

Методом разложения фосфатов серной кислотой в промышленности получают фосфорную кислоту. Однако при этом одновременно образуется осадок в виде труднорастворимого сульфата кальция (фосфогипс): $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{CaSO}_4 + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HF}$ (1) Поэтому в производстве экстракционной фосфорной кислоты из природных фосфатов образуется большое количество отходов в виде фосфогипса. Огромные массы фосфогипса находятся под открытым небом и подвергаются воздействию атмосферных осадков, что приводит к загрязнению грунтовых вод. Кроме того, из фосфогипса в атмосферу испаряются токсичные остаточные соединения фтора, что приводит к еще большему загрязнению окружающей среды. Количество фосфогипса скопившегося на заводах мира составляет более 200 млн т. Из общего количества накопленного фосфогипса в настоящее время утилизируется всего около 10 %. В отечественной практике фосфогипс на заводах не перерабатывается. Однако известно, что за рубежом около 3 млн. тонн фосфогипса перерабатывается в гипсовые вяжущие, цемент и другие материалы. При этом производится 1.9 млн.т. вяжущих материалов [1,4]. На рис. 1 показаны кривые термограммы фосфогипса, из которых видно, что при температуре более 1200°C начинается интенсивное разложение фосфогипса. В области 100-150°C происходит испарение связанной воды. При температуре 1200°C требуется всего лишь 2 минуты, а при температуре 1300°C процесс завершается меньше чем за минуту. Это означает, что процесс разложения фосфогипса можно осуществить в известных вращающихся барабанных печах. Однако при термическом способе переработки фосфогипса сложными являются экологические проблемы по очистке отходящих газов от смеси пыли CaO , соединений фтора, хлора и других токсичных веществ. Следует отметить, что в Казани разработаны и внедрены в производство высокоэффективные вихревые аппараты мокрой очистки газов от пыли, которые могут быть применены при решении экологических проблем процессов разложения фосфогипса [2,3].

Рис. 1 - Кривая ТГ-ДТА образца фосфогипса Для исследования процесса термического разложения фосфогипса создана экспериментальная установка, схема которой представлена на рис.2. Рис. 2 - Схема экспериментальной установки для исследования закономерностей процесса разложения фосфогипса: 1 - весы лабораторные электронные; 2 - трансформатор; 3 милливольтметр; 4 - печь; 5 - термopара; 6 - кварцевый реактор; 7 - держатель; 8 - штатив; 9 - лапка - держатель Кварцевый реактор установлен на весах, что позволило определять вес навески в динамике процесса разложения. Из линий, представленных на рис. 3 можно сделать вывод, что уравнение скорости разложения фосфогипса имеет вид уравнения нулевого порядка по массовой доле фосфогипса: $-dm/dt=k$, (2) где m - масса навески фосфогипса с добавлением угля. Рис. 3 - Изменение массы навески в процессе термического разложения фосфогипса с добавлением угля при разной температуре ведения процесса: 1 - 800°C; 2 - 900 °C; 3 - 1000°C

Следует отметить, что механизм процесса разложения фосфогипса от начала до

конца разложения остается практически постоянным. Зависимость константы скорости процесса от температуры в аррениусовских координатах представлена на рис. 4 и описывается уравнением: $\ln k = 2,935 - 4,69/T$ (3) Рис. 4 - Зависимость константы скорости процесса термического разложения фосфогипса от температуры в аррениусовских координатах По уравнению (3) величина энергии активации для образца на основе смеси фосфогипса с углем составляет 70 КДж/моль. Для образца на основе смеси гипса с углем величина энергии активации меньше и составляет 17 кДж/моль. С целью дальнейшей интенсификации процесса разложения фосфогипса исследовано влияние различных добавок на процесс разложения. Известно, что добавки SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 за счет взаимодействия с сульфатом кальция существенно повышают скорость разложения сульфата кальция и сдвигают начало реакции в область более низкой температуры. Выявлено, что наиболее существенное влияние на процесс разложения оказывают оксид кремния и антрацит. Так же было исследовано влияние различных способов продувки раскаленного фосфогипса воздухом, азотом и углекислым газом. Экспериментальное исследование показало, что эффективная переработка фосфогипса происходит при двухступенчатом обжиге с добавлением угля на каждой ступени. Кроме того, необходима продувка раскаленного фосфогипса углекислым газом. Однако, при термическом разложении фосфогипса протекает не только образование оксида кальция, но и диоксида серы. Выводы: Переработка фосфогипса является сложной науднотехнической проблемой. На основе комплексного исследования процесса термического разложения фосфогипса подтверждена практическая возможность получения гипсовых вяжущих, что позволит решить широкую совокупность научно – технических, экологических, экономических и производственных проблем крупнейших отечественных заводов производства экстракционной фосфорной кислоты и фосфатных удобрений.