АНАЛИЗ СПОСОБОВ РЕГЕНЕРАЦИИ ЭКСТРАГЕНТА ПРИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ОРГАНИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ ТРИБУТИЛФОСФАТОМ.

Гаврилюк Татьяна Владимировна

магистрант, Павлодарский государственный университет имени С. Торайгырова, Республика Казахстан, г. Павлодар

Масакбаева Софья Руслановна

канд. хим. наук, ассоциированный профессор, Павлодарский государственный университет имени С. Торайгырова, Республика Казахстан, г. Павлодар

Analysis of the methods of regeneration of the extractant in the extraction purification of phosphoric acid with an organic solvent tributyl phosphate

Tatyana Gavrilyuk

Master student Pavlodar State University named after S. Toraigyrov, the Republic of Kazakhstan, Pavlodar

Sofya Masakbaeva

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Pavlodar State University named after S. Toraigyrov, the Republic of Kazakhstan, Pavlodar

Аннотация. При эксплуатации экстрагента в замкнутом цикле производства очищенной фосфорной кислоты трибутилфосфат очень быстро загрязняется примесями, присутствующими в экстракционной фосфорной кислоте. Поэтому целесообразно введение в технологический процесс стадии регенерации экстрагента.

Abstract. During the operation of the extractant in the closed cycle of the production of purified phosphoric acid, tributyl phosphate is very quickly contaminated with impurities present in the extraction of phosphoric acid. Therefore, it is advisable to introduce into the process the stage of regeneration of the extractant

Гаврилюк Т.В., Масакбаева С.Р. Анализ способов регенерации экстрагента при экстракционной очистке фосфорной кислоты органическим растворителем трибутилфосфатом. // Студенческий форум: электрон. научн. журн. 2019. № 5(56). URL: https://nauchforum.ru/journal/stud/56/47192 (дата обращения: 06.09.2025).

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, регенерация экстрагента, трибутилфосфат

Keywords: extraction phosphoric acid, extractant regeneration, tributyl phosphate

В Казахстане ЭФК, получаемая кислотным разложением фосфатного сырья, используется в основном для производства удобрений. Качество ЭФК зависит от состава исходного сырья, потому что в нее частично или полностью переходят примеси фосфатных руд. Их суммарное содержание может достигать 15 %. Очистка ЭФК от примесей, каким - либо способом позволяет заменять ТФК на очищенную ЭФК как более дешёвый продукт, в связи с тем, что стоимость очищенной ЭФК примерно в несколько раз ниже

Также очистка ЭФК от примесей позволяет получать более концентрированную кислоту путем ее упаривания. Во многих случаях лимитирующей стадией процесса получения экстракционной фосфорной кислоты является упаривание, которому подвергается экстракционная фосфорная кислота, произведенная дигидратным и полугидратным методами. При этом основной причиной снижения производительности вакуум-выпарных установок является образование на греющих поверхностях плотных отложений - инкрустаций, ухудшающих теплообмен и забивающих часть каналов греющих камер. Если рассматривать способ очистки ЭФК при помощи экстракции органическим растворителем, то актуальная будет проблема регенерации экстрагента после очистки.

При эксплуатации экстрагента в замкнутом цикле производства очищенной фосфорной кислоты трибутилфосфат очень быстро загрязняется примесями, присутствующими в экстракционной фосфорной кислоте. Экстрагент накапливает органические примеси, в том числе гуминовые вещества (ГВ), окрашенные в темно−коричневый цвет, до 1,5 г/л и выше. Накопление в экстрагенте примесей ухудшает разделение водной и органической фаз, вызывает образование межфазных слоев и эмульсий, что приводит к ухудшению гидродинамики процесса. Эти проблемы приводят к снижению выхода, загрязнению получающейся кислоты, а также к остановкам для очистки оборудования от межфазных слоев. Поэтому обязательным условием успешного выполнения процесса очистки является организация промывки экстрагента щелочным раствором по частям или в непрерывном процессе.

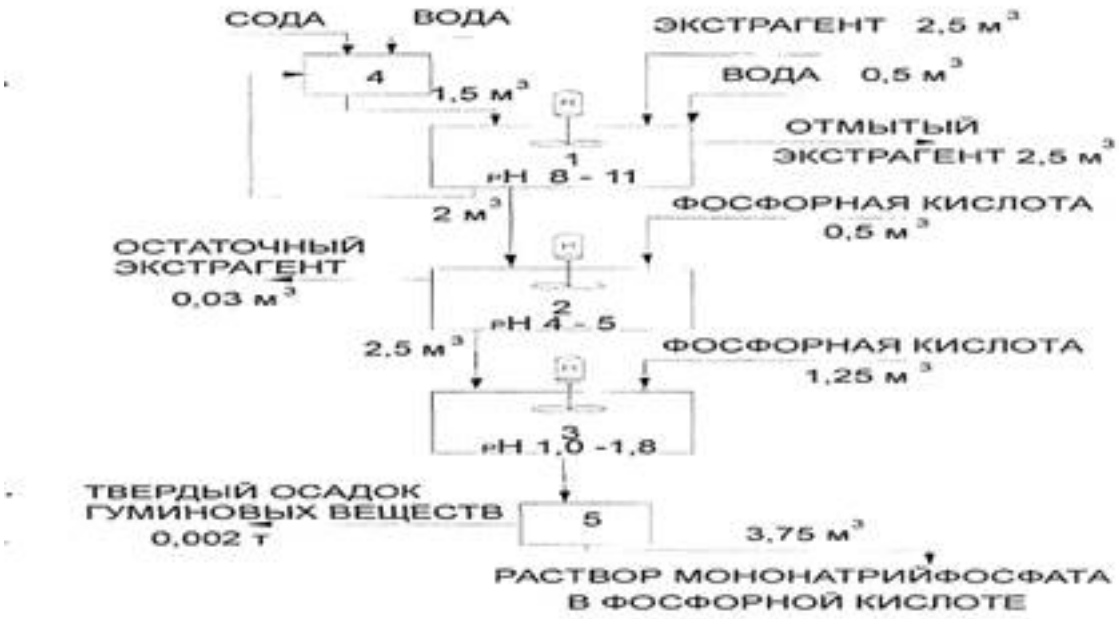
Существует ряд патентов, описывающих процесс очистки экстрагента от органических и неорганических загрязняющих примесей. Все способы предлагают отмывку экстрагента от примесей щелочными растворами (растворы кальцинированной соды, гидроксида натрия, ортофосфатов натрия, углекислого натрия или аналогичные калийные растворы) в периодическом или непрерывном процессе. В патенте также предложена предварительная отмывка экстрагента деминерализованной водой с целью эффективного извлечения большей части остаточной H_3PO_4, пришедшей со стадии реэкстракции. В некоторых патентах предлагается дополнительно очищать восстановленный растворитель обработкой активированным углем в соотношении 0,25 весовых частей активированного угля на 100 весовых частей промытого экстрагента.

Ранее экстрагент частично очищался от примесей путем регенерации раствором кальцинированной соды. Технология регенерации основана на свойстве содового раствора извлекать из экстрагента ГВ. Такая очистка позволяет выделить 30−40 % органических примесей из экстрагента и таким образом поддерживать их постоянный уровень. Контроль качества регенерации экстрагента проводится 2 методами. Первый кинетический метод определения устойчивости эмульсии, по которому определяют 2 параметра экстрагента до и после регенерации − условный коэффициент расслаивания Кр и время 50 % расслаивания эмульсии. Второй − фотоколориметрический метод определения содержания органических примесей, по нему определяют содержание ГВ в экстрагенте до и после регенерации и рассчитывают степень регенерации экстрагента. Применение этих методик позволило установить, что для стабильной работы установки по очистке ЭФК необходимо проведение

30−50 циклов регенерации экстрагента в течение месяца.

К недостаткам описанного выше способа относится необходимость утилизации отработанных водно-солевых растворов в количестве 2 м^3 за цикл регенерации. Эти растворы содержат монофосфат натрия, остаточное количество эмульсии трибутилфосфата и ГВ в водорастворимой форме. Промывные растворы вместе с рафинатом передают в производство аммофоса, что приводит к потерям экстрагента и нежелательному внесению натрия в производство аммофоса. Так, в ходе промывки потери экстрагента с водной фазой достигают 3 % за счет неполного разделения фаз. Кроме этого образующийся раствор фосфатных солей содержит до 5 мг/л ГВ, вследствие чего не может быть использован для получения чистых солей.

Обработка промывных растворов, содержащих соединения фосфора и натрия, для получения фосфорнокислых солей заключается в двухступенчатой коррекции pH раствора фосфорной кислотой с выделением при этом на первой стадии остаточного ТБФ отделения его декантацией, а на второй стадии с выделением загрязняющих примесей в виде твердой фазы с последующим отделением её на фильтре. Полученные после фильтрации растворы мононатрийфосфата (МНФ) могут быть использованы в производстве тринатрийфосфата. Принципиальная схема узла регенерации экстрагента и очистки растворов фосфатов натрия, представлена на рисунке 1



1,2 − реакторы-отстойники; 3 – реактор-смеситель; 4 – реактор; 5 – вакуум-фильтр

Рисунок 1. Схема регенерации экстрагента

В реактор отстойник 1, снабженный мешалкой, подают экстрагент в количестве 2,5 м. Из реактора 4 в реактор-отстойник 1 поступает раствор кальцинированной соды с содержанием 10−12 %. Экстрагент двукратно промывают содовым раствором при соотношении органической и водой фаз Уо : Ув 2,5−5, при температуре 50 °С и времени контакта фаз 30 мин. В щелочной раствор из экстрагента переходит 20−30 % ГВ. При этом pH в системе составляет не менее 9 единиц (оптимально 10−11). Органическая фаза и щелочной раствор разделяются отстаиванием.

Отделенный щелочной раствор поступает в реактор-отстойник(2). Органическую фазу промывают далее водой при температуре 50 °С при соотношении органической и водной фаз Уо : Ув = 5 : 1 и времени контакта фаз 30 мин. На данной стадии промывки отделяется до 10 % ГВ. Органическую фазу и водный раствор разделяют отстаиванием. Отделенную водную фазу сливают в реактор - отстойник 2. Промытый экстрагент возвращают в отстойник экстрагента установки очистки фосфорной кислоты.

Для окончательного разделения фаз и отделения ГВ к водному раствору фосфатных солей добавляют фосфорную кислоту концентрацией 40−54 % P_2O_5 при 30−40 °С последовательно в две стадии. В реакторе- отстойнике 2, снабженном мешалкой к водному раствору прибавляют первую часть фосфорной кислоты с получением солевых растворов с pH 4−5. Такая кислотность водной фазы позволяет отделить остаточное количество экстрагента из эмульсии, при этом ГВ частично выделяются в виде взвеси. Органическая фаза и водная фаза разделяются отстаиванием и декантацией, выделившаяся органическая фаза выводится в сборник, а водная фаза поступает в реактор отстойник 3.

Для окончательного отделения ГВ из водного раствора в реактор - смеситель 3, снабженный мешалкой, добавляют вторую часть фосфорной кислоты с получением солевых растворов с pH 1−2, при этом снижается концентрация ГВ в водном растворе, более чем 90 % которых выделяется в виде отдельной фазы. Раствор передается на фильтр 5, где из водной фазы, отделяют фильтрацией на вакуум - фильтре через фильтровальную ткань и активированный уголь взвеси ГВ. После фильтрации водная фаза, представляющая собой фосфорнокислый раствор мононатрияфосфата (МНФ) передается в производство фосфатных солей.

За период испытаний была показана принципиальная возможность очистки растворов МНФ при их подкислении раствором очищенной фосфорной кислоты марки Т2 и приготовлено около 40 м фильтрата светло- желтого цвета, принятого на переработку в цех солей в смеси с очищенной ЭФК. В приложении 1 представлен отчет о переработке опытной партии раствора на тринатрийфосфат.

Далее, для отправки растворов МНФ в производство тринатрийфосфата их смешивают с кислотой Т2, содержащей 40 % P_2O_5, в соотношении, обеспечивающем содержание P_2O_5 в продукционном растворе согласно стандарту организации СТО 001-00209450-2005 «Кислота ортофосфорная очищенная с добавкой мононатрийфосфата», не менее 36 %. В работе приведены составы некоторых очищенных растворов МНФ и полученных из них растворов кислоты ортофосфорной очищенной с добавкой мононатрийфосфата. Лабораторный опыт показал, что загрязненный уголь может быть регенерирован путем промывки 10−11% содовым раствором и водой уже при комнатной температуре. На один объем загрязненного угля при этом требуется 12−13 объемом содового раствора и 7−8 объемов воды. Причем, для более полной регенерации желательно весь содовый раствор вводить и выводить тремя-четырьмя порциями, а водную промывку производить двукратно (за два приема). Содержание ГВ в конечном содовом растворе после регенерации составляет 2,5−3 мг/мл, а в промывных водах - около 0,2 мг/мл. Отмывку угля и двукратную водную промывку необходимо производить каждый раз при перемешивании в течение 10−15 мин. Аналогично проводить операцию регенерации фильтровального полотна.

Щелочная регенерация экстрагента проводится раствором каустической соды. Промывные растворы, содержащие раствор мононатрийфосфата и очищенные от примесей смолистых веществ, смешиваются с очищенной фосфорной кислотой, содержащей не менее 40 % P_2O_5 и передаются в производство тринатрийфосфата. Представлялось целесообразным провести исследования по регенерации органического растворителя другими щелочными растворами для выяснения возможности получения в качестве побочного продукта на стадии регенерации экстрагента иных фосфорнокислых солей, помимо натриевых.

Таким образом оба способа регенерации считаются эффективными и выбор конкретного способа будет основываться на особенностях технологического процесса очистки экстракционной фосфорной кислоты от примесей и от состава очищаемого экстрагента.

Список литературы:

1. Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). − Л. : Химия, 1974. − 1556 с.

2. Копылев Б. А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. − Л. : Химия, 1981. – 224 с.

3. Левин Б. В. Современное состояние и перспективы развития производства очищенной фосфорной кислоты / А. В. Гриневич, В. Г. Мошкова. − М. : 2004.− 389 с.

4. Смирнова Е. В. Получение ЭФК из низкосортного фосфатного сырья и ее глубокая очистка методом перекристаллизации. − М. : 2003. – 18 с.

5. Гриневич А. В. О расчете пульсационных колонн для очистки ЭФК трибутилфосфатом. Хим. технология. − 2003. – 625 с.