчинів (%мас.): 1 – 10%; 2 – 15; 3 – 20; 4 – 25

Отже, при використанні сполук калію для знефторення екстракційної ортофосфатної кислоти безпосередньо при поєднанні процесу очищення та амонізації кислоти з концентрацією  $P_2O_5$  20-25%мас. можливе зниження вмісту фтору в розчинах амоній фосфату до 0,2%. Однак, при концентруванні таких розчинів вміст фтору зростає. З цієї причини застосування солей калію для знефторення вимагає багаторазового надлишку осаджувального реагенту або викликає необхідність здійснення додаткової очистки попередньо знефтореної солями калію екстракційної кислоти при отриманні кормових фосфатів. Крім того, отримані результати вказують на неможливість безпосередньої переробки екстракційної ортофосфатної кислоти, збагаченої домішками лужних металів, на мінеральні підгодівлі

### 3.2.2 Розчинність кальцій кремнефториду

На відміну від кремнефторидів лужних металів кальцій кремнефторид може стійко існувати в розчині лише при наявності надлишку вільної кислоти. Сіль гідролізується та легко розкладається водою. У ряді робіт [68, 69] проведені дослідження форм знаходження фтору в фосфорнокислих розчинах, зокрема, для пояснення окремих стадій розкладання фосфатної сировини кремнестиводневою кислотою вивчена система  $CaO - P_2O_5 - H_2SiF_6 - H_2O$ , а також вивчався вплив інших домішок, що містяться в фосфатах на поведінку фтору.

Встановлено, що кальцій кремнефторид при взаємодії з водою піддається ступінчатому гідролітичному розкладанню, що супроводжується ізомерним заміщенням фтору на гідроксильну групу за рівнянням:



Результати фізико-хімічних аналізів показали на існування в системі сполук, відмінних від  $CaSiF_6 \cdot 2H_2O$  і  $CaF_2$ . Передбачається, що в кінцевій

						Арк
						41
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.11.01.ПЗ

стадії в водних системах утворюється сполука типу  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})\text{F}_2 \cdot \text{Si}(\text{OH})_4$ . Автор [62], зазначає граничні концентрації ортофосфатної кислоти, при яких виключаються вторинні процеси гідролізу кальцій кремнефториду. При  $25^\circ\text{C}$  ця концентрація дорівнює  $\sim 20\% \text{мас. P}_2\text{O}_5$ , при  $60-70^\circ\text{C}$   $\sim 33\% \text{мас. P}_2\text{O}_5$  вище зазначених концентрацій система є стійкою.

При розкладанні кальцій кремнефториду утворюються дрібнодисперсні осадки, ймовірно  $\text{CaF}_2$  і  $\text{SiO}_2$  відділення яких від рідкої фази при досягненні рівноваги в системі викликає певні труднощі, особливо при підтримуванні ізотермічних умов, зокрема, при температурі кипіння розчину. З цієї причини розчинність кальцій кремнефториду в нейтралізованих розчинах ортофосфатної кислоти вивчалася при  $60^\circ\text{C}$ . Вихідні розчини в даній серії експериментів відповідали за своїм складом розчинам, використаним при вивченні розчинності (табл. 3.1). Рівновага в системі, що вивчається, встановлювалося через 8-12 годин. Результати аналізів, які наведені в табл. 3.2, показують, що при розчиненні кальцій кремнефториду в розчинах ортофосфатної кислоти в присутності амоніаку концентрація кальцію в фосфорно-амонійному розчині, в порівнянні з іншими компонентами, дуже мала й присутність його виявлено тільки з використанням високочутливого методу визначення за спектрофотометрією полум'я. Така відмінність у вмісті фтору та кальцію в рідких фазах вказує, що кальцій кремнефториду нестійкий в досліджуваних розчинах і піддається гідролітичному розкладанню. Причому, ступінь його розкладання в нейтралізованих розчинах ортофосфатної кислоти значно нижче, ніж в розчинах чистої ортофосфатної кислоти, що видно з наведеної на рис. 3.3 графічної залежності рівноважної концентрації фтору в рідкій фазі від молярного співвідношення  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  вихідному розчині. Присутність амоніаку істотно змінює механізм розкладання  $\text{CaSiF}_6$ , знижує концентрацію фтору в розчині, і, як показують експерименти, для розчину існує граничне

						Арк
						42
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.11.01.ПЗ



Таблиця 3.2 – Склад рівноважних розчинів, отриманих при насиченні амонізованої ортофосфатної кислоти кальцій кремніфторидом при 60°C

Вміст P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> в вихідному розчині, %мас.	Молярне співвідношення NH <sub>3</sub> : H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> в вихідному розчині	Рівноважна рідка фаза, % мас.			
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NH <sub>3</sub>	CaO · 10 <sup>2</sup>	F
11,05	0,19	10,44	0,35	0,56	1,89
10,91	0,32	10,12	0,72	0,53	1,57
11,0	0,5	10,27	0,94	0,48	1,41
10,73	0,73	10,66	2,0	0,46	1,22
9,84	0,9	9,50	2,25	0,43	1,10
10,52	1,12	10,31	2,36	0,40	1,11
10,18	1,38	9,83	2,94	0,34	1,19
15,51	0,2	15,06	0,58	0,71	1,67
16,32	0,37	15,92	1,30	0,62	1,33
16,06	0,6	15,34	2,11	0,57	1,13
15,68	0,8	15,42	2,76	0,56	1,03
16,04	0,95	15,75	3,39	0,53	1,02
16,42	1,15	15,21	4,12	0,50	1,04
15,13	1,45	14,87	4,62	0,46	1,14
20,75	0,17	18,68	0,71	0,83	1,63
19,71	0,37	18,42	1,59	0,74	1,21
20,23	0,51	18,97	2,32	0,68	1,05
19,81	0,73	19,04	3,19	0,61	0,91
21,65	0,93	19,79	4,28	0,58	0,91
20,72	1,3	18,63	4,89	0,52	0,97
20,84	1,4	18,56	5,36	0,51	1,02
25,33	0,2	23,24	0,82	0,87	1,14
25,71	0,39	21,67	1,63	0,76	0,81
24,80	0,52	21,42	2,58	0,72	0,68
25,24	0,84	22,61	4,54	0,86	0,59
25,06	1,1	23,04	5,97	0,61	0,59

значення концентрації фтору, яка з подальшим підвищенням молярного співвідношення, а відповідно і  $\alpha$ , не змінюється. З переходом від розбавлених розчинів з концентрацією 10%мас. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, в яких мінімальний вміст фтору

становить 1,1-1,2%мас., до більш концентрованих, з вмістом 25%мас.  $P_2O_5$ , зростає стійкість кремнефториду та концентрація фтору в таких розчинах знижується в два рази. Отже, стійкість кальцій кремнефториду в розчинах амоній фосфату, як і в розчинах ортофосфатної кислоти, зростає з підвищенням концентрації розчинів. Однак вміст фтору при концентрації  $P_2O_5$  в розчинах амоній фосфату до 25%мас. досить висока (0,6-0,8%) і тому утворення кальцій кремнефториду при знефторення екстракційної ортофосфатної кислоти солями кальцію є небажаним у зв'язку з його недостатньою стійкістю в розчинах амоній фосфату.

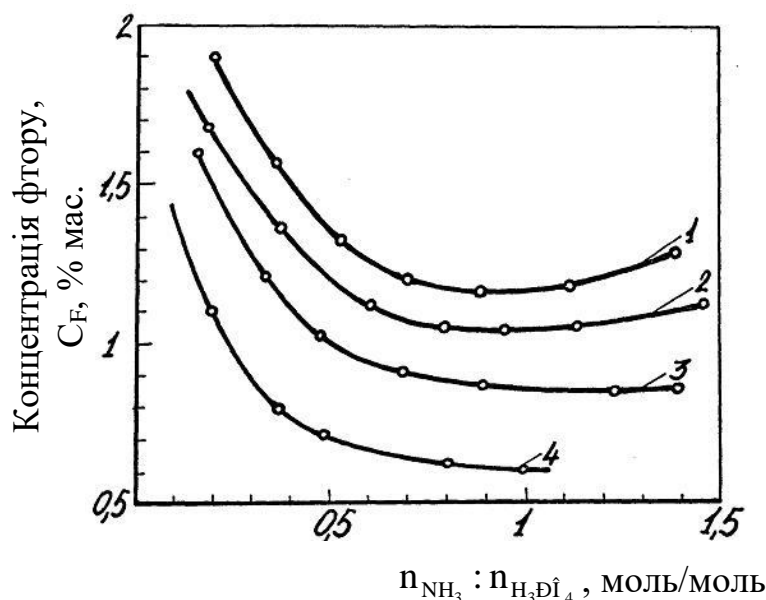


Рисунок 3.3 – Вплив молярного співвідношення  $NH_3 : H_3PO_4$  фосфорно-амонійних розчинів на рівноважну концентрацію фтору в рідкій фазі при розчиненні  $CaSiF_6$

Ізотерми  $60^\circ C$ . Концентрація вихідних розчинів (%мас.  $P_2O_5$ ):

1 – 10%; 2 – 15; 3 – 20; 4 – 25

### 3.2.3 Розчинність кальцій фториду

На відміну від кремнефториду кальцій фторид дуже стійка сполука. В воді як при низьких, так і при високих температурах малорозчинний і має

максимум (0,06 г/л ) при 360°C [70, 71]. Добуток розчинності CaF<sub>2</sub> становить  $3,4 \cdot 10^{-11}$  [72] або  $1,7 \cdot 10^{-12}$  [73]. У солянокислому розчині при значенні рН від 7 до 0,3 розчинність збільшується від 0,016 до 2,834 г/л [74].

При дослідженні системи H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> – CaO отримані дані, що свідчать, що зі збільшенням концентрації H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> можливе існування комплексу CaF<sup>+</sup> [63], а при збільшенні концентрації фтору утворюється CaF<sub>2</sub>. Розраховані значення добутку розчинності CaF<sub>2</sub> добре узгоджуються з літературними даними [73] і мало залежать від концентрації H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> і температури. Комплексоутворення фтору Mg<sup>2+</sup> і Al<sup>3+</sup> [75], H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> або HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [76] призводить до збільшення розчинності кальцій фториду. При розробці способу отримання амофосу розкладанням апатиту розчинами амоній фториду [77] авторами вивчена розчинність кальцій фториду в водних розчинах амоній фториду та фосфату з концентрацією P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> від 5 до 15%мас. Встановлено [78], що розчинність CaF<sub>2</sub> в присутності амоній фосфату та амоній фториду в 15-185 разів зростає, в порівнянні з його розчинністю в воді при відповідній температурі. В розчинах моноамонійфосфату розчинність кальцій фториду збільшується прямопропорційно концентрації амоній фосфату. Таке збільшення розчинності автори пояснюють комплексоутворенням з встановленням іонної рівноваги за наступною схемою:



При розробці способу знефторення екстракційної ортофосфатної кислоти солями кальцію безпосередньо при амонізації кислоти становить інтерес вивчення розчинності кальцій фториду в розчинах ортофосфатної кислоти з різним молярним співвідношенням NH<sub>3</sub> : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, оскільки не виключається, що однією з кінцевих фторвмісних сполук, що утворюються при знефторенні кислоти, може бути кальцій фторид. Тому встановлення залежності рівноважної концентрації фтору при насиченні розчинів амоній фосфату кальцій фторидом від складу розчину та температури є цінною

						Арк
						45
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.11.01.ПЗ	

інформацією при обґрунтуванні вибору осаджувача та при вивченні фізико-хімічних основ очищення екстракційної ортофосфатної кислоти солями кальцію.

В роботі вивчена розчинність кальцій фториду в амонізованих розчинах ортофосфатної кислоти концентрацією  $P_2O_5$  15,5; 18,5; 21,7% мас. і молярному співвідношенні  $NH_3 : H_3PO_4$  від 0,1 до 1,0. Дослідження проведені при  $25^\circ C$  і температурі кипіння розчинів [9]. В якості об'єктів дослідження використані реактивний  $CaF_2$  (х. ч.) і свіжоосаджений, приготований за відомою методикою [77].

Як показали результати експерименту (рис. 3.4, 3.5), реактивний і осаджений кальцій фторид в порівнянні з вивченими фторидами має досить низьку розчинність в чистих фосфорно-амонійних розчинах. Встановлено, що рівноважна концентрація фтору знижується прямопропорційно зростанню ступеня нейтралізації розчину, а збільшення концентрації  $P_2O_5$  в розчині при постійній  $\alpha$  сприяє підвищенню розчинності  $CaF_2$ . У вивчених умовах, як видно з представлених графічних залежностей, більш відчутний вплив на розчинність фториду надає температура розчину. Характер отриманих залежностей узгоджується з літературними даними [76] і не суперечить схемі іонної рівноваги, запропонованої Р. Ю. Зинюком. Однак, при зіставленні літературних даних з розчинності  $CaF_2$  в розчині моноамонійфосфату з концентрацією 15%мас.  $P_2O_5$  при  $102^\circ C$  з експериментальними для розчину з  $\alpha = 1$  і концентрацією  $P_2O_5$  15,5%мас. значення рівноважної концентрації фтору відрізняються. За експериментальними даними рівноважний вміст фтору склав 0,01-0,012%мас., а за літературними – 0,006-0,008%мас. Це можна пояснити тим, що вміст фтору та кальцію в розчинах амоній фосфату при розчиненні  $CaF_2$  незначний і змінюється від  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  г/л і точність експерименту буде визначатися обраною методикою кількісного визначення цих елементів.

									Арк
									46
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.11.01.ПЗ				

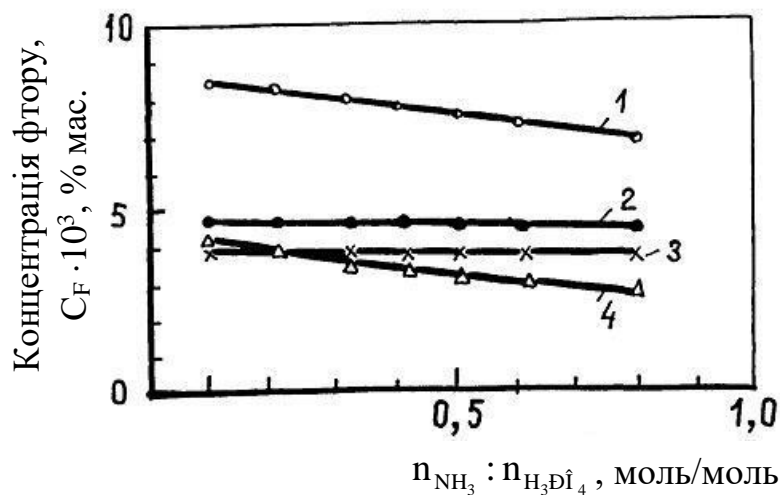


Рисунок 3.4 – Зміна рівноважної концентрації фтору при розчиненні  $\text{CaF}_2$  в розчинах амоній фосфату з різним мольним співвідношенням  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  Ізотерми  $25^\circ\text{C}$ . Концентрація вихідних розчинів (%мас.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ):

1 і 2 – 21,7; 3 і 4 – 15,5

Зразки: 1 і 4 – свіжоосаджений  $\text{CaF}_2$ ; 2 і 3 – реактив  $\text{CaF}_2$

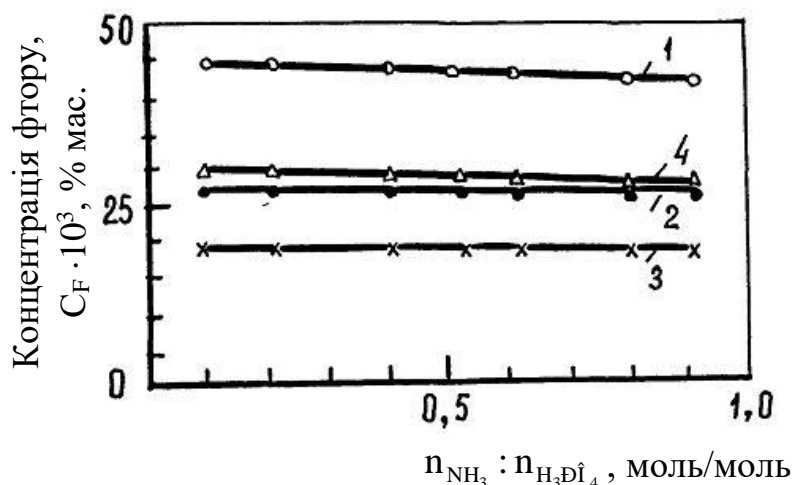


Рисунок 3.5 – Вплив мольного співвідношення  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  і концентрація розчинів амоній фосфату на рівноважний вміст фтору при розчиненні  $\text{CaF}_2$

Ізотерми  $102-105^\circ\text{C}$ . Концентрація розчинів (%мас.  $\text{P}_2\text{O}_5$ ):

1 і 2 – 21,7; 3 і 4 – 15,5

Зразки: 1 і 4 – свіжоосаджений  $\text{CaF}_2$ ; 2 і 3 – реактив  $\text{CaF}_2$

Результати дослідження розчинності калій, кальцій кремнофторидів та кальцій фториду в фосфорно-амонійних розчинах показали, що кальцій фторид є найменш розчинною з них сполукою, причому його розчинність в міру підвищення ступеня нейтралізації зменшується. Значення рівноважної концентрації фтору при розчиненні  $\text{CaF}_2$  в досліджених умовах, що не перевищують 0,05%мас., свідчать про те, що при осадженні фтору з екстракційної ортофосфатної кислоти в вигляді кальцій фториду або його подвійних солей можливе досягнення глибокого знефторення кислоти. При цьому допустиме поєднання процесу знефторення екстракційної ортофосфатної кислоти з її амонізацією. Отже, застосування сполук кальцію в якості осаджувального реагенту є більш перспективним у порівнянні з традиційними осаджувачами – солями лужних металів.

					ДР.11.01.ПЗ	Арк
						48
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

## 4 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 4.1 Мета експерименту

Дослідження фізико-хімічних основ одержання знефтореного діамонійфосфату, що утворюється в результаті суміщеного процесу очищення та амонізації екстракційної ортофосфатної кислоти, зумовлюються специфікою цього продукту, причому вплив складу вихідної кислоти та умов проведення стадії одержання на кондицію кінцевого продукту дуже великий.

Концентрація ортофосфатної кислоти, склад її домішок, швидкість і ступінь амонізації, витрата знефторювального реагенту та його склад, а також температурні умови процесу істотно впливають на ступінь осадження домішок і склад амонізованого розчину, хімічний склад осаду. У зв'язку з цим завдання експериментального етапу досліджень полягає в можливості повного виявлення закономірностей в осадженні домішок ортофосфатної кислоти від технологічного режиму суміщеного процесу амонізації та знефторення. У лабораторних умовах вивчався вплив фізико-хімічних чинників процесу амонізації на поведінку домішок, ступінь їх осадження при певній концентрації кальцію та фтору в ортофосфатній кислоті.

### 4.2 Методика експерименту та опис експериментальної установки

Склад зразків екстракційної ортофосфатної кислоти, що використовувалися в процесі експериментальних дослідженнях, наведений в табл. 4.1.

В якості знефторювальних добавок використовувалися, як чисті кальцієві сполуки: кальцій оксид, кальцій хлорид, кальцій сульфат, кальцій карбонат, так і фосфатна сировина й продукти її переробки: фторапатит, фосфогіпс.

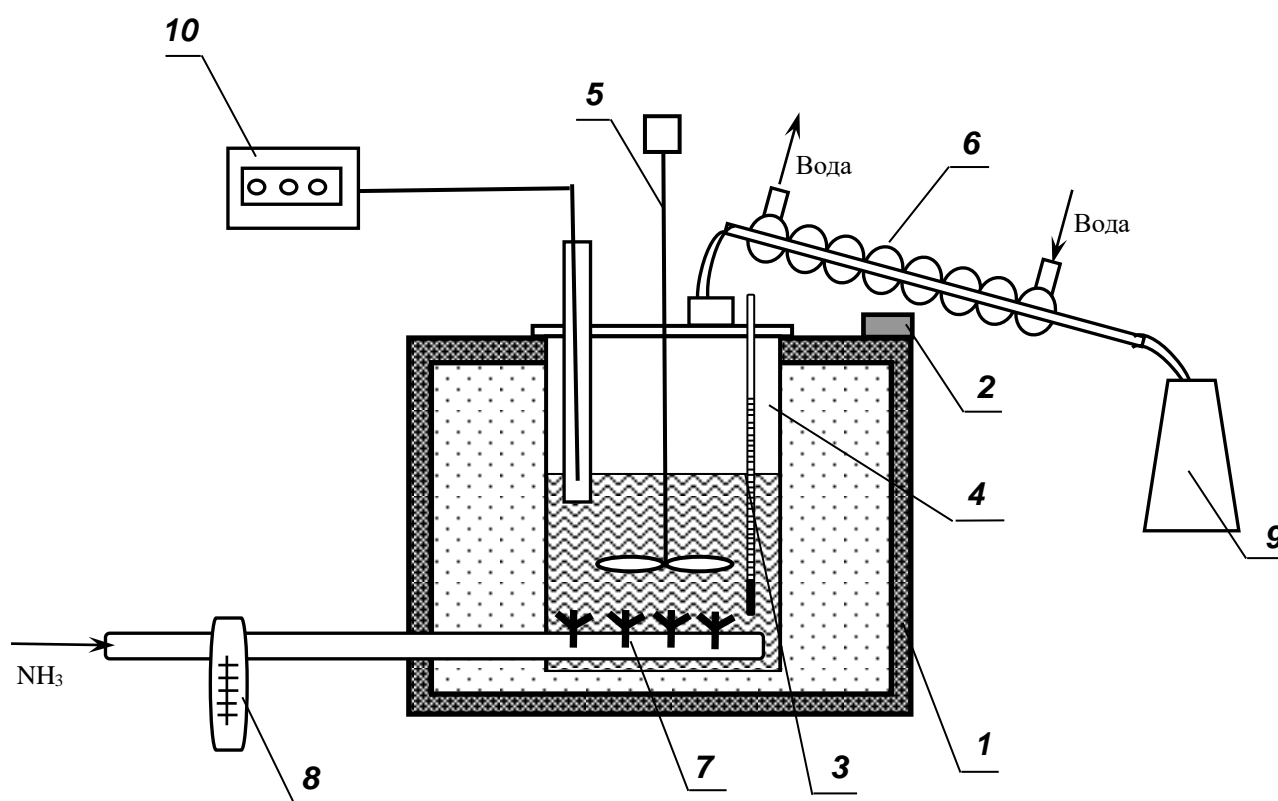
					<i>ДР.11.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>		<i>Труфанова</i>			<i>Експериментальна частина</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>		<i>Золотарьова</i>					49	128
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>						

Таблиця 4.1 – Склад вихідних зразків екстракційної ортофосфатної кислоти

Номер зразка	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
№ 1	21,4	1,55	0,31	0,24	0,68	–	–	–	1,14
№ 2	20,1	0,9	1,01	1,32	0,3	1,23	0,8	1,4	3,13

При вивченні процесу амонізації кислоти досліджувався вплив рН, витрати знефторювального реагенту та його складу, швидкості амонізації, концентрації P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> у вихідній кислоті, а також методу амонізації на ступінь осадження домішок екстракційної ортофосфатної кислоти.

Схема експериментальної установки представлена на рис. 4.1.



1 – термостат; 2 – блок управління; 3 – термометр; 4 – реактор; 5 – механічна мішалка; 6 – холодильник; 7 – барботажний пристрій; 8 – реометр;  
9 – приймальна колба; 10 – рН-метр;

Рисунок 4.1 – Схема експериментальної установки



Термостатований поліетиленовий реактор (поз. 4) заповнюється екстракційною ортофосфатною кислотою (від 0,2 до 3 л). Реактор постачається холодильником (поз. 6) и барботажем пристроєм (поз. 7) для подачі газоподібного амоніаку. Витрата амоніаку контролюється реометром (поз. 8). Непоглинений амоніак після холодильника вловлюється 0,1Н розчином сульфатної кислоти, а його кількість визначається титруванням надлишку сульфатної кислоти в приймальній колбі (поз. 9). Зміна рН середовища в реакторі контролюється рН-метром (поз. 10).

Після завантаження реактора екстракційною ортофосфатною кислотою та знефторювальним реагентом вміст реактора перемішується 20 хв., після чого пульпу нейтралізують газоподібним амоніаком до досягнення необхідної величини рН. Амонізована пульпа фільтрується на вакуумному фільтрі, що обігрівається. Після відділення осаду від фосфорно-амонійного розчину визначається вихід твердої та рідкої фази та їх хімічний склад.

### 4.3 Методика аналізів

Вміст  $P_2O_5$  у вихідних кислотах, розчинах амоній фосфату і твердих продуктах амонізації визначали фотоколориметрією фосфорно-ванадієвомолібденового комплексу іону  $PO_4^{3-}$ .

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

Апаратура, реактиви та розчини: фотоелектроколориметр КФК-2 ( $\lambda = 440$  нм); сушильна шафа ШС-40; ексикатор, заповнений осушувачем; кислота нітратна густиною 1,4 г/см<sup>3</sup> і розбавлена 1 : 2; кислота сульфатна;

									Арк.
									51
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

ДР.11.01.ПЗ

кислота хлоридна, 20%-вий розчин; фенолфталеїн, 0,1%-вий розчин; натрій гідроксид, 10%-вий розчин; калій дигідрофосфат марки «хч».

Розчин, що містить 4 мг  $P_2O_5$  в 1 см<sup>3</sup>, готують наступним чином: 8-9 г калій дигідрофосфату висушується у шафі сушильній (100-105°C) дві години, охолоджується у ексікаторі 40-60 хвилин. 7,6696 г висушеного  $KH_2PO_4$  розчиняють у воді з 5 см<sup>3</sup> нітратної кислоти, переносять у мірну колбу ємкістю 1 дм<sup>3</sup>, доливають водою при температурі 20°C до мітки та ретельно перемішують.

Робочий розчин, що містить 0,2 мг  $P_2O_5$  в 1 см<sup>3</sup>, готують наступним чином: 50 см<sup>3</sup> розчину калій дигідрофосфату, який містить 4 мг  $P_2O_5$  в 1 см<sup>3</sup>, відбирають піпеткою в мірну колбу ємкістю 1 дм<sup>3</sup> та доливають водою при температурі 20°C до мітки та перемішують.

Суміш ванадієвомолібденову готують наступним чином:

- розчин А (нітратна кислота, розбавлена 1 : 2);
- розчин Б (амоній ванадієвокислий мета, 0,25%-вий розчин): 2,5 г амонію ванадієво-кислого мета розчиняють в 500 см<sup>3</sup> гарячої води температурою 60-90°C, додають 20 см<sup>3</sup> нітратної кислоти густиною 1,4 г/см<sup>3</sup>, охолоджують, переносять в мірну колбу ємкістю 1 дм<sup>3</sup>, доливають водою до мітки і, якщо необхідно, фільтрують;
- розчин В (амоній молібденовокислий, 5%-вий розчин): 50 г амонію молібденовокислого розчиняють в 500 см<sup>3</sup> води при температурі 50°C, переносять в мірну колбу ємкістю 1 дм<sup>3</sup>, 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 плащі з темного скла.

З метою побудови градуувального графіку в п'ять мірних колб ємкістю 100 см<sup>3</sup> вводять робочі розчини об'ємом 10; 15; 17,5; 20 см<sup>3</sup>. Розбавляють водою до об'єму приблизно 30 см<sup>3</sup>. Після цього приливають 40 см<sup>3</sup> розчину Г. Розчини доливають водою до мітки при температурі 20°C та перемішують.

									Арк.
									52
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

Через 15 хв. вимірюють оптичну густина забарвлених робочих розчинів по відношенню до розчину порівняння.

Робочі розчини готують одночасно з приготуванням аналізованого розчину, причому оптичну густина робочих розчинів вимірюють на початку і наприкінці аналізу, визначають середнє арифметичне та будують градууювальний графік, відкладаючи на осі абсцис концентрацію  $P_2O_5$  в  $100 \text{ см}^3$  розчину в міліграмах, а на осі ординат значення оптичної густини, що їм відповідають.

$15 \text{ см}^3$  аналізованого розчину відбирають в стакан ємкістю  $200-400 \text{ см}^3$ , додають 1-2 краплі фенолфталеїну, нейтралізують розчином натрій гідроксиду до появи рожевого кольору, додають розчин хлоридної кислоти до тих пір, поки не зникне каламуть та потім ще 2 краплі надлишку кислоти, кип'ятять  $15-20$  хв., переносять до мірної колби ємкістю  $100 \text{ см}^3$ , доливають  $25 \text{ см}^3$  розчину Г, доливають водою до мітки при температурі  $20^\circ\text{C}$ , перемішують та аналізують.

Масова частка фосфору (у перерахуванні на  $P_2O_5$ ) у відсотках розраховується за формулою [79]:

$$\tilde{O} = \frac{m_1 \cdot V_1 \cdot 100}{V_2 \cdot m \cdot 1000}, \quad (38)$$

де  $m_1$  – вміст  $P_2O_5$  в аналізованій пробі, обчислений за формулою (39), мг;

$V_2$  – об'єм мірної колби,  $\text{см}^3$ ;

100 – коефіцієнт перерахунку в відсотки;

$V_2$  – об'єм аналізованого розчину, взятий для випробування,  $\text{см}^3$ ;

$m$  – маса наважки кислоти, г;

1000 – коефіцієнт узгодження одиниць маси.

Маса  $P_2O_5$  в аналізованій пробі, визначена за градууювальним графіком (в мг) [79]:

									Арк.
									53
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

$$m_1 = 0,2 \cdot V'_1 + 0,2 \cdot (V'_2 - V'_1) \cdot \frac{D - D_1}{D_2 - D_1}, \quad (39)$$

- де 0,2 – масова частка  $P_2O_5$  в робочому розчині калій дигідрофосфату, мг/см<sup>3</sup>;
- $V'_1, V'_2$  – об'єми робочого розчину калій дигідрофосфату, що взяті для приготування розчинів порівняння, см<sup>3</sup>;
- $D$  – оптична густина аналізованого розчину;
- $D_1, D_2$  – оптичні густини розчинів порівняння об'ємом  $V'_1$  і  $V'_2$  відповідно [79].

Фтор з кислот, осадів і амонізованих розчинів при вмісті понад 0,2%мас. дистилювали методом високотемпературної перегонки з наступним алкаліметричним титруванням дистилляту в дві стадії.

Апаратура, реактиви та розчини: сульфатна кислота з густиною 1,84 г/см<sup>3</sup> і розбавлена 1 : 1; хлоридна кислота 0,1Н; ортофосфатна кислота з густиною 1,7 г/см<sup>3</sup>; натрій гідроксид 0,1Н розчини; торій нітрат 0,05Н; алізарин-S 0,1%-вий розчин; фенолфталеїн 1%-вий розчин; буферний розчину (200 мл 1М розчину  $CH_2ClCOOH$  нейтралізують розчином натрій гідроксиду за фенолфталеїном, додають ще 200 мл 1М розчину  $CH_2ClCOOH$  і доливають водою до 1 л); пісок кварцовий; колба перегінна місткістю 150-250 см<sup>3</sup>, що постачається каплевловлювачем і муфтою для термометра; колба місткістю 1000 см<sup>3</sup> (пароутворювач); холодильник кульковий; колбонагрівач електричний; термометр хімічний 0-250°C.

В перегінну колбу вноситься проба аналізованого розчину, додається 40 см<sup>3</sup> сульфатної кислоти, 2 см<sup>3</sup> ортофосфатної кислоти, 0,1-0,2 г кварцового піску. Колба закривається пробкою, що сполучається з холодильником. Пароутворювач наповнюється водою більш ніж наполовину, на дно розміщаються кілька крупинок пористого скла. Пароутворювач та перегінна колба нагріваються на електричних колбонагрівачах, приймачем служить стакан місткістю 400-500 см<sup>3</sup>. Колбу з водою нагрівають до кипіння,

						Арк.
						54
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

випускаючи утворену пару в повітря. Дистиляційну колбу нагрівають до 125-130°C і потім пропускають через неї пару. Підтримуючи температуру в перегінній колбі 140±5°C, відганяють фторидну кислоту з водяною парою до тих пір, поки в приймачі не назбирається 250-350 см<sup>3</sup> дистиляту.

Дистилят нейтралізується за фенолфталеїном 0,1Н розчином натрій гідроксиду, переносять в мірну колбу на 500 см<sup>3</sup> і доливають водою до мітки.

Для визначення фтору відбирається аліквотна частина розчину 50 см<sup>3</sup>, додається 5 крапель 0,1%-вого розчину алізарин-сульфонату і 0,1Н розчин хлоридної кислоти до зникнення рожевого забарвлення індикатору. Додають 2,5 см<sup>3</sup> буферного розчину і титрують 0,05Н розчином торій нітрату, додаючи його по краплям при перемішуванні до появи рожевого забарвлення.

Масова частка фтору у відсотках розраховується за формулою [80]:

$$\tilde{O} = \frac{O \cdot V}{m} \cdot 100, \quad (40)$$

де  $T$  – титр розчину торій нітрату, г/см<sup>3</sup>;

$V$  – об'єм розчину торій нітрату, витраченого на титрування, см<sup>3</sup>;

$m$  – наважка, що відповідає аліквотній частині дослідного розчину, що взятий для аналізу, г.

Концентрацію фтору в розчинах і в твердих зразках амоній фосфату з вмістом менше 0,2%мас. контролювали методом відгону з водяною паром і фотоколориметричним закінченням за вимірюванням інтенсивності забарвлення комплексу, що утворюється з алюміній нітратом в присутності арсеназо-1.

Метод заснований на пірогідролітичному виділення фтору в вигляді кремнефтористоводневої кислоти та фотометричному визначенні фтору за зниженням інтенсивності забарвлення розчину комплексу алюмінію з арсеназо 1 в результаті його руйнування фтор-іонами.

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

Апаратура, реактиви та розчини: 0,025N і 5%-вий розчини натрій гідроксиду; хлоридна розбавлена 1: 50 і 1N розчин; амоній фторид; натрій ацетат 0,1N; силіцій (IV)оксид силіцію; калій перманганат 1%-вий розчин; галуни алюмокалієві; арсеназо 1 0,1%-вий водний розчин; фотоелектроколориметр типу КФК-2; колби мірні місткістю, 50, 100, 500 і 1000 см<sup>3</sup>; циліндри мірні місткістю 250 см<sup>3</sup>; піпетки скляні без поділів місткістю 5 і 10 см<sup>3</sup>; установка для пірогідролізу.

Розчин комплексу алюмінію з арсеназо 1, готують наступним чином в мірну колбу місткістю 1000 см<sup>3</sup> вводять піпеткою 10 см<sup>3</sup> розчину алюмокалієвих галунів, 200 см<sup>3</sup> розчину арсеназо 1, 50 см<sup>3</sup> 1N розчину хлоридної кислоти, 100 см<sup>3</sup> розчину натрій ацетату та розбавляють водою до мітки. Розчин зберігають в склянці з темного скла.

Основний розчин фтору, готують наступним чином: 1 г амоній фториду розчиняють у воді в мірній колбі місткістю 500 см<sup>3</sup> і розбавляють водою до мітки, 1 см<sup>3</sup> основного розчину містить 1 мг фтору.

10 см<sup>3</sup> основного розчину поміщають в мірну колбу місткістю 1000 см<sup>3</sup>, доводять об'єм розчину водою до мітки та перемішують – розчин А; 1 см<sup>3</sup> розчину А містить 0,01 мг фтору.

Для побудови градуовального графіка готують зразкові розчини в мірні колби місткістю 50 см<sup>3</sup> вводять 1, 2, 3, 4; 5 см<sup>3</sup> розчину А, додають по 10 см<sup>3</sup> розчину комплексу алюмінію з арсеназо 1, доводять водою до мітки і перемішують. Отримані зразкові розчини містять 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 і 0,05 мг фтору відповідно. Одночасно в такий же колбі готують контрольний розчин, в який доливають все ті ж реактиви, крім розчину А.

Через 10-15 хв. після приготування вимірюють оптичну густину зразкових розчинів на фотоелектроколориметрі відносно розчину порівняння в якості якого використовують контрольний розчин, в кюветах з товщиною 20 мм при довжині хвилі 580 нм.

						Арк.
					ДР.11.01.ПЗ	56
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

За отриманими даними будують градувальний графік, відкладаючи на осі абсцис масу фтору в міліграмах, що містяться в зразкових розчинах, а на осі ординат – відповідні їм значення оптичної густини.

Воду нагрівають в пароутворювачі до кипіння, пропускають через нього струм азоту зі швидкістю 2-3 бульбашки в секунду. У приймач наливають 10 см<sup>3</sup> 0,025N розчину натрій гідроксиду і нагрівають піч до 400°C. 0,2 г наважки змішують в кварцовому човнику з 0,3 г оксиду силіцію (IV). Вимикають піч, швидко вставляють човник в середню частину кварцової трубки за допомогою гачка з жароміцної стали і негайно ж приєднують пароутворювач до печі. Знову включають піч і підвищують температуру до 1000°C. Після досягнення цієї температури процес пірогідролізу продовжують протягом 15-20 хв., потім піч вимикають. Отриманий в приймальнику розчин поміщають в мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> і розбавляють водою до мітки. Відбирають 5 см<sup>3</sup> отриманого розчину в мірну колбу місткістю 50 см<sup>3</sup>, нейтралізують розчином хлоридної кислоти, розбавленої 1 : 50, за індикаторним папером конго червоної до зміни забарвлення з червоного на фіолетове, додають 10 см<sup>3</sup> розчину комплексу алюмінію з арсеназо 1, розбавляють водою до мітки та перемішують. Через 15 хв. вимірюють оптичну густину аналізованого розчину відносно контрольному розчину.

За отриманим значенням оптичної густини за допомогою градувального графіка визначають масу фтору в аналізованій пробі в міліграмах.

Масова частка фтору у відсотках розраховується за формулою [80]:

$$\tilde{O} = \frac{m_1 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot V \cdot 1000}, \quad (41)$$

де  $m_1$  – маса фтору, знайдена за градувальним графіком, мг;

$V$  – аліквотна частина розчину, взятого для аналізу, см<sup>3</sup>;

$m$  – маса наважки, г.

									Арк.
									57
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

Вміст кальцію контролювали оксалатним способом шляхом осадження з розчину в вигляді кальцій оксалату з подальшим розчиненням в сульфатній кислоті та титруванням оксалатної кислоти, що виділяється, розчином калій перманганату.

Апаратура, реактиви та розчини: хлоридна кислота з густиною 1,18 г/см<sup>3</sup> і розбавлена 1 : 1; сульфатна кислота з густиною 1,84 г/см<sup>3</sup> і розбавлена 1 : 10; розчин амоніаку з густиною 0,88 г/см<sup>3</sup> і розбавлена 1 : 1; насичений розчин амоній оксалату (40 г/дм<sup>3</sup>); 30%-вий розчин цитринової кислоти; 5%-вий розчин амоній хлориду; 0,04%-вий розчин бромкрезолового зеленого; стандартний розчин калій перманганату 0,02М; водяна баня; мірний стакан місткістю 400 см<sup>3</sup>; фільтруючий тигель з пористого скла від 5 до 20 мкм.

Аліквотну частина аналізованого розчину, переносять в мірний стакан на 400 см<sup>3</sup>. Якщо необхідно, розчин нейтралізують до переходу забарвлення індикатора з зеленого в синє додаванням кількох крапель розчину амоніаку. Додають 1 см<sup>3</sup> розчину цитратної кислоти і 5 см<sup>3</sup> амоній хлориду. До розчину додають приблизно 100 см<sup>3</sup> води, доводять розчин до кипіння, додають 8-10 крапель розчину бромкрезолового зеленого та повільно 50 см<sup>3</sup> гарячого розчину амоній оксалату. Якщо випадає осад, його розчиняють, додаючи кілька крапель хлоридної кислоти. Отриманий розчин дуже повільно нейтралізують розчином амоніаку до рН = 4,4-4,6 при постійному помішуванні до переходу забарвлення індикатора з зеленого в синє. Поміщають склянку в киплячу водяну баню приблизно на 30 хв. Забирають стакан з ванни, залишають відстоятися протягом 1 години та фільтрують через тигель.

Миють стакан і тигель до тих пір, поки надлишок амоній амонію не буде повністю видалений (перевіряють за допомогою визначення відсутності хлорид-іонів в промивних водах). Поміщають тигель в мірний стакан і розчиняють осад в 50 см<sup>3</sup> гарячої сульфатної кислоти. Додають воду в стакан, щоб отримати об'єм приблизно 100 см<sup>3</sup>. Доводять до температури 70-80°C і

									Арк.
									58
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

ДР.11.01.ПЗ



титрують розчином калій перманганату до тих пір, поки рожевий колір не збережеться протягом хвилини.

Масова частка кальцію в відсотках розраховується за формулою [81]

$$\tilde{O} = \frac{0,2004 \cdot V \cdot M \cdot V_1}{0,02 \cdot V_2 \cdot m}, \quad (42)$$

де  $V$  – об'єм витраченого на титрування розчину калій перманганату,  $\text{см}^3$ ;

$V_1$  – об'єм аналізованого розчину,  $\text{см}^3$ ;

$V_2$  – аліквотна частина розчину, взятого для аналізу,  $\text{см}^3$ ;

$M$  – молярна концентрація розчину калій перманганату,  $\text{моль/дм}^3$ ;

$m$  – маса наважки, г.

Концентрацію сульфатної сірки визначали фотоколориметричним методом, що заснований на вимірюванні оптичної густини суспензії барій сульфату, утвореної при взаємодії сульфатів з іонами барію та стабілізованої додаванням крохмалю.

Апаратура, реактиви та розчини: кислота ортофосфатна, х.ч. (25 г кислоти вносять в мірну колбу на  $250 \text{ см}^3$  і доводять до мітки); розчин 1 (25 г ортофосфатної кислоти розчиняють в дистильованій воді в мірній колбі місткістю  $250 \text{ см}^3$ , доводять об'єм розчину водою до мітки та перемішують); 10%-вий розчин барій хлориду; 1%-вий розчину крохмалю; розчин А, що містить  $1 \text{ мг SO}_4^{2-}$  ( $1,4790 \text{ г}$  натрій сульфату розчиняють в воді та доводять об'єм розчину дистильованою водою до  $1 \text{ дм}^3$ ); розчин Б, що в  $1 \text{ см}^3$  містить  $20 \text{ мкг SO}_4^{2-}$ , готують з розчину А ( $20 \text{ см}^3$  розчину А вносять в колбу місткістю  $1 \text{ дм}^3$  і доводять об'єм водою до мітки, ретельно перемішуючи); вода дистильована; колориметр фотоелектричний концентраційного типу КФК-2; ваги лабораторні загального призначення; бюретки, піпетки; колби мірні, циліндри мірні.

									Арк.
									59
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

Для побудови градуовального графіка готують серію зразкових розчинів: в мірні колби місткістю 25 см<sup>3</sup> вносять 1,25; 2,5; 3,75; 5; 7,5 см<sup>3</sup> розчину Б, що відповідає 25; 50; 75; 100; 150 мкг SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

У кожен розчин додають 8 см<sup>3</sup> розчину ортофосфатної кислоти, 3 см<sup>3</sup> крохмалю та ретельно перемішують. Потім додають 5 см<sup>3</sup> барій хлориду, доводять об'єм розчину водою до мітки і знову перемішують.

Одночасно готують розчин порівняння, що не містить SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Для цього в мірну колбу місткістю 50 см<sup>3</sup> додають в подвійній кількості і в тому ж порядку всі реактиви, як і до зразкових розчинів.

Через 30 хв. вимірюють оптичну густину зразкових розчинів по відношенню до розчину порівняння. Вимірювання здійснюють в кюветі з товщиною світлопоглинаючого шару 50 мм на фотоелектроколориметрі зі світлофільтром № 5 (490 нм). За отриманими даними оптичної густини будують градуовальний графік, відкладаючи по осі абсцис маси SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (в мкг), що містяться в зразкових розчинах, по осі ординат – відповідні їм значення оптичної щільності.

Проведення аналізу. 5 см<sup>3</sup> розчину 1 поміщають в мірну колбу місткістю 25 см<sup>3</sup>, додають 6,5 см<sup>3</sup> розчину ортофосфатної кислоти, 3 см<sup>3</sup> розчину крохмалю, 3 см<sup>3</sup> води і ретельно перемішують. Потім до розчину додають 5 см<sup>3</sup> барій хлориду, доводять об'єм розчину водою до мітки, закривають колбу і знову перемішують. Через 30 хв. розчин фотометрують.

Масову частку сульфатів у відсотках обчислюють за формулою [82]:

$$\tilde{O} = \frac{m_1 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 5 \cdot 10^6}, \quad (43)$$

де  $m_1$  – маса сульфатів, знайдена за градуовальним графіком, мкг;

$m$  – маса наважки аналізованої кислоти, г

Фотоколориметричний метод визначення масової концентрації Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> заснований на утворенні сульфосаліцилової кислоти з іонами заліза (III) в

									Арк.
									60
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

слабокислому середовищі забарвленої комплексної сполуки (червоне забарвлення). Оптичну густину забарвленого комплексу для заліза (III) визначають при довжині хвилі 500 нм.

Апаратура, реактиви та розчини: 20%-вий розчину сульфасаліцилової кислоти; хлоридна кислота з густиною 1,18 г/см<sup>3</sup>; залізоамонійні галуни; мірні колби місткістю 100, 1000 см<sup>3</sup>, індикаторний папір;

Основний градувальний розчин готується наступним чином: наважку залізоамонійних галунів 0,8634 г поміщають в мірну колбу місткістю 1 дм<sup>3</sup>, розчиняють в дистильованій воді, додають 2 см<sup>3</sup> концентрованої хлоридної кислоти та доводять дистильованою водою до мітки.

Робочий розчин готується розбавленням основного розчину в 10 разів дистильованою водою в мірній колбі. Розчин готують в день проведення вимірювань.

Для побудови градувального графіка необхідно приготувати зразки для градування з масовою концентрацією заліза від 0,1 до 10,0 мг/дм<sup>3</sup>. Аналіз зразків для градування проводять в порядку зростання їх концентрації. Для побудови градувального графіка кожен штучну суміш необхідно фотометрувати 3 рази з метою виключення випадкових результатів і усереднення даних. При побудові градувального графіка по осі ординат відкладають значення оптичної густини, а по осі абсцис – величину концентрації речовини в мг/дм<sup>3</sup>.

Пробу об'ємом 80,0 см<sup>3</sup> поміщають в мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, нейтралізують розчином хлоридної кислоти до рН = 3-5 за індикаторним папером, додають 2 см<sup>3</sup> сульфосаліцилової кислоти, доводять до мітки дистильованою водою. Ретельно перемішують і залишають на 5 хв. до повного розвитку забарвлення.

Оптичну густину отриманого розчину вимірюють в кюветі з довжиною світлопоглинявального шару 10 або 50 мм по відношенню до холостого

						Арк.
					ДР.11.01.ПЗ	61
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

розчину, проведеним з дистильованою водою через весь хід вимірювань. За градувальним графіком знаходять масову концентрацію  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Масова частка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у відсотках розраховується за формулою [83]:

$$\tilde{O} = \frac{\tilde{N} \cdot 100 \cdot 100}{g \cdot V \cdot 1000}, \quad (44)$$

де  $C$  – масова концентрація заліза в аналізованій пробі, знайдена за градувальним графіком, мг;

100 – об'єм, до якого розбавлена проба,  $\text{cm}^3$ ;

$g$  – маса наважки аналізованої речовини, г;

$V$  – об'єм, взятий для аналізу,  $\text{cm}^3$ .

Вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зразках знаходили за різницею між сумарним вмістом полуторних оксидів ( $\text{R}_2\text{O}_3$ ) і вмістом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Полуторні оксиди (сума  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) осаджують у присутності амоніаку в вигляді фосфатів. Отриманий осад повинен відповідати формулам  $\text{AlPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і  $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Для цього осадження проводиться при  $\text{pH} = 5,3$  із застосуванням буферної суміші з амоній хлориду та уротропіну. Переосадження проводиться при  $\text{pH} = 7$  в середовищі амоній ацетату.

Апаратура, реактиви та розчини: 3%-вий розчин ортофосфатної кислоти; 10%-вий розчин амоніаку; 10%-вий розчин хлоридної кислоти; 10%-вий розчин амоній хлориду; 40%-вий розчин амоній ацетату; розчин уротропіну (400 г уротропіну розчиняють в  $1000 \text{ cm}^3$  дистильованої води и додають  $100 \text{ cm}^3$  хлоридної кислоти густиною  $1,19 \text{ г/см}^3$ ); мірний стакан місткістю  $250 \text{ cm}^3$ ; фільтрувальний папір «біла стрічка»; муфельна піч.

В стакан місткістю  $250 \text{ cm}^3$  поміщають  $25-50 \text{ cm}^3$  аналізованої речовини, додають  $20 \text{ cm}^3$  ортофосфатної кислоти і розчин амоніаку до появи каламуті. Потім додають 2-3 краплі хлоридної кислоти,  $50 \text{ cm}^3$  амоній хлориду,  $50 \text{ cm}^3$  розчину уротропіну і вміст стакану перемішують 1-2 хв. Осад фільтрують і

									Арк.
									62
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

розчиняють на фільтрі в нагрітій до 50°C хлоридній кислоті, збираючи фільтрат в стакан, в якому проводилось осадження. Фільтр ретельно промивають гарячою водою, збираючи промивні води в той же стакан. Розчин нагрівають до 60-70°C, додають 5 см<sup>3</sup> ортофосфатної кислоти і нейтралізують амоніаком до появи каламуті, яку розчиняють декількома краплями хлоридної кислоти. Потім додають 5-10 см<sup>3</sup> розчину амоній ацетату і розчин доводять до кипіння. Осад фосфатів відфільтровується, промивається гарячою водою, разом з фільтром переноситься в прожарений і зважений тигль, висушують, прожарюють 10-15хв. в муфелі при 700°C, охолоджують в ексікаторі і зважують у вигляді РРО<sub>4</sub>.

Вміст суми полуторних оксидів розраховується за формулою [83]:

$$\tilde{O} = \frac{m_1 \cdot K \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot V}, \quad (45)$$

де  $m_1$  – маса прожареного осаду РРО<sub>4</sub>, г;

$K$  – коефіцієнт перерахунку РРО<sub>4</sub> на R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

$m$  – маса наважки, г;

$V$  – об'єм, взятий для аналізу, см<sup>3</sup>.

Кількість аміачного азоту контролюється аналізом продуктів нейтралізації екстракційної ортофосфатної кислоти на вміст зв'язаного азоту методом відгонки за Кьельдаля.

Апаратура, реактиви та розчини: 20%-вий розчин хлоридної кислоти; 0,1%-вий розчин метилового червоного; 40%-вий і 0,1Н розчин натрій гідроксиду; 0,1Н розчин сульфатної кислоти; реактив Несслер.

1 г наважки аналізованої речовини переносять в мірну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup>, додають 10 см хлоридної кислоти, 20 см<sup>3</sup> дистильованої води та кип'ятять 5 хв. Після охолодження доводять вміст колби водою до мітки і ретельно перемішують. В колбу для відгонки місткістю 500 см<sup>3</sup> переносять

						Арк.
					ДР.11.01.ПЗ	63
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

50 см<sup>3</sup> аналізованого розчину, доливають 150 см<sup>3</sup> води і 40 см<sup>3</sup> 40%-вого розчину натрій гідроксиду. Одночасно для поглинання аміаку в приймач наливають 25 см<sup>3</sup> 0,1Н розчину сульфатної кислоти, далі проводять відгонку протягом 1 години. До розчину в приймачі додають 4-5 краплі індикатора та титрують надлишок сульфатної кислоти 0,1Н розчином натрій гідроксиду до переходу фіолетового забарвлення в зелене.

Паралельно проводиться холостий дослід в умовах аналізу.

Вміст азоту в відсотках в перерахунку на амоніак розраховується за формулою:

$$\tilde{O} = \frac{(a - b) \cdot 0,0017 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 50}, \quad (46)$$

де  $a$  – об'єм 0,1Н розчину натрій гідроксиду, витраченого на титрування холостої проби, см<sup>3</sup>;

$b$  – об'єм 0,1Н розчину натрій гідроксиду, витраченого на титрування аналізованого розчину, см<sup>3</sup>;

0,0017 – титр 0,1Н розчину сульфатної кислоти за амоніаком, г/см<sup>3</sup>;

$m$  – маса наважки, г.

#### 4.4 Результати експерименту та їх обговорення

##### 4.4.1 Вплив умов і способу амонізації екстракційної ортофосфатної кислоти на осадження домішок

###### 4.4.1.1 рН амонізації

Для визначення впливу величини рН амонізації на розподіл домішок між продуктами амонізації та їх кількісний вихід проведені лабораторні дослідження, при яких ортофосфатну кислоту нейтралізували в періодичних умовах газоподібним амоніаком до різних значень рН, обумовлених молярним

						Арк.
					ДР.11.01.ПЗ	64
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

співвідношенням  $\alpha = \text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  в амонізованих розчинах без введення знефторювальних реагентів.

Вихідну ортофосфатну кислоту амонізували до різних значень рН з постійною швидкістю подачі амоніаку, що дорівнює 0,5 кг  $\text{NH}_3$  на 1 кг  $\text{P}_2\text{O}_5$  на годину, та швидкості перемішування пульпи 60 об/хв. при температурі пульпи (102-104С°). Осад відділяли від розчину та визначали хімічний склад продуктів амонізації та їх кількісний вихід (табл. 4.2, 4.3).

Таблиця 4.2 – Вплив рН амонізації на склад і вихід продуктів амонізації екстракційної ортофосфатної кислоти без введення знефторювального агенту,  $\text{Ca}/2\text{F} = 0,31$  (зразок № 1)

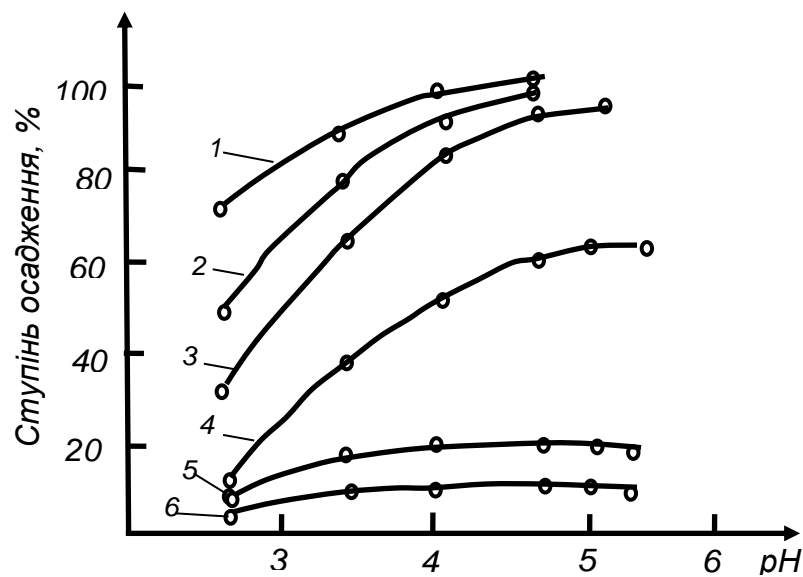
рН пульпи	2,8		3,4		4,1		4,6		5,1		5,6	
Вихід твердої фази, г/100 г кислоти	6,87		11,45		11,48		12,54		11,58		12,22	
Вміст, %мас.												
Компоненти	Тв. ф.	Рід. ф.	Тв. ф.	Рід. ф.	Тв. ф.	Рід. ф.	Тв. ф.	Рід. ф.	Тв. ф.	Рід. ф.	Тв. ф.	Рід. ф.
F	2,72	1,49	4,62	1,2	6,83	0,89	7,24	0,79	7,95	0,75	7,47	0,74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,4	0,24	1,57	0,15	2,35	0,046	2,31	0,025	2,56	0,017	2,40	0,019
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,75	0,13	1,60	0,067	1,91	0,023	1,83	0,012	2,07	слід	1,96	слід
CaO	7,13	0,21	5,24	0,09	5,75	0,02	5,34	слід	5,87	слід	5,56	слід
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	32,6	20,7	33,1	20,2	35,8	19,8	34,6	21,1	36,0	20,8	33,3	20,4
SO <sub>3</sub>	1,3	1,1	0,96	1,0	1,22	1,1	0,95	0,97	1,21	0,94	0,9	1,1

З підвищенням рН амонізованих розчинів екстракційної ортофосфатної кислоти відбувається виділення домішок кислоти за рахунок утворення пересичених розчинів сполуками алюмінію та заліза, а також зниження розчинності утворених фторфосфатних комплексів. Початком помітного виділення залізо та алюміній фосфатів є молярне співвідношення  $\alpha = \text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 \approx 0,4$ , при цьому фтор, в основному, залишається в розчині. При подальшому збільшенні  $\alpha$ , що відповідає рН = 2,5-2,8, виділення домішок кислоти різко збільшується, і, як показують експерименти, ступінь осадження для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не перевищує 35%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 50%, CaO – до 80%, а фтор не більше 20% (рис. 4.2). Основна маса домішок осаджується при рН = 4-4,5, при цьому

максимально досягнутий ступінь знефторення не перевищує 65%, а концентрація фтору в розчинах достатньо висока і вони не можуть бути використані для одержання кормових фосфатів.

Таблиця 4.3 – Вплив рН амонізації на склад і вихід продуктів амонізації екстракційної ортофосфатної кислоти без введення знефторювального агенту,  $Ca/2F = 0,23$  (зразок № 2)

рН пульпи	2,9	3,15	3,4	3,6	4,3	4,8	5,5							
Вихід твердої фази, г/100 г кислоти	23,7	25,2	22,9	26,1	25,4	25,8	28,3							
Вміст, %мас.														
Компоненти	Тв.ф.	Рід.ф.	Тв.ф.	Рід.ф.	Тв.ф.	Рід.ф.	Тв.ф.	Рід.ф.	Тв.ф.	Рід.ф.	Тв.ф.	Рід.ф.	Тв.ф.	Рід.ф.
F	2,45	0,50	2,38	0,46	2,88	0,35	2,62	0,37	3,11	0,20	3,18	0,16	3,0	0,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,25	0,70	1,98	0,40	2,60	0,27	2,49	0,22	3,01	0,14	3,24	0,06	3,12	слід
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,65	0,81	3,30	0,56	4,2	0,37	4,09	0,26	4,88	0,15	4,96	0,03	4,68	слід
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	27,70	20,40	32,10	20,70	33,44	18,92	30,21	20,23	31,10	19,52	33,26	21,52	30,43	22,11

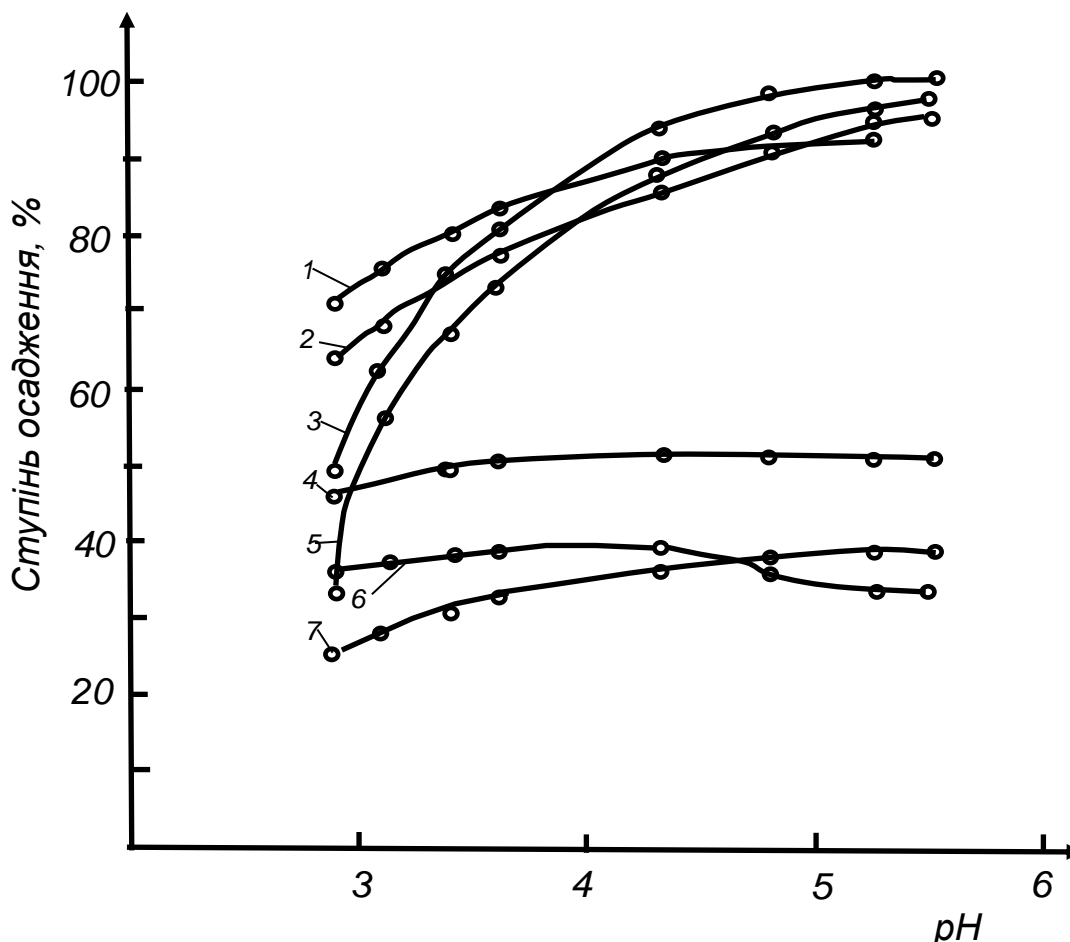


1 – CaO; 2 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – F; 5 – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 6 – SO<sub>3</sub>

Рисунок 4.2 – Вплив рН амонізованого розчину екстракційної ортофосфатної кислоти (зразок № 1) на ступінь осадження домішок кислоти ( $Ca/2F = 0,31$ )



Склад продуктів амонізації ортофосфатної кислоти (зразок № 2) вказує на суттєву різницю в поведінці фтору в присутності іонів натрію та калію. При вказаних значеннях рН і концентрації  $\text{Na}_2\text{O}$  – 1,4%мас та  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,8%мас. ступінь осадження фтору (рис. 4.3, крива 2) з амонізованих розчинів складає 75-80%. З ростом концентрації лужних металів у вихідній кислоті в 1,5 рази, вказана величина не змінюється (рис. 4.3, крива 1), але при цьому збільшується вихід твердої фази, що приводить до значного переходу  $\text{P}_2\text{O}_5$  в осад.



1 – F\*; 2 – F; 3 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – (K, Na)<sub>2</sub>O; 5 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6 – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 7 – SO<sub>3</sub>

Рисунок 4.3 – Вплив рН амонізованого розчину екстракційної ортофосфатної кислоти (зразок № 2) на ступінь осадження домішок кислоти

Ступінь знефторення екстракційної ортофосфатної кислоти залежить від показника режиму розкладання фосфатної сировини, а саме витрати

сульфатної кислоти. Цей показник прийнято виражати «+» режимом, якщо розкладання відбувається при надлишку сульфатної кислоти від стехіометрично розрахованої норми  $H_2SO_4$  та «-» режимом – з нестачею сульфатної кислоти. Порівняння складу екстракційних ортофосфатних кислот, отриманих за «+» та «-» режимами, вказує на зміну концентрації кальцію в кислоті. При зниженні витрати сульфатної кислоти вміст кальцію в ортофосфатній кислоті збільшується і, відповідно, змінюється співвідношення  $Ca/2F$  в розчині. Збільшення мольного співвідношення  $Ca/2F$  в кислоті, що нейтралізується, підвищує ступінь знефторення і при досягненні в окремих випадках співвідношення  $Ca/2F = 0,5$  ступінь осадження фтору при  $pH = 4,5-4,6$  перевищує 90%, а вміст фтору в розчинах знижується до 0,23% і менше.

Отже, для підвищення ступеня осадження фтору при амонізації екстракційної ортофосфатної кислоти необхідно створити умови для утворення менш розчинної, ніж натрій кремнефторид, сполуки типу  $CaNH_4F_2H_2PO_4$ , молярне співвідношення в якому, як і в кальцій фториді, дорівнює 1.

Для досягнення необхідного співвідношення  $Ca/2F$  в наступних експериментах, в дослідні зразки екстракційної ортофосфатної кислоти вводили кальцій оксид. Кількісний вихід і склад продуктів, отриманих при обробці амоніаком приготовлених зразків екстракційної ортофосфатної кислоти з мольним співвідношенням  $Ca/2F = 1$ , наведені в табл. 4.4, 4.5, а розраховані на підставі експериментальних даних ступені осадження компонентів кислоти представлені на рис. 4.4, 4.5.

Результати експериментів свідчать, що регулюванням співвідношення  $Ca$  до  $F$  в розчинах екстракційної ортофосфатної кислоти, що поступають на подальшу переробку, можна змінювати розчинність домішок, а, відповідно, і склад утворених сполук. Підвищення концентрації кальцію в кислоті не тільки зменшує залишковий вміст фтору в освітлених нейтралізованих розчинах, але суттєво впливає і на розподілення іонів заліза та алюмінію в продуктах

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

ДР.11.01.ПЗ

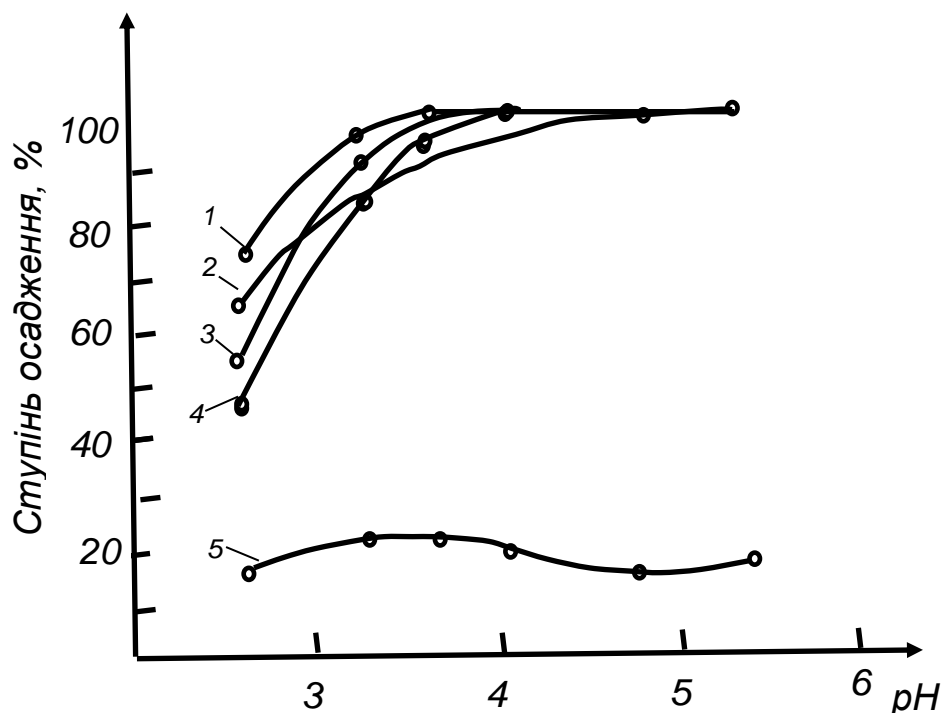
амонізації. Введення кальцію в кислоту не змінює початкове значення рН помітного виділення домішок алюмінію та заліза, що відповідає молярному співвідношенню  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,4$ . Однак, присутність кальцію пов'язана з подальшим підвищенням співвідношення  $\text{NH}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$ . Так, при досягненні  $\text{pH} = 3-3,2$  концентрація  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в освітленому розчині знижується до 0,06-0,02%мас., що приводить до більш повної очистки амонізованих розчинів при меншій витраті амоніаку.

Таблиця 4.4 – Склад і вихід продуктів амонізації екстракційної ортофосфатної кислоти при введенні кальцій оксиду в кислоту при мольному співвідношенні  $\text{Ca}/2\text{F} = 1$  (зразок № 1)

рН пульпи	2,6		3,2		3,6		4,1		4,9		5,4	
Вихід твердої фази, г/100 г кислоти	8,2		14,10		13,92		14,86		15,08		14,6	
Вміст, %мас.												
Компоненти	Тв. ф.	Рід. ф.	Тв. ф.	Рід. ф.	Тв. ф.	Рід. ф.	Тв. ф.	Рід. ф.	Тв. ф.	Рід. ф.	Тв. ф.	Рід. ф.
F	11,0	0,7	9,5	0,2	10,4	0,13	10,1	0,049	9,7	0,013	10,58	0,012
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,7	0,2	1,8	0,06	2,0	0,01	2,1	слід	2,0	слід	2,12	слід
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,5	0,1	1,5	0,02	1,7	0,01	1,6	слід	1,6	слід	1,64	слід
CaO	18,3	0,8	26,0	0,11	26,4	0,04	26,8	слід	27,4	слід	27,12	слід
$\text{P}_2\text{O}_5$	35,7	22,2	28,2	21,76	31,96	21,07	30,27	20,88	29,2	21,51	31,5	21,01

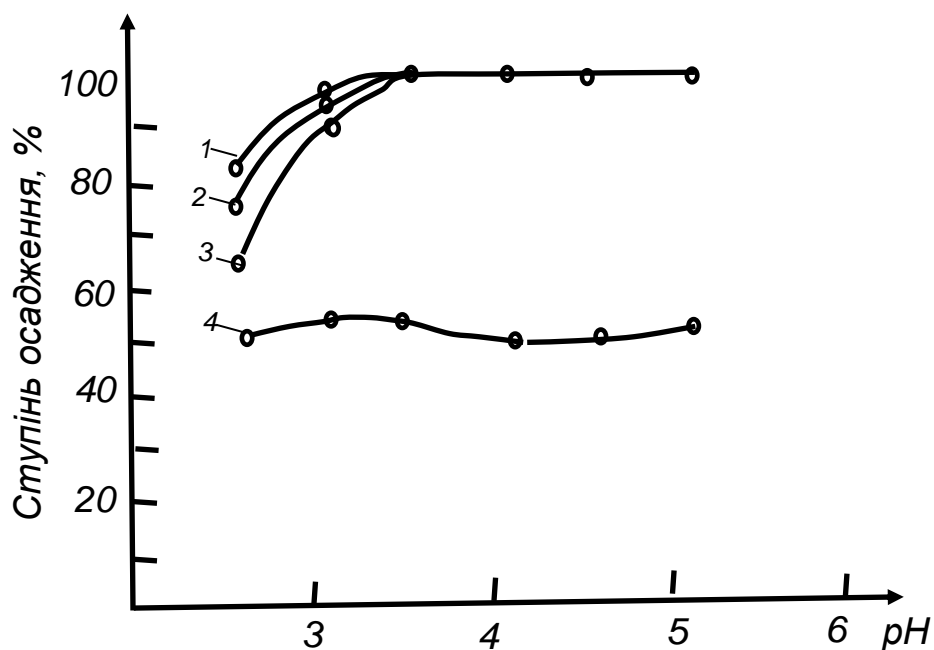
Таблиця 4.5 – Склад і вихід продуктів амонізації екстракційної ортофосфатної кислоти при введенні кальцій оксиду в кислоту при мольному співвідношенні  $\text{Ca}/2\text{F} = 1$  (зразок № 2)

рН пульпи	2,76		3,2		3,65		4,2		4,75		5,25	
Вихід твердої фази, г/100 г кислоти	21,6		24,7		26,2		25,8		25,2		24,5	
Вміст, %мас.												
Компоненти	Тв.ф.	Рід.ф.	Тв.ф.	Рід.ф.	Тв.ф.	Рід.ф.	Тв.ф.	Рід.ф.	Тв.ф.	Рід.ф.	Тв.ф.	Рід.ф.
F	3,04	0,41	3,5	0,07	3,4	0,09	3,5	0,10	3,6	0,06	3,6	0,04
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,6	0,53	3,4	0,12	3,4	невиявлено	3,5	невиявлено	3,8	невиявлено	3,6	невиявлено
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,8	0,55	5,0	0,10	4,9	невиявлено	5,1	невиявлено	5,2	невиявлено	5,3	невиявлено
$\text{P}_2\text{O}_5$	29,7	20,4	32,1	20,7	33,4	18,9	30,2	19,5	31,1	21,5	33,2	22,1



1 – CaO; 2 – F; 3 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5 – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Рисунок 4.4 – Залежність ступеня осадження домішок екстракційної ортофосфатної кислоти (зразок № 1) від рН при амонізації з введенням CaO до молярного співвідношення Ca/2F = 1



1 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 – F; 3 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Рисунок 4.5 – Залежність ступеня осадження домішок екстракційної ортофосфатної кислоти (зразок № 2) від рН при амонізації з введенням CaO до молярного співвідношення Ca/2F = 1

Тому застосування в якості осаджувача фтору сполук кальцію є перспективним напрямком при розробці технології не тільки кормових фосфатів, але й чистих технічних солей на основі екстракційної ортофосфатної кислоти. І одним з важливих етапів при розробці технологічних основ знефторення кислоти, необхідно вважати правильно обґрунтований вибір знефторювального кальційвмісного реагенту та його витрату. Для вирішення цього питання поставлена серія експериментів на екстракційній ортофосфатній кислоті зразок № 1 із застосуванням найбільш доступних кальцієвих сполук.

#### 4.4.1.2 Вибір складу і витрати знефторювального реагенту

Як показали експерименти, фтор та інші домішки екстракційної ортофосфатної кислоти при нейтралізації першого водневого іону в присутності кальцію практично повністю переходять в нерозчинний стан. Можливість глибокого знефторення екстракційної ортофосфатної кислоти в процесі її амонізації в присутності різних кальцієвих сполук підтверджується експериментальними дослідженнями (табл. 4.6). Умови нейтралізації: швидкість подачі амоніаку – 0,5 година<sup>-1</sup>, температура – 95-100°C; співвідношення  $Ca/2F = 1$ ; кількість знефторювального реагенту – стехіометричну. Вивчена ефективність не тільки чистих солей кальцію, таких як: кальцій оксид, кальцій хлорид, кальцій сульфат, кальцій карбонат, але й фторапатіту та фосфогіпсу.

Отримані результати показали, що в інтервалі рН від 3,8 до 6 остаточний вміст фтору в амонізованих розчинах знаходиться на одному рівні незалежно від використаного осаджувача. Тому для остаточного вибору знефторювального реагенту необхідне складання техніко-економічного обґрунтування з урахуванням умов конкретного підприємства з урахуванням схеми виробництва амоній фосфату.

						Арк.
						71
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.11.01.ПЗ

Таблиця 4.6 – Зміна складу амонізованого розчину та ступеня знефторення при амонізації екстракційної ортофосфатної кислоти

рН	Вміст в розчині, % мас.		Ступінь знефторення, %
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	
1	2	3	4
Знефторювальний реагент – кальцій оксид			
3,0	21,6	0,385	75,4
3,4	19,2	0,171	89,3
4,8	19,8	0,018	98,9
5,4	20,8	0,04	97,5
5,5	19,4	0,073	93,1
5,7	20,7	0,042	97,4
5,9	21,0	0,06	96,2
6,0	20,8	0,011	93,3
8,6	18,8	0,185	88,4
Знефторювальний реагент – кальцій карбонат			
3,8	19,9	0,072	93,5
4,05	20,2	0,018	98,9
4,7	19,4	0,016	99,0
5,3	20,4	0,013	99,1
5,6	20,4	0,022	98,6
6,1	20,2	0,017	98,9
6,8	20,4	0,023	98,6
7,9	19,9	0,044	97,4
Знефторювальний реагент – кальцій хлорид			
3,3	19,6	0,29	81,9
4,2	19,7	0,026	98,3
5,0	19,0	0,018	98,9
5,2	19,3	0,028	98,3
5,6	19,7	0,027	98,3
5,8	19,9	0,042	97,4
6,4	19,3	0,028	98,3
6,9	19,9	0,047	97,0
Знефторювальний реагент – кальцій сульфат			
3,3	19,5	0,010	99,4
3,9	19,6	0,007	99,8
4,4	19,06	0,008	99,8
5,1	19,2	0,005	99,9
5,8	20,4	0,023	98,6
6,8	19,6	0,041	97,4

Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

ДР.11.01.ПЗ

Арк.

72

Продовження табл. 4.6

1	2	3	4
Знефторювальний реагент – фосфогіпс			
3,2	19,2	0,101	92,2
4,0	19,1	0,028	98,3
4,1	20,8	0,025	98,4
4,9	20,4	0,021	98,6
5,4	19,8	0,040	97,4
5,8	20,1	0,043	97,3
6,2	19,3	0,048	97,1
6,8	19,0	0,056	96,9
Знефторювальний реагент – фторапатит			
3,4	20,9	0,108	92,2
3,9	20,7	0,04	97,4
4,4	21,3	0,02	98,7
4,9	20,8	0,018	98,9
5,3	20,1	0,014	99,1
5,8	19,9	0,022	98,6
6,4	20,0	0,041	97,4
6,9	20,2	0,044	97,4

Наприклад, при використанні кальцій сульфату або фосфогіпсу досягнуті високі ступеня знефторення розчинів у більш широкому інтервалі рН, проте застосування фосфогіпсу є перспективним в разі виробництва моноамонійфосфату та діамонійфосфату за сольовою схемою, оскільки в цьому випадку не відбувається забруднення продукту сульфат-іоном. Застосування фосфатної сировини в якості знефторювального реагенту при великотоннажному виробництві амоній фосфату є більш економічним і доцільним з екологічної позиції, оскільки використовуються вільна хімічна енергія ортофосфатної кислоти та тепло амонізації на розкладання природного фосфату і в розчин, за рахунок цього, додатково витягується  $P_2O_5$ .

Дуже важливим показником стадії очистки екстракційної ортофосфатної кислоти осаджувальним методом є коефіцієнт використання  $P_2O_5$ , виражений через співвідношення кількості  $P_2O_5$ , що міститься в освітленому очищеному розчині, до загальної кількості  $P_2O_5$ , що надходить з екстракційною

						Арк.
						73
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.11.01.ПЗ

ортофосфатної кислотою та знефторювальною добавкою на стадію очистки. Даний показник суттєво залежить не тільки від концентрації домішок-катіонів в екстракційній ортофосфатній кислоті, але і кількості осаджувача. Тому вибір оптимальної кількості знефторювального реагенту, обумовленого необхідним молярним співвідношенням  $\text{Ca}/2\text{F}$  в кислоті, є важливим етапом в розробці технологічного режиму суміщеного процесу знефторення та амонізації екстракційної ортофосфатної кислоти. З цією метою проведена серія дослідів, в яких екстракційна ортофосфатна кислота зразок № 1 амонізувалася при  $95\text{-}100^\circ\text{C}$  зі швидкістю подачі амоніаку  $0,5 \text{ година}^{-1}$  до  $\text{pH} = 5 \pm 0,1$ . В якості знефторювальної добавки використовувався фторапатит, тривалість розчинення (перемішування) складала 20 хв.

Витрата фторапатиту визначається за формулою:

$$G_{\text{фд-д}} = \frac{G_{\text{е}}}{33,87} \cdot \left( [\text{F}_{\text{е}}] \cdot \frac{40}{38} - [\text{Na}_{\text{е}}] \right), \quad (47)$$

де  $G_{\text{к}}$  – кількість ортофосфатної кислоти, що надходить на очистку;  
 $[\text{F}_{\text{к}}]$ ,  $[\text{Ca}_{\text{к}}]$  – концентрація фтору та кальцію в кислоті, %мас.;  
 33,87 – відсотковий вміст кальцію у фторапатиті з урахуванням кальцію, зв'язаного в фторапатиті в вигляді  $\text{CaF}_2$ .

Коефіцієнт використання  $\text{P}_2\text{O}_5$  розраховується за формулою:

$$\eta = \frac{[\text{P}_2\text{O}_5]_{\text{ф}} \cdot G_{\text{ф}} \cdot 100}{[\text{P}_2\text{O}_5]_{\text{к}} \cdot G_{\text{е}} + 39,4 \cdot G_{\text{фд-д}}} \quad (48)$$

де  $[\text{P}_2\text{O}_5]_{\text{ф}}$ , – концентрація  $\text{P}_2\text{O}_5$  в освітленому амонізованому розчині та в  
 $[\text{P}_2\text{O}_5]_{\text{к}}$  вихідній кислоті, % мас.;  
 $G_{\text{ф}}$  – вихід освітленого розчину, г;  
 $G_{\text{к}}$ ,  $G_{\text{фд-д}}$  – витрата кислоти та фторапатиту, що надходить на очистку, г.

						Арк.
						74
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		



Результати експерименту (табл. 4.9) показали, що зміна молярного співвідношення Ca/2F в амонізованій кислоті значно впливає на ступінь очищення кислоти від фтору. При досягненні співвідношення Ca/2F = 0,75 концентрація фтору в освітленому розчині знизилася до 0,019%мас., відповідно, ступінь знефторення склав 98,8%. Подальше збільшення витрати осаджувача несуттєво підвищило ступінь осадження фтору, але призвело до різкого зниження коефіцієнту використання ( $\eta$ ), до сильного загустіння та викликало складнощі в розділенні продуктів амонізації. Значно збільшився вихід твердої фази.

Таблиця 4.7 – Вплив витрати фторапатиту на склад, ступінь знефторення розчину та коефіцієнт використання

Молярне співвідношення Ca/2F	Вміст в освітленому розчині, % мас.		Коефіцієнт використання $\eta$ , %	Ступінь знефторення, %
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F		
0,2	20,8	0,81	82,4	56,2
0,31	20,8	0,75	81,3	59,7
0,4	20,9	0,62	81,6	60,1
0,5	21,3	0,44	81,7	71,6
0,6	21,9	0,21	80,4	86,4
0,75	22,6	0,019	80,9	98,8
0,9	22,3	0,008	80,7	99,5
1,0	22,9	0,013	79,4	99,2
1,25	22,7	0,011	76,9	99,3
1,5	22,2	0,016	77,5	99,0
1,75	20,9	0,012	71,2	99,2
2,0	20,3	0,014	68,6	99,1
2,5	20,7	0,022	70,2	98,6
3,0	20,1	0,016	63,2	99,0

Важливими показниками технологічного режиму суміщеного процесу очищення та амонізації є температура амонізованої пульпи, порядок і швидкість змішування реагентів.

#### 4.4.1.3 Оптимальна температура амонізації

Для визначення оптимального температурного режиму та вивчення впливу температури амонізованої суспензії на ступінь знефторення проведена серія дослідів з екстракційною ортофосфатної кислотою зразок № 1. Кислоту нейтралізували в періодичних умовах зі швидкістю подачі амоніаку  $0,5 \text{ година}^{-1}$  до  $\text{pH} = 5 \pm 0,1$  з введенням  $\text{CaO}$  для підтримування молярного співвідношення  $\text{Ca}/2\text{F} = 1$ . Відведення тепла з реактора здійснюється подачею охолоджувальної води в змійовик, що поміщається в реактор.

Таблиця 4.8 – Вплив температури пульпи на ступінь знефторення освітленого розчину

Температура пульпи, °С	Вміст в освітленому розчині, % мас.		Ступінь знефторення, %	Втрати $\text{NH}_3$ , % від загальної витрати
	$\text{P}_2\text{O}_5$	F		
60	19,7	0,029	98,3	–
70	20,1	0,012	99,2	0,1
80	21,4	0,011	99,3	0,4
90	21,6	0,008	99,8	2,5
100	21,5	0,013	99,1	3,4
кипіння (102-103)	22,2	0,027	98,3	4,6

З отриманих даних (табл. 4.8) видно, що в досліджуваному інтервалі температур ступінь знефторення практично не залежить від температурного режиму процесу. З підвищенням температури відмічено незначне підвищення остаточного вмісту фтору в розчині, що пояснюється, концентруванням розчину. З одного боку упарювання амонізованого розчину, за рахунок використання екзотермічної реакції амонізації кислоти, підвищує техніко-економічні показники процесу. Однак, з підвищенням  $\text{pH}$  розчину збільшення температури реакційної маси приводить до значних втрат амоніаку через термічну нестійкість утвореного амоній фосфату. Причому, при температурі вище  $80^\circ\text{C}$  і при  $\text{pH}$  близьких до 5, втрати амоніаку дуже зростають і складають 2-3% від загальної кількості, що вказує на необхідність проведення

амонізації, при суміщенні з процесом очищення, при температурах, які не перевищують 85-90°C. Враховуючи позитивні та негативні сторони здійснення досліджуваного процесу при високих температурах, необхідно проводити амонізацію та очищення в декількох каскадно розташованих апаратах. На першому етапі амонізацію ортофосфатної кислоти доцільно проводити при кипінні розчину до рН = 3-3,5, при цьому практично не спостерігається виділення амоніаку. Доамонізацію пульпи до оптимального значення рН рекомендується здійснювати на другому етапі в апаратах, обладнаних тепловідводом для підтримування температури реакційної суміші в межах 85-90°C.

#### 4.4.1.4 Швидкість амонізації та спосіб змішування реагентів

Швидкість амонізації екстракційної ортофосфатної кислоти виражали витратою амоніаку в одиницю часу на одиницю маси  $P_2O_5$ . Швидкість подачі газоподібного амоніаку змінювали від 0,3 до 2 година<sup>-1</sup>. Встановлено, що при послідовному способі амонізації швидкість процесу в указаних межах не впливала на склад освітленого розчину. В лабораторних умовах при обмеженому об'ємі реактора (до 3 л) підвищення швидкості амонізації приводило до значних втрат амоніаку. Вибір швидкості подачі амоніаку в попередніх дослідях, що дорівнює 0,5 година<sup>-1</sup>, обумовлений тим, що при такій швидкості амонізації отримано суспензії, що добре фільтрувалися.

Під способом змішування реагентів розуміють умови введення знефторювального реагенту. Досліджувався вплив часу та повноти розчинення кальцій оксиду та фторпатиту на залишкову концентрацію фтору в освітленому розчині, а також залежність повноти очищення нейтралізованих розчинів від значення рН, при котрому вноситься осаджувач.

Експерименти показали (табл. 4.9), що тривалість перемішування пульпи, що утворюється при введенні знефторювального реагенту та його

						Арк.
					ДР.11.01.ПЗ	77
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

розчинність до початку амонізації не впливають на глибину очищення нейтралізованих розчинів.

Таблиця 4.9 – Вплив часу та температури розчинення осаджувача на ступінь знефторення нейтралізованого до рН = 4,6 розчину (швидкість подачі амоніаку 0,5 година<sup>-1</sup>)

Температура розчину, °С	Час перемішування, хв.	Вміст СаО в кислоті перед амонізацією, %мас.	Залишковий вміст фтору в освітленому розчині, %мас.	Ступінь знефторення, %
Осаджувач – кальцій оксид				
90	–	0,68	0,016	99
	10	0,51	0,012	99,2
	20	1,96	0,017	98,9
	30	2,18	0,09	99,7
	45	2,31	0,014	99,1
	60	2,30	0,012	99,2
Температура кипіння	–	0,68	0,018	98,9
	10	1,72	0,020	98,7
	20	2,10	0,017	98,8
	30	2,2	0,014	99,1
	45	2,3	0,012	99,2
	60	2,3	0,015	99,0
	90	2,3	0,016	99,0
	120	2,3	0,021	98,6
Осаджувач – фторапатит				
90	–	0,68	0,021	98,6
	10	0,73	0,017	98,8
	20	0,78	0,022	98,6
	30	0,82	0,012	99,2
	45	0,86	0,015	99,0
	60	0,89	0,013	99,1
	90	0,97	0,018	98,9
	120	1,08	0,014	99,1
Температура кипіння	–	0,68	0,014	99,1
	10	0,74	0,010	99,4
	20	0,77	0,016	99,0
	30	0,85	0,019	98,8
	45	0,89	0,012	99,2
	60	0,93	0,015	99,0
	90	1,4	0,022	98,6
	120	1,62	0,019	98,8

Отже, швидкість розчинення кальцієвої добавки збільшується в присутності іонів амонію. Тому час перемішування розчину екстракційної ортофосфатної кислоти зі знефторювальним реагентом при такому співвідношенні Т:Р в пульпі не лімітується часом розчинення, тобто переходом  $\text{Ca}^{2+}$  в розчин, а визначальним фактором при виборі тривалості перемішування необхідно вважати час, протягом якого відбувається рівномірне розподілення осаджувача по об'єму реактора.

					ДР.11.01.ПЗ	Арк.
						79
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

## 5 ПРИКЛАДНА ЧАСТИНА

### 5.1 Рекомендації з промислової реалізації результатів експерименту

Результати проведених досліджень є обґрунтуванням для розробки схеми та технологічного режиму виробництва знефтореного діамонійфосфату. На рис. 5.1 представлена принципова схема виробництва знефтореного діамонійфосфату.

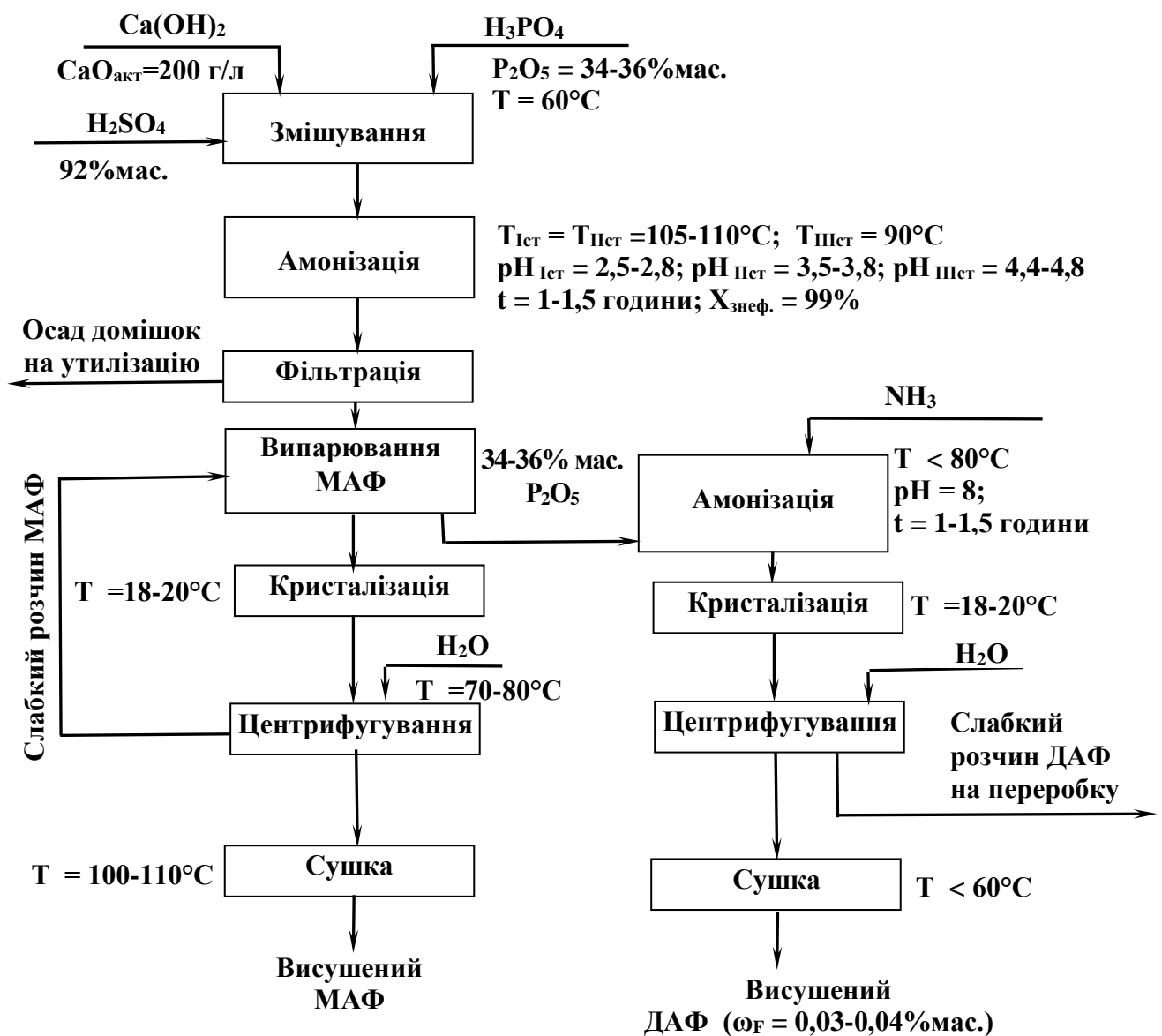


Рисунок 5.1 – Блок-схема виробництва знефтореного діамонійфосфату

ДР.11.01.ПЗ				
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата
Розробив	Труфанова			
Керівник	Золотарьова			
Консультант				
Н.Контроль				
Зав. каф.	Суворін О.В.			
Прикладна частина			Літ.	Аркуш
				80
			Аркушів 128	
СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм				

## 5.2 Опис рекомендованої технологічної схеми процесу

Опис технологічної схеми виробництва знефтореного діамонійфосфату представлений нижче.

Екстракційна ортофосфатна кислота з температурою 60°C подається в витратний бак (поз. 1), звідки безперервно кислота подається напірний бак (поз. 2), який постачається переливною трубою для підтримування постійного рівня з метою створення більш стабільного дозування. З напірного баку кислота самотечією через щілинний дозатор (поз. 3) безперервно поступає на змішування в реактор-змішувач (поз. 6). Вапняне молоко з витратного бункеру (поз. 5) подається в піддон ковшового дозатора (поз. 3), за допомогою якого здійснюється його дозування. В реактор-змішувач також подається конденсат сокової пари, утворений при випарюванні освітлених розчинів моноамонійфосфату, для розбавлення кислоти. При розробці схеми врахований позитивний вплив сульфат-іону як на фільтруючі властивості пульпи, так і на підвищення розчинності моноамонійфосфату. Крім того, регулювання співвідношення  $SO_3 / P_2O_5$  в амонізованому розчині дозволяє змінити пластинчасту форму кристалу діамонійфосфату майже на кубічну, що покращує умови центрифугування та зберігання продукту. З цією метою передбачена лінія подачі сульфатної кислоти.

Пульпа після змішування кислоти з знефторювальним реагентом з реактора-змішувача безперервно через верхній перелив поступає на нейтралізацію газоподібним амоніак. Амоніак зі сховища подається по трубопроводу паралельно в три нейтралізатора. В реакторі I-го ступеня (поз. 7) амонізація протікає до рН 2,5-2,8 при температурі кипіння пульпи (105-110°C) і суспензія поступає на амонізацію до рН 3,5-3,8 в реакторі II-го ступеня (поз.8). Доамонізація пульпи здійснюється в реакторі III-го ступеня (поз. 9), в якому підтримується рН 4,4-4,8. Реактор обладнаний сорочкою охолодження для зниження температури реакційної маси до 90°C. Для

						Арк.
					ДР.11.01.ПЗ	81
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

одержання пульпи, що добре фільтрується, передбачена часткова рециркуляція з реактора (поз. 9) в реактор (поз. 7).

Пульпа після амонізації самотичією надходить у згущувач (поз. 10). Освітлена частина пульпи та згущена частина поступають на додаткову фільтрацію в автоматичні фільтр-преси (поз. 11, 13). Зневоднений осад домішок, що містить переважно сполуки фтору ( $\text{CaF}_2$  та  $\text{CaSiF}_6$ ) і сполуки алюмінію, заліза та гіпс, направляється на утилізацію. Очищений та освітлений слабкий розчин моноамонійфосфату після фільтрації поступає в вакуум-випарну систему (поз. 16), де упарюється до концентрації 34-36%мас.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Упарений розчин моноамонійфосфату розділяється на потоки: один потік направляється на одержання діамонійфосфату, а інший – поступає безпосередньо в кристалізатор (поз. 17), де охолоджується до температури 18-20°C. Утворені кристали моноамонійфосфату відділяються на центрифугі (поз. 18) від маточного розчину та висушуються в барабанній сушарці (поз.19) при температурі 100-110°C гарячим повітрям.

Для одержання діамонійфосфату упарений розчин моноамонійфосфату додатково насичується аміаком в реакторі (поз. 20) до  $\text{pH} = 8$ . З метою запобігання втрати аміаку насичення здійснюють при температурі нижче 80°C. Потім розчин діамонійфосфату направляється на кристалізацію, центрифугування та сушку. Сушка діамонійфосфату відбувається при температурі не вище 60°C для запобігання втрати аміаку та переходу в моноамонійфосфат.

### 5.3 Матеріальний і тепловий розрахунок

Утворення моноамонійфосфату та діамонійфосфату протікає за наступними хімічними реакціями:

						Арк.
					ДР.11.01.ПЗ	82
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		





### 5.3.1 Матеріальний баланс стадії утворення моноамонійфосфату виробництва знефтореного діамонійфосфату

Для виконання матеріального розрахунку за запропонованою технологією приймаємо потужність виробництва 30 тис. т/рік.

Годинна потужність виробництва складає

$$\frac{30000 \cdot 1000}{365 \cdot 24} = 3400 \text{ т/год.}$$

Для утворення 3400 кг/годину діамонійфосфату згідно реакції (50) необхідно:

– амоніаку

$$\frac{17 \cdot 3400}{132} = 438 \text{ т/год.},$$

– мономонійфосфату

$$\frac{115 \cdot 3400}{132} = 2962 \text{ т/год.},$$

де 17, 115, 132 – молекулярна маса  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  та  $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$  відповідно, кг/кмоль.

З урахуванням вмісту  $\text{P}_2\text{O}_5$  (36%мас.) в моноамонійфосфаті, його необхідна кількість складає

$$\frac{2962 \cdot 100}{36} = 8228 \text{ т/год.}$$

									Арк.
									83
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

Згідно до реакції (49) необхідна кількість ортофосфатної кислоти та амоніаку дорівнюватиме

$$\frac{8228 \cdot 98}{115} = 7012 \text{ кг/кмоль},$$

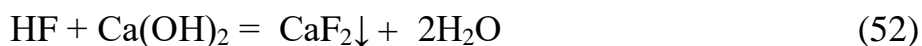
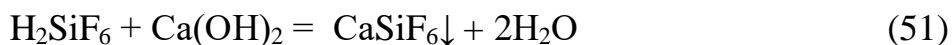
$$\frac{8228 \cdot 17}{115} = 1216 \text{ кг/кмоль},$$

де 98 – молекулярна маса ортофосфатної кислоти, кг/кмоль.

Загальна витрата амоніаку складає

$$438 + 1216 = 1654 \text{ кг/годину.}$$

Екстракційна ортофосфатна кислота містить сполуки фтору в основному в вигляді HF (0,1%мас.) та H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (1,46%мас.). Під дією знефторювального реагенту – вапняного молока – сполуки фтору осаджуються вигляді нерозчинних сполук CaF<sub>2</sub> та CaSiF<sub>6</sub> за наступними хімічними реакціями:



Кількість HF та H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, що міститься в ортофосфатній кислоті, складає

$$\frac{7012 \cdot 0,1}{100} = 7 \text{ кг/кмоль},$$

$$\frac{7012 \cdot 1,46}{100} = 102 \text{ кг/кмоль}.$$

Кількість вапняного молока, що необхідна для осадження розрахованої кількості сполук фтору, дорівнює

$$\frac{102 \cdot 74}{144} = 52 \text{ кг/кмоль},$$

									Арк.
									84
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

$$\frac{7 \cdot 74}{2 \cdot 20} = 6 \text{ т/кМоль},$$

де 144, 20, 74 – молекулярна маса  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{HF}$  та  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  відповідно, кг/кМоль.

В результаті реакції осадження утворюється наступна кількість осадів  $\text{CaSiF}_6$  і  $\text{CaF}_2$

$$\frac{102 \cdot 182}{144} = 129 \text{ т/кМоль},$$

$$\frac{7 \cdot 72}{2 \cdot 20} = 6 \text{ т/кМоль},$$

де 182 і 72 – молекулярна маса  $\text{CaSiF}_6$  та  $\text{CaF}_2$  відповідно, кг/кМоль.

Кількість сульфатної кислоти, що необхідна регулювання співвідношення  $\text{SO}_3 / \text{P}_2\text{O}_5$  в амонізованому розчині, складає

$$0,0095 \cdot 8228 = 77 \text{ кг/годину}.$$

Таблиця 5.1 – Матеріальний баланс стадії утворення моноамонійфосфату виробництва знефтореного діамонійфосфату

Стаття		Витрата	
Прихід	кг/годину	Прихід	кг/годину
$\text{H}_3\text{PO}_4$	7012	Пульпа:	
$\text{NH}_3$	1216	– $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	8228
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	58	– осад домішок ( $\text{CaSiF}_6 + \text{CaF}_2$ )	135
$\text{H}_2\text{SO}_4$	77		
<b>Разом:</b>	<b>8363</b>	<b>Разом:</b>	<b>8363</b>

### 5.3.2 Тепловий баланс стадії утворення моноамонійфосфату виробництва знефтореного діамонійфосфату

#### Прихід

1. З амоніаком

$$1216 \cdot 2,8 \cdot 25 = 85120 \text{ кДж/годину,}$$

де 2,8 – теплоємність аміаку при температурі 25 °С, кДж/(кг · °С);

2. З пульпою із реактора-змішувача

$$(7012 + 58 + 77) \cdot 2,325 \cdot 60 = 997007 \text{ кДж/годину,}$$

де 2,325 – теплоємність пульпи, кДж/(кг · °С);

60 – температура ортофосфатної кислоти, що подається на амонізацію, °С.

3. Від хімічної реакції амонізації ортофосфатної кислоти

$$\frac{1216 \cdot 75362}{17} = 5390600 \text{ кДж/годину,}$$

де 75362 – тепло реакції амонізації ортофосфатної кислоти амоніаком, кДж/кмоль.

Загальний прихід тепла:

$$85120 + 997007 + 5390600 = 6472727 \text{ кДж/годину.}$$

#### Витрата

1. З пульпою

$$8363 \cdot 2,721 \cdot 105 = 2389351 \text{ кДж/годину,}$$

де 2,721 – теплоємність пульпи, кДж/(кг · °С);

105 – температура пульпи, °С.

									Арк.
									86
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

2. Втрати тепла в навколишнє середовище приймаються 3% від приходу, а саме

$$0,03 \cdot 6472727 = 194182 \text{ кДж/годину.}$$

Загальна витрата тепла складає

$$2389351 + 194182 = 2583533 \text{ кДж/годину.}$$

3. Надлишок тепла витрачається на випаровування води

$$6472727 - 2583533 = 3889194 \text{ кДж/годину.}$$

4. Кількість випареної води

$$\frac{3889194}{2253} = 1726 \text{ т/годину,}$$

де 2253 – теплота випаровування води при 105°C, кДж/кг.

Таблиця 5.2 – Тепловий баланс стадії утворення моноамонійфосфату виробництва знефтореного діамонійфосфату

Стаття		Витрата	
Прихід	кДж/годину	Прихід	кДж/годину
З амоніаком	85120	З пульпою	2389351
З пульпою із реактора-змішувача	997007	На випаровування води	3889194
Від хімічної реакції амонізації	5390600	Втрати тепла в навколишнє середовище	194182
<b>Разом:</b>	<b>6472727</b>	<b>Разом:</b>	<b>6472727</b>

#### 5.4 Вибір і розрахунок основного апарату

Реактор-нейтралізатор представляє собою вертикальний ємкісний апарат, що складається з корпусу (поз. 1), плоскої кришки (поз. 2) та плоского днища (поз. 3), мішалки (поз. 4), приводу мішалки (поз. 5). Реактор

						Арк.
						87
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.11.01.ПЗ

встановлений на опори-лапи (поз. 6). Апарат виконаний з нержавіючої сталі 12Х18Н10Т.

В корпусі апарату передбачені штуцери, через які здійснюється подача пульпи та газоподібного амоніаку, відведення амонізованої пульпи, технічне обслуговування та ремонт.

В штуцери встановлюється обладнання для безпечної експлуатації апарату – запобіжний клапан, манометр.

На підставі виконаних матеріальних розрахунків для амонізації пульпи вибирається реактор з наступними характеристиками: діаметр корпусу – 2200 мм, загальна висота апарату – 5480 мм, об'єм – 10 м<sup>3</sup>, тиск в апараті – 0,6 МПа, частота обертання мішалки – 125 об/хв., потужність приводу мішалки – 15 кВт [84].

#### 5.4.1 Механічний розрахунок реактора-нейтралізатора

Апарат працює під надлишковим тиском 0,6 МПа.

Матеріал обичайки – сталь 12Х18Н10Т.

Внутрішній діаметр – 2200 мм.

Виконаємо розрахунок товщини циліндричної обичайки.

Розрахункова товщина обичайки визначається за формулою [85]:

$$S_p = \frac{D \cdot P}{2[\sigma] \cdot \varphi_p - P}, \quad (53)$$

де  $[\sigma] = 178$  – допустиме напруження для сталі 12Х18Н10Т, МПа;

$\varphi_p = 0,9$  – коефіцієнт міцності повздовжніх зварних швів.

$$S_\delta = \frac{2200 \cdot 0,6}{2 \cdot 178 \cdot 0,9 - 0,6} = 4,1 \text{ й.}$$

Виконавча товщина стінки обичайки визначається за виразом [85]:

						Арк.
						88
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.11.01.ПЗ	

$$S \geq S_p + C, \quad (54)$$

де  $C$  – прибавка до розрахункової товщини обичайки, мм.

Прибавка до розрахункової товщини обичайки визначається за формулою [85]:

$$C = C_1 + C_2 + C_3, \quad (55)$$

де  $C_1 = 1$  – прибавка для компенсації корозії і ерозії, мм;

$C_2 = 1$  – прибавка для компенсації мінусового допуску, мм;

$C_3 = 0$  – прибавка технологічна, мм.

$$C = 1 + 1 = 2 \text{ мм.}$$

$$S \geq 4,1 + 2 = 6,1 \text{ мм.}$$

Приймаємо значення стандартної товщини листового прокату 8 мм.

Допустимий тиск в обичайці визначаємо за формулою [85]:

$$[P] = \frac{2[\sigma] \cdot \varphi_p \cdot (S - C)}{D + (S - C)}, \quad (56)$$

$$[P] = \frac{2 \cdot 178 \cdot 0,9 \cdot (8 - 2)}{2200 + (8 - 2)} = 0,87 \text{ МПа.}$$

Умова міцності

$$P = 0,6 \text{ МПа} < [P] = 0,87 \text{ МПа.}$$

виконується.

Перевіряємо умову застосування розрахункових формул [85]:

$$\frac{S - C}{D} < 0,1 \quad (57)$$

$$\frac{S - C}{D} = \frac{8 - 2}{2200} = 0,003 < 0,1.$$

Умова виконується.

Виконаємо розрахунок товщини плоского днища апарату.

									Арк.
									89
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата					

Розрахункова товщина плоского круглого днища визначається за формулою

$$S_{1\delta} = \hat{E} \cdot \hat{E}_0 \cdot D \sqrt{\frac{P}{[\sigma] \cdot \varphi_\delta}}, \quad (58)$$

де  $K = 0,41$  – коефіцієнт, що залежить від конструкції днища;

$K = 1$  – коефіцієнт ослаблення, що залежить від характеру розташування отворів в днищі.

$$S_{1\delta} = 0,41 \cdot 1 \cdot 2200 \sqrt{\frac{0,6}{0,9 \cdot 178}} = 55,2 \text{ мм.}$$

Виконавча товщина плоского днища дорівнює

$$S_1 \geq 55,2 + 2 = 57,2 \text{ мм.}$$

Перевіряємо умову застосування розрахункових формул [85]:

$$\frac{S_1 - C}{D} < 0,11 \quad (59)$$

$$\frac{57,2 - 2}{2200} = 0,03 < 0,11.$$

Умова виконується.

						Арк.
						90
Зм.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.11.01.ПЗ	



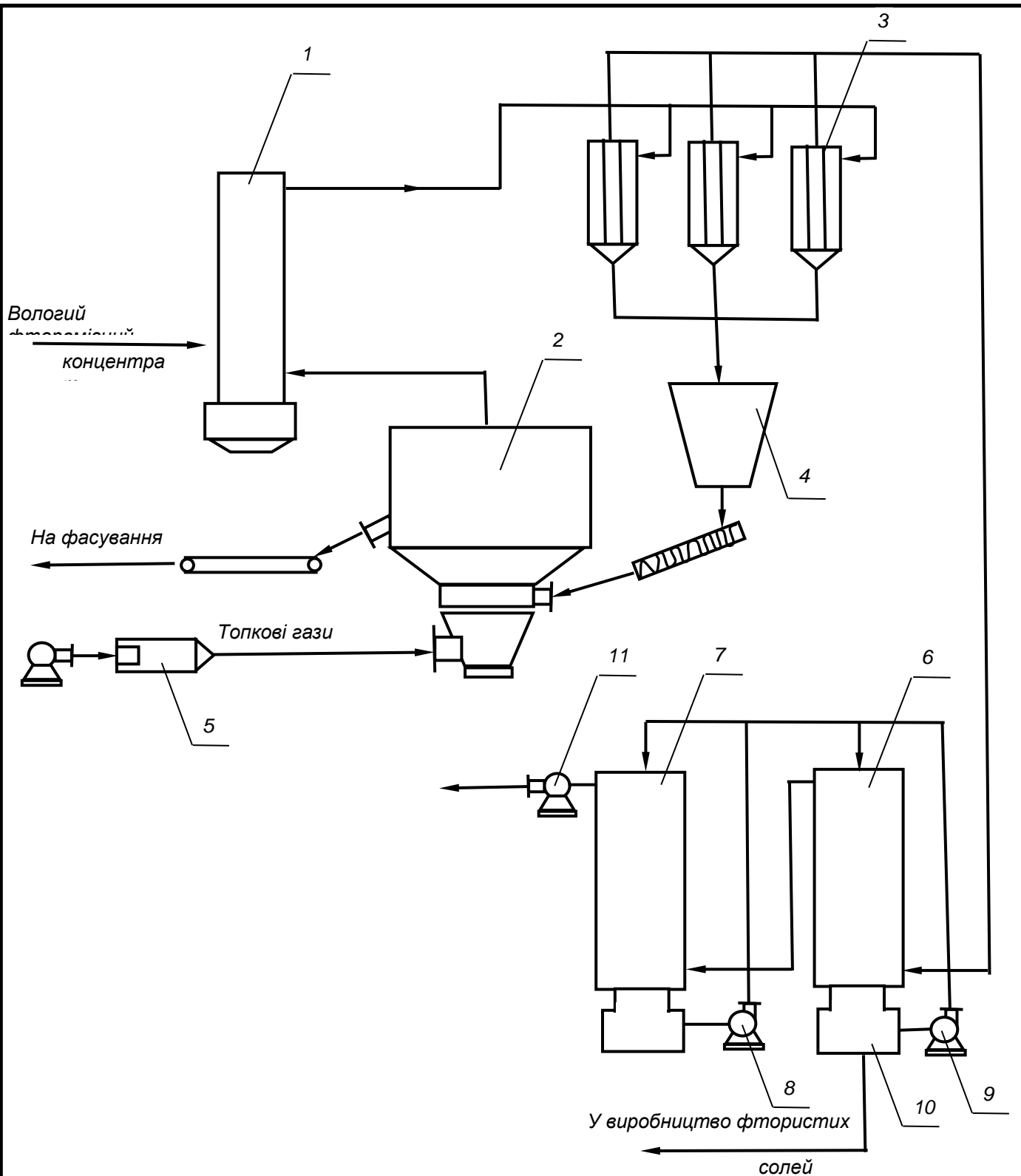
## 6 ЕКОЛОГІЯ ТА ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

За розроблюваною технологією знефторених амоній фосфатів, в основу якої покладений суміщений процес очищення та амонізації екстракційної ортофосфатної кислоти, 75-80%мас. всього фтору, що міститься в кислоті, переходить в осад – фторвмісний концентрат. При виробництві 1 т діамонійфосфату утворюється до 0,2 т невідмитого фторвмісного концентрату, що містить у перерахунку на суху речовину, %мас.:  $P_2O_{5\text{заг.}}$  – 34-38;  $P_2O_{5\text{засв.}}$  – 32-35;  $P_2O_{5\text{водороз.}}$  – 28-31; фтору – 7-15; амоніаку – 8-12; оксид кальцію – 12-18;  $R_2O_3$  – 2-5. Попередні розрахунки свідчать про те, що при потужності виробництва діамонійфосфату 30 тис. т/рік, можна додатково отримати до 1,8-2,0 тис. т фтору, з якого можна отримувати кріоліт та інші фтористі солі. Саме тому розробка способу регенерації фтору з фторвмісного концентрату є актуальною та економічно доцільною, оскільки знизить вартість основного продукту, а також підвищить ступінь комплексного використання цінних компонентів та ліквідує відходи виробництва.

На рис. 6.1 представлена принципова технологічна схема регенерації фтору з фторвмісного концентрату.

Фторвмісний концентрат з вологістю 35-40%мас. зі стадії фільтрації виробництва знефтореного діамонійфосфату подається на сушку в вертикальну сушарку-трубу (поз. 1). Сушка волого осаду відбувається при температурі 150°C в рухомому шарі, котрий створюється газами, що відходять з печі киплячого шару (поз. 2). Сухі дрібні частки осаду в вигляді пилу, піднімаючись в верхню частину сушарки-труби, відносять газовим потоком. Крупні вологі куски знаходяться в рухомому шарі в нижній частині сушарки до повного висушування. Відхідні гази, що містять в своєму складі велику кількість пилу та мають температуру 105°C, перед надходженням на абсорбцію, подаються на стадію пилоочищення, що складається з трьох

					<i>ДР.11.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>		<i>Труфанова</i>			<i>Екологія та охорона навколишнього середовища</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>		<i>Золотарьова</i>					91	128
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-193м</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>						



1 – вертикальна сушарка-труба; 2 – піч киплячого шару; 3 – батарейний циклон; 4 – бункер-накопичувач; 5 – топка; 6,7 – абсорбційні башти; 8,9 – відцентрові насоси; 10 – збірник амоній фториду; 11 – хвостовий вентилятор

Рисунок 6.1 – Принципова технологічна схема регенерації фтору з фторвмісного концентрату

Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата

ДР.1101.ПЗ

Арк.  
92

батареїних циклонів (поз. 3). Пил сухого фторвмісного концентрату, поступає з кожного циклона в бункер, із яких потім зсипається в бункер-накопичувач пилу (поз. 4). З бункера-накопичувача сухий концентрат подається в киплячий шар печі «КШ» (поз. 2), в якому при температурі 450°C відбувається його термічне знефторення. Киплячий шар створюється топковими газами, що подаються в нижню частину печі з топки (поз. 5). Температура топкових газів складає 950°C.

Відхідні фторвмісні гази, що очищені від пилу, поступають на стадію абсорбції. Поглинання амоній фториду, утвореного в результаті термічного розкладання фторвмісного концентрату, здійснюється в двох поглинальних баштах (поз. 6, 7), що зрошуються водою та водним розчином амоній фториду. Циркуляція розчину в системі здійснюється відцентровими насосами (поз. 8,9). Один з насосів (поз. 8) створює зворотну циркуляцію в другій башті (поз. 7) та подає частину розчину амоній фториду на зрошення першої башти (поз. 6). Другий насос створює зворотну циркуляцію тільки в першій башті (поз. 9) з урахуванням постійного відведення частини 10%-вого розчину амоній фториду в виробництво фтористих солей зі збірника амоній фториду (поз. 10).

З метою виключення потрапляння в приміщення токсичних фтористих газів, після другої абсорбційної башти (поз. 7) передбачається хвостовий вентилятор (поз. 11), що створює невелике розрідження в абсорбційній системі.

Після термічного знефторення частина продукту, що вивантажується з печі «КШ», подається на фасування готового продукту та реалізується в якості мінерального добрива. Інша частина продукту з печі виводиться в вигляді зворотного пилу (ре тура) виноситься газовим потоком в трубу-сушарку.

						Арк.
					ДР.1101.ПЗ	93
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

## 7 ОХОРОНА ПРАЦІ

Поняття «охорона праці» визначено статтею 1 Закону України «Про охорону праці». Охорона праці – це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів і засобів, спрямованих на збереження життя, здоров'я і працездатності людини у процесі праці.

Головною метою охорони праці є створення на кожному робочому місці безпечних умов праці, безпечної експлуатації обладнання, зменшення або повна нейтралізація дії шкідливих і небезпечних виробничих факторів на організм людини і, як наслідок, зниження виробничого травматизму та професійних захворювань.

Основним законом, що гарантує право громадян на безпечні та нешкідливі умови праці, є Конституція України. У Конституції проголошено, що громадяни України мають право на працю, яку вони вільно обирають, або на яку погоджуються. Реалізація цих прав здійснюється через виконання вимог, викладених у законодавчих актах щодо охорони праці, а саме: Кодексі законів про працю; Законі «Про загальнообов'язкове державне соціальне страхування від нещасного випадку на виробництві та професійного захворювання, які спричинили втрату працездатності»; Законі «Про охорону праці»; Законі «Про пожежну безпеку»; Законі «Про охорону здоров'я»; Законі «Про охорону навколишнього природного середовища»; Законі «Про колективні договори і угоди»; Законі «Про використання ядерної енергії та радіаційну безпеку»; Законі «Про поведження з рад [86].

					<i>ДР.11.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>		<i>Труфанова</i>			<i>Охорона праці</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>		<i>Золотарьова</i>					94	128
<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>						

## 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 у процесі виробництва знефтореного діамонійфосфату, представлені в табл. 7.1, 7.3 [87].

В табл. 7.2 наведені характеристики пожежонебезпечності використовуваних та одержуваних речовин [88].

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					
Фосфатна кислота	Ортофосфорна кислота	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	Рідина	42,35	158
Амоніак	Аміак	NH <sub>3</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	Газ	-77,73	-33,34
Кальцій гідроксид	Гідроксид кальцію	Ca(OH) <sub>2</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O}-\text{Ca} \\   \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$	Рідина	-	-
Сульфатна кислота	Сірчана кислота	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}-\text{O}-\text{S}-\text{O}-\text{H} \\    \\ \text{O} \end{array}$	Рідина	10,38	337
Амоній дигідрогентетраоксофосфат	Моноамонійфосфат	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{HO}-\text{P}-\text{O}^- \text{NH}_4^+ \\   \\ \text{HO} \end{array}$	Тверда речовина	190	-
Амоній гідрогентетраоксофосфат	Діамонійфосфат	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	$\left[ \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{O}^--\text{P}-\text{O}^- \\   \\ \text{OH} \end{array} \right] \left[ \text{NH}_4^+ \right]_2$	Тверда речовина	155	-

Таблиця 7.2 – Показники вибухо- і пожеженобезпечності

Речовина	Температура спалаху °С	Температура самозапалення °С	Межі розповсюдження полум'я концентраційні				Межі спалахування температурні, °С	
			г/м <sup>3</sup>		% об.		нижня	верхня
			нижня	верхня	нижня	верхня		
Амоніак	–	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 <sup>3</sup>			у воді, мг/л	
			робочої зони	населеного пункту			
1	2	3	4	5	6	7	8
Фосфатна кислота	2	При ковтанні: небезпека перфорації стравоходу та шлунка (сильний роз'їдаючий вплив). При попаданні в очі: біль, почервоніння, сильні глибокі опіки. При вдиханні: кашель, біль, задуха. При попаданні на шкіру: викликає сильні опіки	1	–	–	–	Захисні окуляри з бічним захистом. Гумові рукавички, кислото-стійкий захисний одяг. Респіратор «Пелюстка-200» або «Айстра-2»
Амоніак	4	При вдиханні: гостре подразнення слизоватих оболонок, головний біль, головокружіння, кашель, нежить, почуття серцебиття, біль у шлунку, м'язова слабкість. При потраплянні на шкіру: сильні опіки. При потраплянні в очі: сильний біль, сльозотеча, короткочасна втрата зору.	20	0,2	0,04	2,0	Фільтруючий протигаз марки «К», спеціальний одяг з кислотно-лужним просочуванням, захисні окуляри та рукавички

Продовження табл. 7.3

1	2	3	4	5	6	7	8
Сульфатна кислота	2	<p>При вдиханні: подразнення верхніх дихальних шляхів, ускладнене дихання, набряк легенів.</p> <p>При потраплянні на шкіру: викликає важкі хімічні опіки.</p> <p>При потраплянні в очі: викликає хімічні опіки, сліпота</p>	1	0,3	0,1	100	<p>Костюм для захисту від кислоти з бавовняної тканини, що просочена кислото-відштовхуючою пропиткою Кк,</p>
							<p>шолом, фартук вініловий кислото-лугостійкий, гумові чоботи К50Щ50, рукавички з полівінілхлориду КкЩ50, захисні окуляри з органічного скла</p>
Кальцій гідроксид	3	<p>При потраплянні на шкіру: почервоніння, свербіння, опіки.</p> <p>При потраплянні в очі: слезотеча, біль, помутніння роговиці ока, порушення зору.</p> <p>При ковтанні: першіння в горлі, кашель, чхання, опіки слизуватих оболонок, бронхів.</p> <p>При попаданні в очі: біль, почервоніння, сильні глибокі опіки.</p> <p>При вдиханні: кашель, біль, задуха. При попаданні на шкіру: викликає сильні опіки</p>	2,0	–	–	–	<p>Бавовняний костюм або комбінезон, берет, захисні окуляри, гумові рукавички, шкіряні чоботи. Респіратор «Пелюстка-200» або «Айстра-2»</p>

Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата

ДР.11.01.ПЗ

Арк

97

Продовження табл. 7.3

1	2	3	4	5	6	7	8
Амоній дигідроген - тетраоксо-фосфат	4	При потраплянні в очі: легке подразнення слизуватої оболонки При ковтанні: шлунково-кишкові розлади. При попаданні в очі: легке подразнення слизуватої оболонки	10	–	–	–	Бавовняний костюм або комбінезон, берет, захисні окуляри,
							гумові рукавички, шкіряні чоботи. Респіратор «Пелюстка-200» або «Айстра-2»
Амоній гідроген-тетраоксо-фосфат	4	При потраплянні в очі: легке подразнення слизуватої оболонки При ковтанні: шлунково-кишкові розлади. При попаданні в очі: легке подразнення слизуватої оболонки	10	–	–	–	Бавовняний костюм або комбінезон, берет, захисні окуляри, гумові рукавички, шкіряні чоботи. Респіратор «Пелюстка-200» або «Айстра-2»

## 7.2 Небезпечні та шкідливі виробничі фактори на виробництві

В процесі виробництва знефтореного діамонійфосфату згідно з рекомендованою технологічною схемою на виробничий персонал чинять вплив наступні шкідливі та небезпечні фактори:

- підвищена запиленість повітря робочої зони;
- підвищена температура поверхонь обладнання, матеріалів;



- застосування електричного струму;
- незадовільний мікроклімат (температура, вологість, вентиляція повітря) в приміщенні;
- недостатня освітленість робочої зони;
- хімічні речовини, що проникають в організм через органи дихання, шлунково-кишковий тракт, шкірні покриви та слизові оболонки;
- рухомі апарати та елементи машин.

З метою запобігання або зменшення впливу на працівників шкідливих і небезпечних виробничих чинників застосовують засоби колективного та індивідуального захисту.

Засоби колективного захисту призначені для: нормалізації повітряного середовища виробничих приміщень і робочих місць (вентиляція, кондиціонування, опалення, автоматичний контроль і сигналізація); нормалізації освітлення виробничих приміщень і робочих місць (джерела світла, освітлювальні прилади, світлозахисне обладнання); захисту від шуму, вібрації (огородження, звукоізоляція, віброізоляція); захисту від ураження електричним струмом (різні види огородження, захисне заземлення, автоматичне відключення, дистанційне керування); захисту від дії механічних факторів (огородження, автоматичний контроль і сигналізація, знаки безпеки); захисту від хімічних факторів (огородження, герметизація, вентиляція та очищення повітря, дистанційне керування, знаки безпеки); захисту від високих і низьких температур навколишнього середовища (огородження, автоматичний контроль і сигналізація, термоізоляція, дистанційне керування).

Створення на робочому місці сприятливих і безпечних умов праці тісно пов'язане із забезпеченням робітників спецодягом, спецвзуттям та іншими засобами індивідуального захисту: засоби захисту органів дихання (протигази, респіратори, пневмомаски); спеціальний одяг (комбінезони, куртки, штани, костюми, халати, плащі, кожухи, фартухи, жилети, нарукавники); спеціальне

						Арк
						99
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

взуття (чоботи, черевики, боти); засоби захисту рук (рукавиці, рукавички); засоби захисту очей (захисні окуляри); засоби захисту обличчя (захисні маски, захисні щитки); засоби захисту голови (каска, шоломи, шапки, берети); засоби захисту від падіння з висоти тощо (запобіжні пояси, ручні захвати, маніпулятори); засоби захисту органів слуху (протишумові шоломи, навушники, вкладиші); захисні дерматологічні засоби (різні змиваючі розчини, пасти, креми, мазі) [86].

### 7.3 Заходи щодо запобігання шкідливих і небезпечних виробничих факторів

#### 7.3.1 Розрахунок вентиляції науково-дослідної лабораторії

Вихідні данні:

Розміри приміщення:

довжина, м	7
ширина, м	6
висота, м	4
Кількість працівників	2
Кратність повітрообміну	5

В лабораторії передбачається припливно-витяжна вентиляція з механічним спонуканням.

Кількість повітря, що подається в приміщення лабораторії, визначається за формулою [90]:

$$W = K \cdot V, \quad (60)$$

де  $K$  – кратність повітрообміну, година<sup>-1</sup>;

$V$  – об'єм робочого приміщення, м<sup>3</sup>.

$$W = 5 \cdot 168 = 840 \text{ м}^3/\text{годину}.$$

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:

$$W_{\text{ш}} = F_{\text{ш}} \cdot v_{\text{ш}} \cdot 3600, \quad (61)$$

де  $F_{\text{ш}} = 0,7$  – площа робочого отвору витяжної шафи,  $\text{м}^2$ ;

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

$$W_{\text{ш}} = 0,7 \cdot 0,5 \cdot 3600 = 1260 \text{ м}^3/\text{годину}.$$

Продуктивність вентилятора для витяжної шафи визначається за формулою [90]:

$$L = W_{\text{ш}} \cdot k, \quad (62)$$

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

$$L = 1260 \cdot 1,15 = 1449 \text{ м}^3/\text{годину}.$$

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

Вибирається вентилятор типа В-06-300, що має наступні технічні характеристики:

Продуктивність  $2500 \text{ м}^3/\text{годину}$

Номер вентилятора  $4$

									Арк
									101
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

Напір	7 мм. вод. ст.
Частота обертання	2500 об/хв.
Тип електродвигуна	4AA56 A4
Потужність	0,12 кВт
Частота обертання	1375 об/хв.

### 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 [90]:

$$Q = q \cdot F \cdot (1 + K), \quad (63)$$

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

$F = 42$  – площа приміщення, м<sup>2</sup>;

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

Отже витрата теплоти на опалювання:

$$Q_0 = 152 \cdot 42 \cdot (1 + 0,34) \approx 8555 \text{ Вт}.$$

Площа поверхні опалювальних приладів визначається за формулою [90]:

$$H = \frac{Q}{506}, \quad (64)$$

$$\hat{I} = \frac{8555}{506} = 16,9 \text{ м}^2 \quad \text{або} \quad 16,9 \cdot 0,82 = 13,9 \text{ м}^2.$$

						Арк
						102
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

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°C.  
1Екм = 0,82 м<sup>2</sup>.

Вибирається радіатор типа М-140 АО, у якого площа поверхні нагріву однієї секції 0,299 м<sup>2</sup>, об'єм 4,1 м<sup>3</sup>, кількість секцій – 47 шт.

### 7.3.3 Розрахунок освітлення науково-дослідної лабораторії

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

#### 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 [90]:

$$S_{\text{вік}} = \left( \frac{1}{5} \div \frac{1}{6} \right) \cdot S_{\text{п}}, \quad (65)$$

де  $S_{\text{вік}}$  – загальна площа віконних отворів, м<sup>2</sup>;

$S_{\text{п}}$  – площа виробничого приміщення, м<sup>2</sup>;

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

$$S_{\text{вік}} = \frac{42}{5} = 8,4 \text{ м}^2.$$

									Арк
									103
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

Приймається бічне однобічне освітлення через два віконні отвори розміром  $1,76 \times 2,37$  м.

### 7.3.3.2 Розрахунок загального штучного освітлення

Для освітлення приміщення лабораторії вибирається світильник типу ОД – відкритий люмінесцентний з лампами денного світла (ЛД).

Кількість рядів світильників у приміщенні лабораторії визначається за формулою [90]:

$$N_{\delta} = \frac{\hat{A}}{(\hat{l} - h_{\delta}) \cdot [L/h]}, \quad (66)$$

де  $B = 6$  – ширина приміщення, м;

$H = 4$  – висота приміщення, м;

$h_p = 0,8$  – висота робочої поверхні, м;

$[L/h] = 1,5$  – числове значення коефіцієнта світильника.

$$N_{\delta} = \frac{6}{(4 - 0,8) \cdot 1,5} \approx 2 \text{ ряди.}$$

Максимально припустима відстань між рядами світильників визначається з виразу формулою [90]:

$$L_{\max} = \frac{\hat{A}}{N_p}, \quad (67)$$

$$L_{\max} = \frac{6}{2} = 3 \text{ м.}$$

Висота підвісу світильника над робочою поверхнею визначається за формулою формулою [90]:

$$h = \frac{L_{\max}}{[L/h]}, \quad (68)$$

$$h = \frac{3}{1,5} = 2 \text{ м.}$$

Висота звисання світильників від стелі визначається за формулою [90]:

$$h_3 = H - h_p - h \quad (69)$$

$$h_3 = 4 - 0,8 - 2 = 1,2 \text{ м.}$$

Для розрахунку штучного освітлення використовується метод світлового потоку, при цьому кількість світильників, необхідна для освітлення приміщення, розраховується за формулою [90]:

$$n = \frac{E \cdot S \cdot K}{F \cdot U \cdot Z}, \quad (70)$$

- де  $E = 400$  – мінімально допустима освітленість робочих поверхонь, лк;  
 $S = 42$  – освітлювана площа, м<sup>2</sup>;  
 $F = 3260$  – світловий потік однієї люмінесцентної лампи потужністю 80 Вт, лм;  
 $K = 1,5$  – коефіцієнт запасу для люмінесцентних ламп у приміщеннях з малим виділенням забруднень;  
 $Z = 1$  – поправочний коефіцієнт, що залежить від конструкції світильника, тип світильника люмінесцентний;  
 $U = 1$  – коефіцієнт використання освітлювальної установки, який залежить від конструкції світильника, коефіцієнта відбиття стелі і стін, а також показника приміщення  $i$ .

Кількість світильників складає:

$$n = \frac{400 \cdot 42 \cdot 1,5}{3260 \cdot 1 \cdot 1} \approx 8 \text{ шт.}$$

									Арк
									105
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

Кожен світильник типу ОД комплектується двома лампами. Тобто необхідно використовувати 4 світильники з 8 працюючими лампами в них. Схема розташування світильників зображена на рис. 7.1.

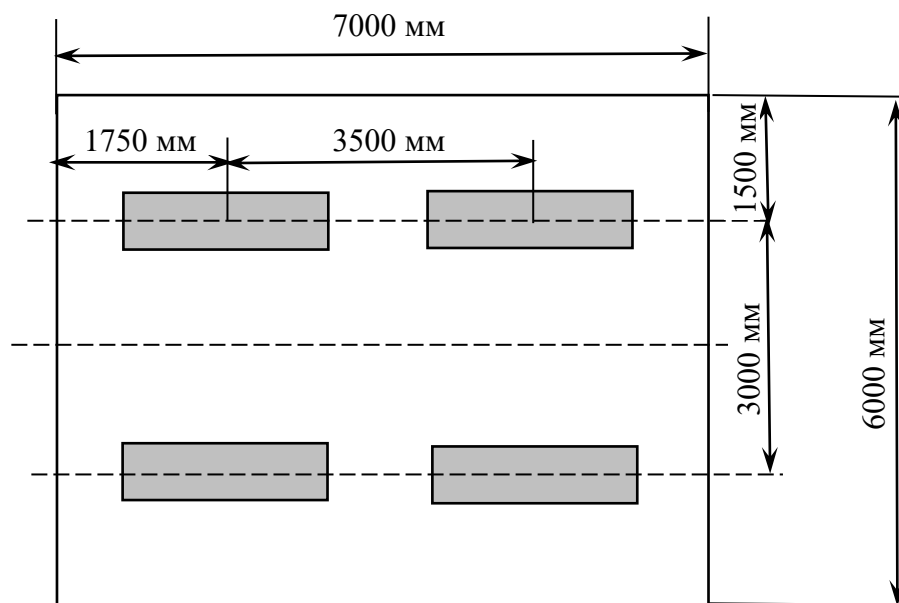


Рисунок 7.1 – Схема розміщення світильників

Загальна потужність електроосвітлювальної установки визначається за формулою [90]:

$$N = \frac{n \cdot W + (0,1 \div 0,2) \cdot n \cdot W}{1000}, \quad (71)$$

де  $n = 8$  – розрахункова кількість ламп, шт;

$W = 80$  – потужність однієї лампи, Вт.

$$N = \frac{8 \cdot 80 + 0,2 \cdot 8 \cdot 80}{1000} = 0,77 \text{ кВт}.$$



### 7.3.4. Розрахунок заземлення науково-дослідної лабораторії

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

Загальний опір захисного заземлюючого пристрою визначається за формулою [90]:

$$R_{ззп} = \frac{R_з \cdot R_{см}}{R_{см} \cdot n \cdot \eta_з + R_з \cdot \eta_{см}}, \quad (72)$$

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 [90]:

$$R_з = \frac{\rho}{2\pi \cdot \ell} \left( \ln \frac{2 \cdot \ell}{d} + \frac{1}{2} \ln \frac{4 \cdot t + \ell}{4 \cdot t - \ell} \right), \quad (73)$$

де  $\rho = 110$  – питомий електричний опір суглинку, Ом·м;

$\ell = 5$  – довжина заземлювача, м;

$d = 0,016$  – 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 [90]:

$$R_{см} = \frac{\rho}{2\pi \cdot L} \cdot \ln \frac{2 \cdot L^2}{b \cdot t'}, \quad (74)$$



Оскільки  $R_{зп} = 0,8 \leq 4$  Ом, то можна зробити висновок, що захисний заземляючий пристрій зможе забезпечити електробезпеку лабораторії.

#### 7.4 Заходи пожежної безпеки

Для підтримування пожежної безпеки на виробництві повинен здійснюватися комплекс обов'язкових організаційних заходів, перелічених у "Правилах пожежної безпеки в Україні".

До всіх будівель і споруд слід забезпечити вільний доступ. Протипожежні розриви між будівлями, спорудами, відкритими майданчиками для зберігання матеріалів, устаткування тощо мають відповідати вимогам будівельних норм, їх не дозволяється захарашувати, використовувати для складування матеріалів, улаштування стоянок транспорту. Все сміття та відходи необхідно регулярно видаляти (вивозити) у спеціально відведені місця. Проїзди та проходи до будівель, споруд, пожежних вододжерел, підступи до зовнішніх стаціонарних пожежних драбин, пожежного інвентарю, устаткування та засобів пожежогасіння мають бути завжди вільними, утримуватися справними й перебувати в задовільному стані будь-якої пори року.

Забороняється зменшувати нормативну ширину проїздів.

Забороняється стоянка транспорту в наскрізних проїздах будівель на відстані менше 10 м від в'їзних воріт на територію, менше 5 м від пожежних гідрантів, забірних пристроїв водо джерел, пожежного устаткування та інвентарю, на поворотних майданчиках тупикових проїздів, у зазначених місцях повинні бути встановлені (вивішені) відповідні знаки заборони.

На території на видних місцях мають бути розміщені таблички із зазначенням на них номеру виклику пожежної охорони, знаки із зазначенням місць установаження первинних засобів пожежогасіння.

Для всіх будівель, споруд, зовнішніх установок тощо та приміщень виробничого, складського призначення й лабораторій необхідно визначати

						Арк
					ДР.11.01.ПЗ	109
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

категорії за вибухопожежною та пожежною небезпекою згідно з НАПБ Б.03.002-2007 і класи зон за НПАОП 40.1-1.32-01 Правила будови електроустановок. Електрообладнання спеціальних установок (ПБЕ). На вхідних дверях у зазначених приміщеннях слід розміщати таблички із зазначенням категорії за вибухопожежною та пожежною небезпекою та класу зони.

Протипожежні системи, установки, устаткування приміщень, будівель та споруд (протидимний захист, пожежна автоматика, протипожежне водопостачання, протипожежні двері, клапани, інші захисні пристрої у протипожежних стінах і перекриттях тощо) повинні постійно утримуватися у справному робочому стані.

Будівлі й приміщення повинні оснащуватись установками пожежної сигналізації (УПС) та автоматичними установками пожежогасіння (АУП) відповідно до вимог чинних нормативних документів.

Апаратура й устаткування, що входять до складу установок, повинні відповідати чинним стандартам, технічним умовам, документації заводів-виробників, мати сертифікат відповідності й бути без дефектів. Всі установки мають бути справними і утримуватися в постійній готовності для виконання завдань, що стоять перед ними.

Вогнегасники слід розміщувати у легкодоступних і помітних місцях, а також поблизу місць, де найімовірніша поява вогнищ пожежі, при цьому забезпечити їх захист від дії сонячних променів, опалювальних і нагрівальних приладів, а також хімічно агресивних речовин (середовищ), які можуть негативно вплинути на їх працездатність.

Вогнегасники в місцях розміщення не повинні створювати перешкоди під час евакуації людей.

Переносні вогнегасники слід розміщувати шляхом навішування за допомогою кронштейнів на вертикальні конструкції на висоті не більше 1,5 м від рівня підлоги до нижнього торця вогнегасника і на відстані від дверей,

									Арк
									110
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата	ДР.11.01.ПЗ				

достатній для їх повного відчинення, або встановлювати у пожежні шафи поруч з пожежними кранами, на пожежні щити чи стенди, підставки чи спеціальні тумби.

Вогнегасники повинні розміщуватися з урахуванням зручності їх обслуговування, огляду, а також досягнення найкращої видимості з різних точок захищеного простору. Підходи до місця розташування вогнегасників мають бути завжди вільними. Періодичний огляд вогнегасників має здійснюватися особою, відповідальною за пожежну безпеку не рідше одного разу на місяць.

У разі виявлення пожежі (ознак горіння) кожен працівник зобов'язаний:

- негайно повідомити про це пожежну охорону (номер телефону для виклику 101. При цьому необхідно назвати адресу об'єкта, вказати кількість поверхів будівлі, місце виникнення пожежі, обстановку на пожежі, наявність людей, а також повідомити своє прізвище;
- вжити (по можливості) заходів до евакуації людей та збереження матеріальних цінностей, гасіння пожежі з використанням вогнегасників та інших засобів пожежогасіння;
- повідомити про пожежу керівника підрозділу (дільниці);
- викликати (за необхідності) інші аварійно-рятувальні служби (медичну, газорятувальну тощо).

Посадова особа об'єкта, що прибула на місце пожежі, зобов'язана:

- перевірити чи викликана пожежна охорона (продублювати повідомлення);
- у разі загрози життю людей негайно організувати їх рятування (евакуацію);
- видалити за межі небезпечної зони всіх працівників, не пов'язаних з ліквідацією пожежі;
- припинити роботи в будівлі (якщо це допускається технологічним процесом виробництва), крім робіт, пов'язаних із заходами щодо ліквідації пожежі;

									Арк
									111
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

- здійснити в разі необхідності відключення електроенергії (за винятком систем протипожежного захисту), зупинення транспортуючих пристроїв, агрегатів, апаратів, перекриття сировинних, газових, парових та водяних комунікацій, зупинення систем вентиляції в аварійному та суміжних з ним приміщеннях (за винятком пристроїв протидимного захисту) та вжити інших заходів, що сприяють запобіганню розвитку пожежі та задимленню будівлі;
- перевірити включення оповіщення людей про пожежу, установок пожежогасіння, протидимного захисту;
- організувати зустріч підрозділів пожежної охорони, забезпечити безперешкодний доступ їх до місця виникнення пожежі та надати їм допомогу під час локалізації та ліквідації пожежі;
- одночасно з гасінням пожежі організувати евакуацію і захист матеріальних цінностей;
- забезпечити дотримання техніки безпеки працівниками, які беруть участь у гасінні пожежі [88]

					<i>ДР.11.01.ПЗ</i>	Арк
						112
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>		

## 8 ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

На сьогоднішній день діамонійфосфат, що отримують з екстракційної ортофосфатної кислоти, містить 0,3-0,5%мас. сполук фтору, в зв'язку з чим його відносять до II-го класу марки Б. З метою підвищення якості діамонійфосфату та розширення області його застосування запропоновано здійснювати більш глибоке його знефторення шляхом одночасного дозування з екстракційною ортофосфатною кислотою вапняного молока та сульфатної кислоти в певному співвідношенні. Запропонований спосіб дозволяє знизити вміст фтору в готовому продукті до 0,03-0,04% мас. За цим показником діамонійфосфат відноситься до I-го класу марки А, що дасть економічний ефект.

Виконаємо розрахунок економічного ефекту за рахунок одержання діамонійфосфату за запропонованим способом.

Вихідні данні для розрахунку:

Річна потужність виробництва, т	30000
Собівартість 1 т 100%-вого СаО, грн	2950
Собівартість 1 т Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , грн.	6300
Річна витрата СаО, т	634
Річна витрата Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , т	500
Собівартість діамонійфосфату (базовий варіант), грн./т	27200
Оптова вартість діамонійфосфату (базовий варіант), грн./т	34000
Оптова вартість діамонійфосфату (нова технологія), грн./т	30350
Річні витрати на сировину (базовий варіант), грн.	16570000
Витрати на розробку нової технології, грн.	20500000

Додаткові витрати на вапно та сульфатну кислоту для виробництва діамонійфосфату за пропонованою технологією складають:

<i>ДР.11.01.ПЗ</i>				
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата
Розробив		Труфанова		
Керівник		Золотарьова		
Консультант				
Н.Контроль				
Зав. каф.		Суворін О.В.		

<i>Економічна частина</i>		
Літ.	Арк	Аркушів
	113	128
<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-19зм</i>		

– CaO

$$2950 \cdot 634 = 1870300 \text{ грн.}$$

– H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

$$6300 \cdot 500 = 3150000 \text{ грн.}$$

Загальні витрати складають

$$1870300 + 3150000 + 16570000 = 21590300 \text{ грн.}$$

або на 1 т діамонійфосфату

$$\frac{215903000}{30000} = 720 \text{ ¤đí.}$$

Собівартість діамонійфосфату, отриманого за новою технологією дорівнює

$$27200 + 720 = 27920 \text{ грн.}$$

Економічний ефект за рахунок одержання діамонійфосфату підвищеної якості за новою технологією складатиме:

$$E = [ (34000 - 27920) - (30350 - 27200) ] \cdot 30000 - 0,15 \cdot 20500000 = \\ = 84825000 \text{ грн.}$$

									Арк
									114
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата					

ДР.11.01.ПЗ



## ВИСНОВКИ

При виконанні магістерської роботи на тему «Дослідження фізико-хімічних основ одержання знефтореного діамонійфосфату» зроблені наступні висновки:

1. Узагальнені та проаналізовані літературні відомості про способи знефторення екстракційної ортофосфатної кислоти. Показана перспективність використання осаджувальних методів очистки, особливо з застосуванням в якості осаджувального реагента сполук кальцію.

2. Вивчена розчинність калій та кальцій кремнефторидів, кальцій фториду в амонізованих розчинах ортофосфатної кислоти при мольному співвідношенні  $\text{NH}_3 / \text{H}_3\text{PO}_4 =$  від 0,2 до 1,5 та знайдені значення рівноважної концентрації фтору в вказаних розчинах.

3. Виявлені основні закономірності та визначені умови осадження фтору з екстракційної ортофосфатної кислоти в процесі її амонізації в залежності від мольного співвідношення  $\text{Ca} / \text{F}$  в кислоті та режиму амонізації.

4. Встановлено, що необхідно проводити амонізацію та очищення в декількох каскадно розташованих апаратах. На першому етапі амонізацію ортофосфатної кислоти доцільно проводити при кипінні розчину до  $\text{pH} = 3,5-3,8$ , при цьому практично не спостерігається виділення амоніаку. Доамонізацію пульпи до оптимального значення  $\text{pH} = 4,4-4,8$  рекомендується здійснювати на другому етапі в апаратах, обладнаних тепловідводом для підтримування температури реакційної суміші в межах  $85-90^\circ\text{C}$ .

5. Визначено час, необхідний для очищення амонізованого розчину, – 60-90 хв. Ступінь знефторення при цьому складає  $\sim 99\%$ .

					<i>ДР.11.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>		<i>Труфанова</i>			<i>Висновки</i>	<i>Літ.</i>	<i>Аркуш</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>		<i>Золотарьова</i>					115	128
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-193м</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>						

6. На підставі проведених експериментальних досліджень розроблена технологічна схема одержання знефтореного діамонійфосфату з вмістом фтору менше 0,1% мас.

7. Запропонований спосіб регенерації фтору з фторовмісного концентрату, що утворюється в результаті суміщеного процесу очищення та амонізації екстракційної ортофосфатної кислоти.

8. Техніко-економічні розрахунки довели економічну доцільність реалізації розробленої технології та показали, що при переведенні діючих виробництв на випуск діамонійфосфату за пропонованою технологією економічний ефект складатиме орієнтовно 84825000 грн.

					ДР.11.01.ПЗ	Арк
						116
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Колоний В. Н. Аммонизированные корма и их влияния на организм животных / В. Н. Колоний. – М. : Колос, 1968. – 129 с.
2. Томмэ М. Ф. Заменители кормового протеина / М. Ф. Томмэ, А. В. Меляков. – М. : Сельхозиздат, 1963. – 94 с.
3. Кочетков С.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты / С. П. Кочетков, Н. Н. Смирнов, А. П. Ильин. – Иваново : ГОУВПО, 2007. – 304 с.
4. А.с. 372173 СССР, МПК С01В25237. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты от фтора / Л. Н. Архипова, В. А. Зайцев, В. И. Сенин, А. А. Новиков, В. А. Копылев (СССР). – № 1675810/23-26 ; заявл. 02.09.72 ; опубл. 01.03.73, Бюл. № 13. – 2 с.
5. Соколовский А. А. Технология фосфорной кислоты, двойного суперфосфата и фосфатов аммония / А. А. Соколовский, М. В. Слацкая, И. А. Гофман. – М. : Госхимиздат, 1975. – 111 с.
6. Поляк А. М. Получение кормовых монокальцийфосфата и моноаммонийфосфата на базе экстракционной фосфорной кислоты / А. М. Поляк, Я. И. Луцевич, Н. М. Воробьева // Весці АН БССР. – 1968. – № 1. – С.53-61
7. А.с. 109938 СССР, МПК С01В25/234. Способ очистки технической фосфорной кислоты / С. Я. Шпунт, С. К., Воскресенский (СССР). – № 4043/455721 ; заявл. 16.06.54 ; опубл. 01.01.57, Бюл. № 5. – 3 с.
8. Габриелова М. Г. Опыт обесфторивания фосфатных материалов / М. Г. Габриелова, А. Н. Семенов, В. Г. Накиташ // Журнал химической промышленности. – 1966. – № 9. – С. 703-704

					<i>ДР.11.01.ПЗ</i>			
<i>Зм.</i>	<i>Арк</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>				
<i>Розробив</i>		<i>Труфанова</i>			<i>Література</i>	<i>Літ.</i>	<i>Арк</i>	<i>Аркушів</i>
<i>Керівник</i>		<i>Золотарьова</i>					119	128
<i>Консультант</i>						<i>СНУ ім. В. Даля каф. ХІЕ, гр.ТНР-193м</i>		
<i>Н.Контроль</i>								
<i>Зав. каф.</i>		<i>Суворін О.В.</i>						







36. А.с. 430054 СССР, МПК С01В25/234. Способ концентрирования фосфорной кислоты / М. В. Лыков, Н. П. Попов, Р. М. Серебряная (СССР). – № 1655140/23-26 ; заявл. 14.05.71 ; опубл. 30.05.74, Бюл. № 20. – 1 с.
37. Борисов В. И. Глубокое обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты / В. И. Борисов, С. В. Хрящев, Л. Н. Архипова // Химическая промышленность. – 1976. – № 11. – С. 839-840.
38. Копылов В. А. Исследование процесса осаждения кремнефтористых соединений из экстракционной фосфорной кислоты на базе фосфоритов месторождений Чилисай / В. А. Копылов, Т. В. Токмакова, В. К. Панов // Труды НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам. – 1976. – Вып. 228. – С. 106-111.
39. Machej Janina. Концентрирование экстракционной фосфорной кислоты с помощью погружной горелки / J. Machej // Przemysl Chemiczny. – 1967. – № 46. – С. 151-155.
40. А.с. 30267 СССР, МПК С01В25/234. Способ очищения технической фосфорной кислоты / М. М. Фолькова (СССР). – № 109722 ; заявл. 23.05.82 ; опубл. 31.05.83, Бюл. № 10. – 2 с.
41. А.с. 199847 СССР, МПК С01В25/28. Способ получения диаммонийфосфата / А. В. Николаев, А. А. Колесников, Г. М. Гришин, Л. М. Гиндин, И. М. Иванов (СССР). – № 1106454/23-26 ; заявл. 10.10.66 ; опубл. 11.09.67, Бюл. № 16. – 1 с.
42. А.с. 424849 СССР, МПК С05В7/00. Способ получения диаммонийфосфата / Б. Н. Ласкорин, З. Ш. Голыненко, Г. К. Целищев (СССР). – № 1783630/23-26 ; заявл. 12.05.72 ; опубл. 25.04.71, Бюл. № 15. – 2 с.
43. А. с. 674077 СССР, МПК 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.
44. Марказен З. Х. Выделение фтора из экстракционной фосфорной кислоты в

						Арк
						123
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.11.01.ПЗ

- производстве фосфорных удобрений и кормовых фосфатов / З. Х. Марказен // НТРС НИИТЭхим : Фосфорная промышленность. – 1979. – № 2. – С. 28-34.
45. Пасечник М.С. О составе водных растворов фосфатов при различных температурах, рН и ионных силах раствора / С. С. Пасечник, Т. А. Туманова, И. А. Володина // Вестник ЛГУ : Физика и химия. – 1966. – Вып. 4. – № 22. – С. 159-162.
46. Ваггаман Н. Фосфорная кислота, фосфаты и фосфорные удобрения / Н. Ваггаман. – М. : Изд-во хим. литературы, 1977. – 284 с.
47. Ван Везер. Фосфор и его соединения / В. Везер. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1962. – 685 с.
48. Бруцкус Е. Б. Фосфаты железа / Е. Б. Бруцкус // Труды НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам. – 1977. – Вып. 137. – С. 110-126.
49. Бруцкус Е. Б. Физико-химические исследования в системе  $Fe_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$  / Е. Б. Бруцкус, М. Л. Чепелевецкий // Труды НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам. – 1981. – Вып. 147. – С. 24-27.
50. Реми Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1966. – 306 с.
51. Жаровский Ф. Г. Труды комиссии по аналитической химии / Ф. Г. Жаровский. – Л. : Изд-во хим. литературы, 1983. – 101 с.
52. Свешников В. Н. Растворимость в тройной системе  $Al_2O_3 - P_2O_5 - H_2O$  при  $90^\circ C$  / В. Н. Свешников // Журнал неорганической химии. – 1960. – № 2. – С. 477-480.
53. Харлампович Г. Д. Получение фосфата аммония и жидких удобрений на основе аммиака коксового газа / Г. Д. Харлампович, Р. Н. Кудряшов // Журнал «Кокс и химия». – 1961. – № 11. – С. 38-41.
54. Соколов А. В. Влияние окислов железа и алюминия на качество аммофоса / А. В. Соколов, Л. И. Оболенский, Н. В. Кошелькова // Труды НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам. – 1968. – Вып. 141. – С. 98-104.

						ДР.11.01.ПЗ	Арк 124
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата			



55. Шишкин Н. В. Неорганические оксониевые соединения / Н. В. Шишкин, Е. А. Крочнус // Журнал неорганической химии. – 1976. – № 6. – С. 1252-1253.
56. Шишкин Н. В. О природе некоторых фосфатов железа / Н. В. Шишкин, Е. А. Крочнус, В. Г. Фиников // Журнал неорганической химии. – 1979. – № 9. – С. 2075-2076.
57. Лапина Л. М. Растворимость алюмоаммонийфосфатов в растворе фосфатов аммония / Л. М. Лапина, И. А. Гришина // Труды НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам. – 1973. – Вып. 221. – С. 56-62.
58. Лапина Л. М. Металламмонийфосфаты и новые области их применения / Л. М. Лапина // Успехи химии. – 1968. – №37. – С. 125-127.
59. Гришина И. А. Физико-химические исследования состава и свойств алюможелезоаммонийфосфатов – компонентов комплексных удобрений – фосфатов аммония и нерастворимых антипиренов / И. А. Гришина // Труды НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам. – 1974. – Вып. 126. – С. 135-138.
60. Лапина Л. М. О характере соединений, образующихся при нейтрализации аммиаком фосфорной кислоты, содержащей алюминий и железо / Л. М. Лапина, И. А. Гришина // Журнал прикладной химии. – 1972. – Т.15. – № 1. – С.6-11.
61. Русадзе А. В. Физико-химические исследования в области разложения фосфатов и кремнефторида кальция / А. В. Русадзе, С. Я. Шпунт // Сборник аспирантских работ НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам. – 1989. – № 56. – С. 3-14.
62. Шпунт С. Я. Физико-химические исследования в области разложения фосфатов // Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. – 1966. – № 32. – С. 32-81,
63. Позин М. Е. Образование фторкомплексов алюминия при кислотной переработке фосфатов / М. Е. Позин, Б. А. Копылев, Р. Ю. Зинюк // Химия

						Арк
						125
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.11.01.ПЗ

- и химическая технология. – 1973. – Т. 6 – № 11. – С.98-105.
64. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты / Б. А. Копылев. – Л. : Химия, 1981. – 221с.
65. Сейтмагзимов А. Растворимость кремнефторида калия в фосфорной и серной кислотах при 50 и 70°C / А. Сейтмагзимов, Л. И. Миркина // Химическая промышленность. – 1977. – №11. – С. 854-859.
66. Орехов И. И. Растворимость фтористого и кремнефтористого калия в фосфорной кислоте / И. И. Орехов // Труды ЛенНИИГИПРОМХИМа. – 1970. – Вып. 3 – С. 191-194.
67. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н. С. Полуэктов. – М. : Госхимиздат, 1985. – 116 с.
68. Бруцкус Е. Б. Состав осадков, образующихся при аммонизации фосфорной кислоты, содержащей железо и алюминий / Е. Б. Бруцкус // Труды НИИ по удобрениям и инсектофунгицидам. – 1973. – Вып. 221. – С. 35-45.
69. Шпунт С. Я. Изотерма при 25°C четверной системы MgO – P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> – H<sub>2</sub>O / С. Я. Шпунт, Ф. Е. Мостович // Журнал прикладной химии. – 1982. – Т.30. – № 3. – С.386-388.
70. Злотников Э. Г. Краткий справочник по химии / Э. Г. Злотников. – Спб. : Питер, 2012. – 192 с.
71. Уильямс Д. Металлы жизни / Д. Уильямс. – М. : Мир, 1975. – 298 с.
72. Михеева Л. М. Определение растворимости фтористого кальция и фторобериллата кальция в воде и в растворах соляной кислоты методом меченых атомов / Л. М. Михеева // Журнал неорганической химии. – 1956. – Т. 1 – № 3. – С. 499-501.
73. Бородин П. М. Об устойчивости иона гексафторсиликата в водных растворах кремнефтористоводородной кислоты по данным ЯМР / П. М. Бородин, Ким Зас Нгуен, Н. С. Петров // Журнал структурной химии. – 1972. – Т. 14. – № 4 – С. 605-606.
74. Танаев И. В. О составе и устойчивости некоторых фторалюминатов в

						Арк
						126
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.11.01.ПЗ

- растворе / И. В. Танаев, А. Д. Виноградов // Журнал неорганической химии. – 1987. – Т. 2 – № 10. – С. 24-27.
75. А.с. 214550 СССР, МПК C05B7/00. Способ получения фосфата аммония / А. Е. Позин, Р. Ю. Зинюк, И. Н. Куприянова (СССР). – № 1623415/23-26 ; заявл. 10.09.68 ; опубл. 21.12.69, Бюл. № 28. – 2 с.
76. Зинюк Р. Ю. Растворимость CaF<sub>2</sub> и активность фтор-иона в водных растворах фторида и фосфата аммония / Р. Ю. Зинюк, Н. К. Шиллинг, М. Е. Позин // Доклад АН СССР. – 1972. – Т. 205. – С. 157-159.
77. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы / Ю. В. Карякин, Н. И. Ангелов. – М. : Госхимиздат, 1969. – 386 с.
78. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л. И. Миркин. – М. : Гос. издат. физ.-матем. литературы, 1961. – 863 с.
79. ГОСТ 24596.2-2015. Фосфаты кормовые. Методы определения фосфора. – Введ. 2016-07-01. – Москва: Станартинформ, 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. ГОСТ 31940-2012. Вода питьевая. Методы определения сульфатов. – Введ. 2014-01-01. – Москва : Изд-во стандартов, 2013. – 16 с.
83. ГОСТ 8253-79. Мел химически осажденный. Технические условия. – Введ. 1980-07-01. – М. : Изд-во стандартов, 1980. – 29 с.
84. 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.
85. Расчет цилиндрических обечаек стальных сварных сосудов и аппаратов для студентов специальности 7.090220 : методические указания / сост.

						Арк
					ДР.11.01.ПЗ	127
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

- А. И. Барвин, И. М. Генкина, В. В. Иванченко. – Северодонецк : СТИ, 2002. – 83 с.
86. Винокурова Л. Е. Основы охраны труда: учебник / Л. Е. Винокурова, М.В. Васильчук, М. В. Гаман. – К.: Вікторія, 2001. – 192 с.
87. Филлов В. А. Вредные вещества: справочник / В. А. Филатов.– Л. : Химия, 1989. – 392 с.
88. Рожков А. П. Пожежна безпека: навч. посіб. / А. П. Рожков. – Київ : Пожінформтехніка, 1999. – 256 с.
89. 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.
90. 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. – Северодонецьк : СНУ ім. В. Даля, 2018. – 113 с.

						Арк
						128
Зм.	Арк	№ докум.	Підпис	Дата		

ДР.11.01.ПЗ