



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Vaiva Panasevičienė

EKSTRAKČINĖS FOSFORO RŪGŠTIES VALYMAS

Baigiamasis magistro projektas

Vadovas
Doc. dr. Rasa Šlinkšienė

KAUNAS, 2016

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

EKSTRAKČINĖS FOSFORO RŪGŠTIES VALYMAS

Baigiamasis magistro projektas

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

Vadovas

Doc. dr. Rasa Šlinkšienė

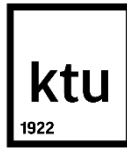
Recenzentas

AB „Lifosa“ kokybės
kontrolės skyriaus viršininkė
Ina Grinienė

Projektą atliko

Vaiva Panasevičienė

KAUNAS, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Vaiva Panasevičienė

Studijų programa Cheminė technologija ir inžinerija (kodas 612H81001)

„Ekstrakcinės fosforo rūgšties valymas“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2016 m. gegužės mėn. __ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Vaiva Panasevičienė** baigiamasis darbas tema „Ekstrakcinės fosforo rūgšties valymas“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. dr. E.Valatka

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros vedėja
prof. dr. I. Ancutienė

Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-1
2016 m. balandžio mėn. 26 d.

2016 m. vasario mėn. 25 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentui (-ei) **Vaivai Panasevičienei**

1. Darbo tema: *Ekstrakcinės fosforo rūgšties valymas*
2. Darbo tikslas – *parinkus, pritaikiusi ir panaudojus tinkamus fosforo rūgšties valymo būdus sukurti valymo technologiją, skirtą įmonėje AB „Lifosa“ gaminamai ekstrakcinei fosforo rūgščiai valyti;*
3. Darbo sudėtinės dalys:
 - 3.1. *Santrauka*
 - 3.2. *Turinys*
 - 3.3. *Įvadas*
 - 3.4. *Literatūros apžvalga*
 - 3.5. *Metodinė dalis*
 - 3.6. *Rezultatai ir jų analizė*
 - 3.7. *Išvados*
 - 3.8. *Bibliografinių nuorodų sąrašas*
 - 3.9. *Autoriaus CV*

Užduoties išdavimo data 2016 m. vasario mėn. 08 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2016 m. gegužės 27 d.

Vadovas: doc. dr. Rasa Šlinkšienė
(vardas, pavardė)

2016-02-08
(parašas, data)

Užduotį gavau: Vaiva Panasevičiėnė
(studento vardas, pavardė)

2016-02-08
(parašas, data)

Panasevičienė V. Ekstrakcinės fosforo rūgšties valymas. Chemijos inžinerijos magistro baigiamasis darbas / darbo vadovas doc. dr. Rasa Šlinkšienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra.

Mokslo kryptis ir sritis: Technologijos mokslai, chemijos inžinerija

Reikšminiai žodžiai: *ekstrakcinė fosforo rūgštis, Kovdoro apatitas, desulfatizacija, ekstrakcija, aktyvinta anglis, maistinė fosforo rūgštis*

Kaunas, 2016. 85 p.

SANTRAUKA

Magistro baigiamojo darbo tema – „Ekstrakcinės fosforo rūgšties valymas“. Šiame darbe buvo naudojama AB „Lifosa“ ekstrakciniu būdu pagaminta fosforo rūgštis. Darbe ekstrakcinė fosforo rūgštis (EFR), siekiant pašalinti sulfatus, buvo valoma Kovdoro apatitu (KA), kuris į gamyklą tiekiamas iš Murmansko srities, Rusijoje. Fosforo rūgšties valymas, siekiant pašalinti daugelio metalų jonus, (Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+} , As^{3-} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , K^{+} , Na^{+} , Ti^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , V^{2+} , Zn^{2+}) buvo vykdomas ekstrahuojant fosforo rūgštį chemiškai švairiu organiniu tirpikliu (metilizobutilketonu – MIBK). Gelsva fosforo rūgšties spalva pašalinta naudojant chemiškai švairią aktyvintą anglį. Darbo metu atliktas fosforo rūgšties pentoksido koncentracijos nustatymas. Metalų analizė rūgštyje nustatyta ICP – OES spektrometru. Sulfatų kiekis ekstrakcinėje fosforo rūgštyje priklauso nuo Kovdoro apatito kiekio joje. Didėjant stechiometriniam fosforo rūgšties ir apatito santykiui sulfatų kiekis mažėja. Mažiausias sulfatų kiekis (0,02 %) nustatytas esant stechiometriniam santykiui EFR:KA=1:1,5. Desulfatizacijos proceso efektyvumą įtakoja temperatūra. Vykdamas desulfatizacijos ir ekstrakcijos procesą siekiama mažiausiomis energetinėmis sąnaudomis pasiekti didžiausią efektyvumą. Mažiausias sulfatų kiekis fosforo rūgštyje po desulfatizacijos nustatytas, procesą vykdamas 80 °C temperatūroje. Ekstrakcijos procesas vykdomas, esant desulfatizuotos fosforo rūgšties ir MIBK santykiui 1:3. Siekiant ekonominės naudos organinis tirpiklis skiedžiamas vandeniu iki 60, 55 ir 50 %. Ekstrahuojant fosforo rūgštį, kuri buvo desulfatizuota 70, 80 ir 90 °C temperatūroje, didžiausias tiriamų jonų sumažėjimas nustatytas 70 °C ir 80 °C desulfatizuotose rūgštyse. Aktyvinta anglimi valant fosforo rūgštį sumažėjo daugelio jonų (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , K^{+} , Ti^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , V^{2+}) koncentracija, gautas skaidrus bespalvis tirpalas. Įvertinant gautus eksperimentinius rezultatus, darbe pateikti ekstrakcinės fosforo rūgšties valymo technologiniai sprendimai.

Darbo apimtis 85 puslapiai, jį sudaro santrauka, paveikslų ir lentelių sąrašas, įvadas, literatūros apžvalga, metodinė dalis, tyrimo rezultatai ir jų aptarimas, technologiniai sprendiniai, išvados, literatūros sąrašas, priedai ir gyvenimo aprašymas. Darbe yra 34 paveikslai ir 12 lentelių.

Panasevičienė V. Purification Of Wet-process Phosphoric Acid. *Master's thesis in Chemical Engineering / supervisor doc. dr. Rasa Šlinkšienė. The Faculty of Chemical technology, Kaunas University of Technology.*

Research area and field: Technological studies, chemical engineering.

Key words: extractive phosphorous acid, Kovdor apatite, desulfurization, extraction, active carbon, nutritional phosphorous acid.

Kaunas, 2016. 85 p.

SUMMARY

The topic of the Master Theses is “Cleaning of Extractive Phosphorous Acid”. The phosphorous acid extracted by AB “Lifosa” was used. The extractive phosphorous acid (EPA) was cleaned by Kovdor apatite (KA) supplied to the factory from Murmansk district (Russia) in order to remove sulphates. The phosphorous acid was cleaned from many metal ions (Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+} , As^{3-} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , Na^+ , Ti^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , V^{2+} , Zn^{2+}) by extracting phosphorous acid using chemically clean organic solvent (methylisobutylketone – MIBK). The yellowish colour of phosphorous acid was removed using the chemically clean activated carbon. The concentration of phosphorous acid pentoxide was determined during the work. The metal analysis in the acid was performed by ICP – OES spectrometer. The amount of sulphates in extractive phosphorous acid depends on the amount of Kovdor apatite. As the stoichiometric ratio of phosphorous acid and apatite is increasing, the number of sulphates is decreasing. The smallest amount of sulphates (0,02 %) was determined at stoichiometric ratio EPA:KA=1:1,5. The effectiveness of desulfurization process is affected a lot by temperature. It is attempted to achieve the biggest effectiveness of desulfurization and extraction process with the smallest energy expenditure. The smallest amount of sulphates in phosphorous acid after the desulfurization was determined at 80°C temperature. The extraction process is carried out when the ration of desulfurized phosphorus acid and MIBK is 1:3. In order to achieve economic benefit, the organic solvent is diluted with water up to 60, 55 and 50 %. When phosphorous acid desulfurized at 0, 80 and 90 °C temperatures was extracted, the biggest reduction of researched ions was determined in acids desulphated at 70°C and 80°C. Using activated carbon the concentration of majority of ions (Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , Ti^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , V^{2+}) was reduced and clear colourless solution was received. In assessment of the received experimental results, the technological solutions of cleaning of extractive phosphorous acid were presented in the work.

The work has 85 pages containing summary, list of pictures and tables, introduction, review of literature, methodical part, research results and their discussion, technological solutions, conclusions, bibliographical list, annexes and curriculum vitae. The work has 30 pictures and 12 tables.

TURINYS

SUMMARY	3
PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS	1
LENTELIŲ SĄRAŠAS	3
ĮVADAS	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	6
1.1 Fosforo rūgštis (H ₃ PO ₄)	6
1.1.1 Ekstraktinė fosforo rūgštis	6
1.1.2 Terminė fosforo rūgštis.....	9
1.2 Fosforo rūgšties gamybos technologijos.....	10
1.3 Ekstraktinės fosforo rūgšties valymo būdai	13
1.3.1 Desulfatizacija: nusodinimo metodas	14
1.3.2 Ekstrahavimas.....	15
1.3.3 Fluoro pašalinimas.....	17
1.3.4 Spalvos pašalinimas.....	17
1.3.5 Kristalizacija.....	18
1.3.6 Membraninis atskyrimas.....	19
1.4 Išvalytos ekstraktinės fosforo rūgšties naudojimas	20
2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKOS.....	22
2.1 Naudotos medžiagos	22
2.2 Desulfatizacija	22
2.3 P ₂ O ₅ nustatymas fosforo rūgštyje diferenciniu fotometriniu metodu	23
2.4 Metalų nustatymas ICP – OES spektrometru	23
2.5 Ekstrakcija	24
2.6 Mikroskopinės nuotraukos.....	25
2.7 Spalvos pašalinimas naudojant aktyvintą anglį	25
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	26
3.1 Fosforo rūgšties ir Kovdoro apatito sudėties vertinimas.....	26
3.2 Fosforo rūgšties sąveika su Kovdoro apatitu	27
3.3.1 Ekstrakcija	44
3.3.2 Fosforo rūgšties valymas organiniu tirpikliu	48
3.3.3 Ekstrahuotos fosforo rūgšties valymas aktyvinta anglimi	52
3.4. Technologiniai sprendimai	53
IŠVADOS.....	57
LITERATŪROS SĄRAŠAS	58
PRIEDAI	60
GYVENIMO APRAŠYMAS	85

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1 pav. Ekstrakcinės fosforo rūgšties gamybos schema	11
2 pav. Terminės fosforo rūgšties gamybos schema.....	12
3 pav. Ekstrakcijos proceso blokinė schema	24
4 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,5 ir 80 °C temperatūrai.....	28
5 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 80 °C temperatūrai, stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,5 ir desulfatizaciją vykdant:	29
6 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,75 ir 70 °C temperatūrai.....	31
7 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,75 ir 90 °C temperatūrai.....	31
8 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 90 °C temperatūrai, stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,75 ir desulfatizaciją vykdant 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60 min.....	32
9 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1 ir 70 °C temperatūrai.....	34
10 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1 ir 80 °C temperatūrai.....	34
11 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1 ir 90 °C temperatūrai.....	35
12 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 80 °C temperatūrai, stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1 ir desulfatizaciją vykdant 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60 min	36
13 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,25 ir 70 °C temperatūrai.....	38
14 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,25 ir 80 °C temperatūrai.....	38
15 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,25 ir 90 °C temperatūrai.....	39
16 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 70 °C temperatūrai, stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,25 ir desulfatizaciją vykdant: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60 min.	40
17 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,5 ir 70 °C temperatūrai.....	42
18 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,5 ir 80 °C temperatūrai.....	42
19 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,5 ir 90 °C temperatūrai.....	43
20 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 70 °C temperatūrai, stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,5 ir desulfatizaciją vykdant: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60 min ...	43
21 pav. Prieš ekstrakciją ir po ekstrakcijos gautos fosforo rūgšties cheminė sudėtis, kai EFR:MIKB santykis 1:2.....	45
22 pav. Prieš ekstrakciją ir po ekstrakcijos gautos fosforo rūgšties cheminė sudėtis, kai EFR:MIKB santykis 1:3.....	45
23 pav. Prieš ekstrakciją ir po ekstrakcijos gautos fosforo rūgšties cheminė sudėtis, kai EFR:MIKB santykis 1:4.....	46

24 pav. Prieš ekstrakciją ir po ekstrakcijos gautos fosforo rūgšties cheminė sudėtis, kai EFR:MIKB santykis 1:6.....	47
25 pav. Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4-} jonų koncentracija skirtingoje temperatūroje (70, 80 ir 90 °C) desulfatizuotoje fosforo rūgštyje po ekstrakcijos	49
26 pav. Mn^{2+} , K^+ , Na^+ , Ti^{2+} jonų koncentracija skirtingoje temperatūroje (70, 80 ir 90 °C) desulfatizuotoje fosforo rūgštyje po ekstrakcijos.....	50
27 pav. As^{3-} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , V^{2+} , Zn^{2+} jonų koncentracija skirtingoje temperatūroje (70, 80 ir 90 °C) desulfatizuotoje fosforo rūgštyje po ekstrakcijos.....	50
28 pav. Ekstrakcinės fosforo rūgšties spalvos kaita.....	53
29 pav. Ekstrakcinės fosforo rūgšties valymo blokinė schema.....	53
30 pav. Fosforo rūgšties desulfatizacijos schema	54
31 pav. Desulfatizuotos fosforo rūgšties koncentravimas.....	54
32 pav. Fosforo rūgšties ekstrakcijos schema	55
33 pav. Išvalytos fosforo rūgšties koncentravimas ir MIBK atskyrimas	55
34 pav. Išvalytos fosforo rūgšties spalvos pašalinimas bei galutinis koncentravimas.....	56

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1 lentelė. Išvalytos ekstrakcinės fosforo rūgšties sudėtis	13
2 lentelė. Ekstrakcinės fosforo rūgšties cheminė sudėtis	26
3 lentelė. Kovdoro apatito charakteristika.....	27
4 lentelė. Fosforo rūgšties cheminė sudėtis, po desulfatizacijos proceso, esant 80 °C temperatūrai ir stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,5	28
5 lentelė. Fosforo rūgšties cheminė sudėtis, po desulfatizacijos proceso, esant 70, 80, 90 °C temperatūrai ir stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,75	30
6 lentelė. Fosforo rūgšties cheminė sudėtis, po desulfatizacijos, esant 70, 80, 90 °C temperatūrai ir stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1	33
7 lentelė. Fosforo rūgšties cheminė sudėtis, po desulfatizacijos proceso, esant 70, 80, 90 °C temperatūrai ir stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,25	37
8 lentelė. Fosforo rūgšties cheminė sudėtis, po desulfatizacijos proceso, esant 70, 80, 90 °C temperatūrai ir stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,5	41
9 lentelė. Išvalytos fosforo rūgšties koncentravimo parametrai.....	47
10 lentelė. Ekstrakcijai naudojamų pradinių fosforo rūgščių cheminė sudėtis, esant skirtingai temperatūrai.....	48
11 lentelė. Skirtingoje temperatūroje desulfatizuotos fosforo rūgšties koncentravimo parametrai po valymo ekstrahavimo metodu	51
12 lentelė. Fosforo rūgšties cheminė sudėtis po sąveikos su aktyvinta anglimi.....	52
13 lentelė. Pagrindinių medžiagų kiekiai, reikalingi 1 tonai produkcinės fosforo rūgšties gauti .	56

ĮVADAS

Pasaulio rinkoje šiuo metu yra padidėjęs švrios fosforo rūgšties poreikis. Ypatingai švri fosforo rūgštis įvardijama kaip pagrindinis komponentas ploviklių, maisto, dantų pastos bei trašų pramonėje. Fosforo rūgštis yra gaminama keletu skirtingų būdų, iš kurių populiariausi: terminis fosforo rūgšties gamybos būdas, bei ekstrakcinis fosforo rūgšties gamybos būdas. Terminė fosforo rūgštis gaminama redukuojant fosfatines žaliavas, po to vykdant oksidaciją ir hidrataciją. Ekstrakcinė fosforo rūgštis gaminama fosfatines žaliavas skaidant sieros rūgštimi. Tokiu būdu pagaminta rūgštis savo sudėtyje sukaupia nemažai priemaišų, tokių kaip Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+} , As^{3-} , Pb^{2+} , Cd^{2+} . Nepageidaujamų priemaišų kiekis ekstrakcinėje fosforo rūgštyje priklauso nuo naudojamų žaliavų kokybės. Dažniausiai ekstrakcinė fosforo rūgštis gaminama iš apatitų ir fosforitų, kurių sudėtyje yra gausybė priemaišų, todėl beveik 95 % šios rūgšties naudojama tik trašų pramonėje. Fosforo rūgštis valoma tam, kad būtų galima ją naudoti ypatingai aukštos kokybės reikalaujančiose pramonės šakose, tokiose kaip maisto ar kosmetikos pramonė.

Fosforo rūgšties valymas daugeliui žmonių gali reikšti skirtingus dalykus. Tiems, kurie verčiasi trašų gamyba, rūgšties valymas tai nuosėdų pašalinimas filtravimo būdu, tiems kurie gamina maisto produktus, ar kosmetikos priemones – cheminių elementų sumažinimas, pagal produkto specifikacijas, iki minimalaus nustatyto kiekio.

Švrios fosforo rūgšties specifikacijos, kuriose nustatytas maksimalus priemaišų kiekis, koncentracija ir produkto išvaizda, tai pardavėjų ir pirkėjų susitarimas.

Ekstrakcinė fosforo rūgštis gali būti valoma daugeliu būdu: skysčių – skysčių ekstrakcija, kietų medžiagų – skysčių ekstrakcija, desulfatizacija, kristalizacija, koncentracija panaudojant aktyvintą anglį ir elektrolizė. Fosforo rūgšties valymo būdai pasirenkami atsižvelgiant į ekonominį faktorių. Terminės fosforo rūgšties valymas – brangus procesas, naudojamas tik tada, kai pajamos viršija išlaidas, t. y., farmacijos, maisto bei cheminių ploviklių pramonėje. Ekstrakcinės fosforo rūgšties valymas – pigesnis procesas, tinkamesnė alternatyva maisto pramonei [32].

Desulfatizuojant apatitu ekstrakcinę fosforo rūgštį pašalinama didžioji dalis joje esančių sulfatų. Sulfatai rūgštyje suformuoja kalcio sulfatą, kuris blogina švarumo rodiklius. Ekstrakcijos metu, naudojant organinius tirpiklius iš fosforo rūgšties į vandeninę fazę pasišalina katijoninės ir anijoninės priemaišos. Ekstrakcinės fosforo rūgšties spalvos pakeitimo metu, pasišalina organinės medžiagos. Gelsvai žalsvą spalvą fosforo rūgštyje lemia geležies, vanadžio ir chromo jonai.

Darbo tikslas – parinkus, pritaikiusi ir panaudojus tinkamus fosforo rūgšties valymo būdus sukurti valymo technologiją, skirtą įmonėje AB „Lifosa“ gaminamai ekstrakcinei fosforo rūgščiai valyti;

Darbo uždaviniai:

1. Atlikti išsamią ekstrakcinės fosforo rūgšties valymo būdų analizę.
2. Įvertinus ekstrakcinės fosforo rūgšties sudėtį, atlikti desulfatizaciją ir nustatyti optimalius šio proceso parametrus: komponentų santykius, temperatūrinį režimą, trukmę.
3. Nustatyti optimalius desulfatizuotos fosforo rūgšties ekstrakcijos parametrus: tirpiklį, komponentų santykį, temperatūrą.
4. Atlikti ekstrahuotos fosforo rūgšties spalvos pašalinimą naudojant aktyvintą anglį.
5. Pateikti ekstrakcinės fosforo rūgšties valymo technologinius pasiūlymus.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Fosforo rūgštis (H_3PO_4)

Ortofosforo rūgštis yra neorganinė rūgštis, kurios cheminė formulė yra H_3PO_4 . Ortofosforo rūgšties molinė masė – 98,0 g/mol, virimo temperatūra – 158 °C, o lydymosi temperatūra – 42,35 °C. Gryna ortofosforo rūgštis yra kietos agregatinės būsenos, išsilydžiusi tampa bespalviu skysčiu. Dažniausiai naudojama vandeninė ortofosforo rūgštis [1].

Ortofosforo rūgštis gaminama fosfatinę žaliavą neutralizuojant sieros rūgštimi reaktoriuje ar keliuose reaktoriuose ir susidarant šalutiniam produktui – dihidračiam kalcio sulfatui, kuris dažniausiai vadinamas fosfogipsu. Reakcija dažniausiai vykdoma 70 – 80 °C temperatūroje. Reaktoriuje susidariusi pulpa filtruojama, o gautas nuosėdų sluoksnis ant filtro perplaunamas vandeniu, kuris vėliau grąžinamas į reaktorių. Susidaręs fosfogipsas yra gamybos atlieka, kuri sandėliuojama, arba panaudojama kitoms ūkio reikmėms, tokioms, kaip tinko plokščių gamyba [2]. Iš susidariusio fosfogipso tinko plokštės yra gaminamos Belgijoje ir Japonijoje, tačiau šis atliekų panaudojimo būdas nėra ekonomiškai efektyvus [3].

Ortofosforo rūgštis gaminama dviem būdais: ekstraciniu ir terminiu.

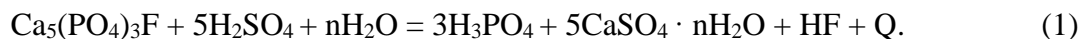
1.1.1 Ekstracinė fosforo rūgštis

Ekstracinė fosforo rūgštis techninėje literatūroje vadinama ortofosforo rūgštimi ir išreiškiama formule H_3PO_4 (molekulinis svoris 97,97 g/mol.). Fosforo rūgštis gaunama pushidratiniu arba dihidratiniu būdu skaidant fosfatinę žaliavą sieros rūgštimi. Kai reaktoriuje pasiekiamas 75 °C temperatūra pushidračių padaugėja, o dihidračių sumažėja. Šios sąlygos lemia susidariusios pulpos filtravimo efektyvumą. Kuo aukštesnė reakcijos temperatūra, tuo didesnis skysčių ir garų korozinis aktyvumas. Fosfatinė žaliava yra išdžiovinama, susmulkinama ir transportuojama į reaktorių kartu su sieros rūgštimi. Gauta pulpa susideda iš fosforo rūgšties, kalcio sulfato (fosfogipso) ir nedidelio kiekio kitų junginių. Priklausomai nuo temperatūrinio režimo ir fosforo rūgšties koncentracijos pulpoje, skaidymo proceso metu kalcio sulfatas gali susidaryti dihidračio ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) arba pushidračio ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) pavidalo. Susidariusi pulpa filtruojama, atskiriama produkcinė fosforo rūgštis ir fosfogipsas. Iš fosfogipso išplaunami fosforo rūgšties likučiai [2].

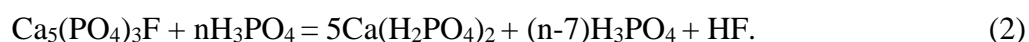
Remiantis mokslininkų duomenimis, Jungtinėse Amerikos Valstijose gaminant ekstracinę fosforo rūgštį dažniausiai naudojamas gamybos būdas, kai susidaro dihidratis kalcio sulfatas, o

Japonijoje – pushidratis. Fosforo rūgštį gaminant pushidračio metodu gaunamos didesnės P₂O₅ koncentracijos bei susidaro mažiau priemaišų, nei naudojant dihidračio metodą [4].

Ekstrakcinė fosforo rūgštis yra gaminama fosfatinę žaliavą skaidant sieros rūgštimi pagal šią reakciją [2]:



Pulpos takumas reguliuojamas palaikant skystosios (s) ir kietosios (k) fazių santykį S:K=2,0:2,8. Fazių santykio S:K išlaikymui, pulpa maišoma su grįžtamąja fosforo rūgštimi, kuri gaunama vandenių praplaunant susidariusį fosfogipsą. Todėl praktiškai, fosfatinė žaliava yra skaidoma sieros ir fosforo rūgščių mišiniu. Pradžioje fosfatinė žaliava dalinai reaguoja su fosforo rūgštimi:



Po to, reaguojant su sieros rūgštimi, kalcio jonai yra nusodinami iš tirpalo:



Tuo pat metu sieros rūgštis skaido likusią, t. y., nesureagavusią su fosforo rūgštimi fosfatinę žaliavą. Reakcijos metu skaidomi ir kiti žaliavos sudėtyje esantys mineralai [2].

Fosfogipso kristalai turi būti gerai išplaunami siekiant, kad juose liktų kuo mažesnė P₂O₅ koncentracija [3].

Didžioji dalis pagamintos ekstrakcinės fosforo rūgšties yra 26 – 30 % P₂O₅ koncentracijos. Tačiau dažniausiai ji yra toliau koncentruojama iki 40 – 55 % P₂O₅.

Aukštas P₂O₅ reikalingas norint gaminti mineralines trąšas, kuriose būtų didelė fosforo koncentracija. Ekstrakcinė fosforo rūgštis, kuri tiekama amonio hidrofosfatui (DAP) gaminti turi būti 40 – 42 % P₂O₅ koncentracijos. Kitoms mineralinėms trąšoms ar fosforo rūgšties valymui skirtos rūgšties koncentracija turi siekti 52 – 54 % P₂O₅ koncentraciją [6].

Pagrindinės ekstrakcinės fosforo rūgšties gamybos stadijos yra [7]:

1. Žaliavų tiekimas į reaktorių;
2. Fosfatinės žaliavos skaidymas;
3. Pulpos filtravimas;
4. Fosfogipso transportavimas;
5. Fluoro dujų absorbcija;
6. Fosforo rūgšties išgarinimas;
7. Produkcijos saugojimas, tiekimas vartotojams.

Ekstrakcinė fosforo rūgštis yra tiršta, galinti sudaryti įvairių koncentracijų vandeninius tirpalus. Fosforo rūgšties vandeniniuose tirpaluose esantys anijonai didina jos tankį, tačiau jų įtaka mažesnė nei esant ekvivalentiniam P₂O₅ kiekiui. Vandenilio fluoridas (HF) rūgšties tankį

padidina nežymiai. Didžiausias rūgšties tankio padidėjimas pastebimas (beveik toks pat kaip pridėjus P_2O_5) joje esant H_2SiF_6 . Rūgšties tankis, kurioje yra šiek tiek sieros rūgšties, didėja, didėjant aliuminio trioksido (Al_2O_3), geležies trioksido (Fe_2O_3), magnio oksido (MgO), natrio šarmo ($NaOH$) priemaišų kiekiui. Didžiausią įtaką turi trioksidai [4].

Fosforo rūgšties tirpalų, kuriuose yra priemaišų, klampumas didėja priklausomai nuo joje esančių anijonų ir katijonų prigimties. Chloro (Cl^-) ir fluoro (F^-) jonai, klampumo praktiškai nekeičia. Klampumas labai padidėja įpylus į tirpalą dihidrofosfato ($H_2PO_4^-$) ir šiek tiek mažiau hidrosulfato jono (HSO_4^-). Aliuminio (Al^{3+}), geležies (Fe^{3+}), magnio (Mg^{2+}) ir natrio (Na^{2+}) jonų įtaka rūgšties klampumui praktiškai vienoda. Techninės fosforo rūgšties (25 % P_2O_5), gautos ekstrakcijos būdu iš apatito koncentrato klampumas 1,5 karto didesnis nei tokios pat koncentracijos kitų tirpalų [8].

Fosforo rūgštis ir jos kristalohidračiai sudaryti iš tetraedrinių PO_4 grupių, kurios sujungtos vandenilinėmis jungtimis. Ši struktūra nulemia koncentruotų ortofosforo rūgšties tirpalų sirupo pavidalo būseną [5, 6, 14].

Gaminant ekstrakcinę fosforo rūgštį susiduriama su dviem rimtomis problemomis, t. y., fluoro garais bei dideliu kiekiu kalcio sulfato, kuris kaupiasi kaip atliekos ir nėra efektyviai perdirbamas. Pagaminus toną ekstrakcinės fosforo rūgšties susidaro 5 tonos gipso. Jeigu gaminat ekstrakcinę fosforo rūgštį yra naudojamos pakankamai geros kokybės, be radioaktyvių elementų ir sunkiųjų metalų fosfatinės žaliavos, tai susidariusį fosfogipsą galima naudoti kitose pramonės šakose. Be to fosfogipsas turi būti pakankamai išplautas, kad jame neliktų P_2O_5 [9].

Tačiau pasak kitų literatūros šaltinių tokios sąlygos retai yra įgyvendinamos, todėl fosfogipsas yra sandėliuojamas ir kaupiamas įmonių teritorijose. Sandėliuojant fosfogipsą, jį reikia tinkamai prižiūrėti, kad jame esantys elementai, kurie dažnai yra sunkieji metalai, neužterštų gėlo vandens. Siekiant iki minimalaus kiekio sumažinti P_2O_5 koncentraciją fosfogipse svarbiausia tinkamai atlikti kristalizacijos procesą. Filtrai turi būti nepažeisti, plovimas atliekamas ilgai ir tinkamu vandeniu. Vandenyje, kuriuo plaunamas fosfogipsas, turi likti 2 – 3 % SO_4^{2-} [10].

Ekstrakcinė fosforo rūgštis naudojama trąšoms, pašariniams fosfatams gaminti. Ši rūgštis bei jos druskos plačiai naudojamos buitines pramonėje. Natrio fosfatai naudojami vandens suminkštinimui, gaminant skalbimo priemones, flotacijos procese. Fosforo rūgštis ir dihidratiniai fosfatai naudojami organinės sintezės procese, sintetinio kaučiuko gamyboje, odos pramonėje ir kitose ūkio šakose [4, 5].

1.1.2 Terminė fosforo rūgštis

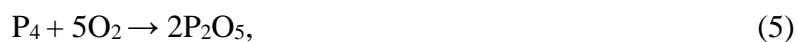
Fosforo rūgšties gamyba terminiu būdu vykdoma dviem etapais. Pirmajame etape iš fosfatinės uolienos išgaunamas elementinis fosforas. Antrajame – elementinis fosforas oksiduojamas oru. Taip gaunamas fosforo pentoksidas (P_2O_5), kuris vėliau hidratuojamas ir pagaminama fosforo rūgštis. Gaminant terminę fosforo rūgštį vyksta egzoterminės reakcijos [11].

Elementinį fosforą išgaunant iš fosfatinių uolienų, susidaro dujinis fosforas, anglies monoksidas ir skystas šlakas. Siekiant pašalinti dulkes, dujinė fazė pirmiausiai pereina per elektrinius filtrus. Tuomet dujinis fosforas išskiriamas kondensacijos būdu. Likusios dujos, kurios sudarytos iš anglies monoksido, panaudojamos kaip degimo dujos aglomeracijos krosnyje. Dujų likučiai gali būti sudeginami fakeluose. Skystas šlakas išpilamas iš krosnies į bunkerį ir panaudojamas dviem būdais [5]:

1. Didžioji dalis šlako naudojama kaip fosforo šlakas;
2. Likusioji dalis naudojama kaip ferofosforas (geležies ir fosforo lydinys).

Fosforo rūgšties gamyboje iš elementinio fosforo pirmiausia fosforas nukreipiamas į reakcijos talpą kartu su oru, tam, kad būtų galima oksiduoti fosforą iki P_2O_5 . Reakcijos talpoje skystasis fosforas yra deginamas 1650–2760 °C temperatūroje. Reakcijos metu išsiskirianti šiluma panaudojama aukšto slėgio garo gamybai [9].

Yra taikomos dvi šio proceso atmainos. Vienu atveju P_2O_5 absorbcija praskiesta fosforo rūgštimi vykdoma toje pačioje talpoje, kurioje vyksta fosforo oksidacija. Kitu atveju, P_2O_5 virtimo fosforo rūgštimi reakcija vyksta kitame absorbcijos bokšte. Šiuo būdu reakcijos metu atsipalaiduojanti energija panaudojama aukšto slėgio garo gavimui. Fosforo rūgšties gamyba iš elementinio fosforo yra aprašoma šiomis lygtimis [12]:



Pagaminta terminė fosforo rūgštis yra 75 – 85 % koncentracijos. Pagrindinės terminės fosforo rūgšties gamybos stadijos yra [9]:

1. Fosfatinių uolienų granuliu aglomeravimas ir džiovinimas aglomeracijos krosnyje;
2. Dulkių išdeginimas, išmetamųjų dujų sudeginimas fakeluose ir skysto šlako iš fosforo krosnių pašalinimas;
3. Fosforo oksidacija rūgšties gamybos įmonėse ir arseno pašalinimas iš rūgšties.

Pagaminta terminė fosforo rūgštis yra labai švari, joje sunkieji metalai randami tik ppm matavimo vienetais. Švari rūgštis gaunama tik tuomet, kai jos gamyboje naudojamas

dejonizuotas vanduo, kuris turi būti pašildomas iki tam tikros temperatūros. Naudojant dejonizuotą vandenį, terminės rūgšties gamybos kaštai didėja. Dar viena sunkinanti aplinkybė, gaminant terminę fosforo rūgštį yra korozija. Dauguma aparatūros turi būti pagaminta iš nerūdijančio plieno, kuris yra atsparus korozijai gaminant terminę fosforo rūgštį prie 60 °C temperatūros. Pakitus gamybos temperatūrai korozija ima plisti kartu paveikdama ir terminės fosforo rūgšties švarumą. Pats svarbiausias sunkusis elementas, kuris turi įtakos terminės fosforo rūgšties savybėms yra arsenas (As). Arsenas yra toksinis elementas, kurio koncentracija fosforo rūgštyje neturi viršyti 1 ppm, todėl kokybiškai pašalinamas nusėdinimo ir filtravimo būdu, panaudojant vandenilio sulfido (H₂S) dujas, natrio hidrosulfatą (NaHS) ar natrio sulfidą (Na₂S). Vandenilio sulfido dujos yra labai toksiškos, todėl geriausia priemonė pašalinti arseną iš terminės fosforo rūgšties yra natrio sulfido (Na₂S) naudojimas. Prieš pašalinant arseną jo koncentracija rūgštyje siekia 10 – 20 ppm. Po valymo arseno koncentracija rūgštyje dažniausiai siekia tik 0,1 ppm [5].

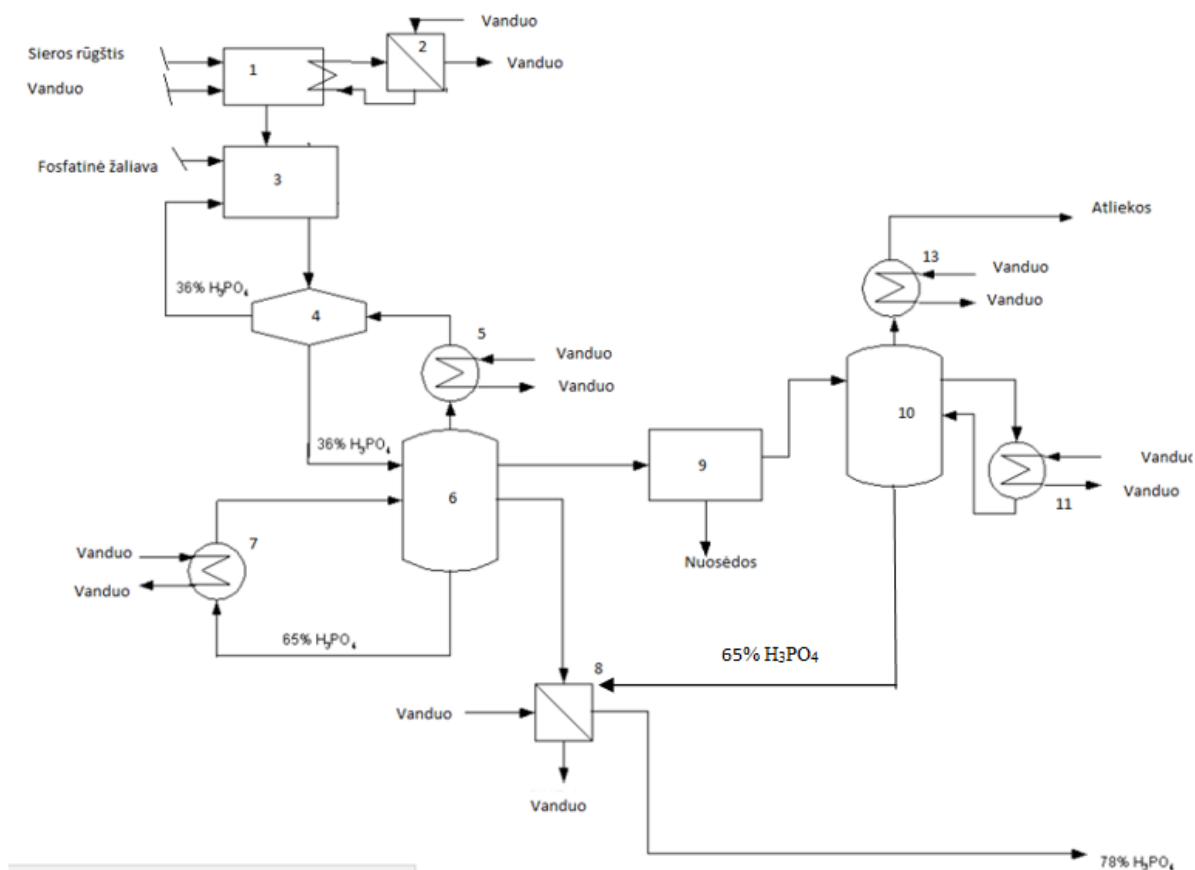
Daugelio autorių teigimu, šiuo metu tik apie 20 % pagaminto fosforo panaudojama terminėi fosforo rūgščiai gaminti. Ateityje žymus kiekis terminiu būdu pagamintos fosforo rūgšties bus naudojamas natrio fosfatų druskoms gaminti. Terminiu būdu fosforo rūgštis yra gaminama esant specialiam poreikiui, kai reikalinga ypatingai švari rūgštis – tai labai švariems cheminiams reagentams, farmacijoje, metalų paviršių poliravimui, mikroelektronikos pramonėje bei gėrimų parūgštinimui [5, 9, 11].

1.2 Fosforo rūgšties gamybos technologijos

Fosforo rūgšties gamybai gali būti naudojami skirtingi būdai, o tuo pačiu ir skirtingos technologinės schemos. Priklausomai nuo gamybos būdo gaunama fosforo rūgštis pasižymi skirtingomis savybėmis (koncentracija, švarumo laipsniu ir kt.) ir vadinama „ekstrakcine“ arba „termine“.

1 pav. pateikta viena iš ekstrakcinės fosforo rūgšties gamybos schemų. Fosfatinės žaliavos į reaktorių (3) tiekiamos iš žaliavų sandėlio. Sieros rūgštis iš sieros rūgšties saugyklų tiekama į aušintuvą (2), kuriama atvėsinama iki 70 °C temperatūros technologiniu vandeniu. Vanduo, kuris buvo naudojamas sieros rūgšties vėsinimui, pašalinamas į panaudoto vandens saugyklas. Atvėsinta sieros rūgštis tiekama į reaktorių (3). Fosfatinės žaliavos skaidymas sieros rūgštimi vyksta reaktoriuje (3). Reaktoriuje yra sumontuota nerūdijančio plieno pertvara, kuri eina nuo reaktoriaus krašto iki jo centro. Pertvaroje sumontuotas pulpos cirkulatorius. Pertvaros ir cirkulatoriaus pagalba pulpa juda pasirinkta kryptimi. Reaktoriuje sumontuotos maišyklės, kurios intensyviai maišo pulpą. Tai užtikrina geresnę žaliavos skaidymą ir apsaugo reaktorių

sienelės nuo aplipimo fosfogipsu. Reaktoriuje susidariusi pulpa tiekama į filtrą (4), kuriame yra nufiltruojama. Po filtravimo gauta 36 % koncentracijos rūgštis tiekama į garintuvą (6). Skaidant fosfatinę žaliavą rūgštimi, išsiskiria šiluma. Skaidymo temperatūra (87 – 97 °C) palaikoma kaitinant pulpą, šilumokaičio (7) pagalba.



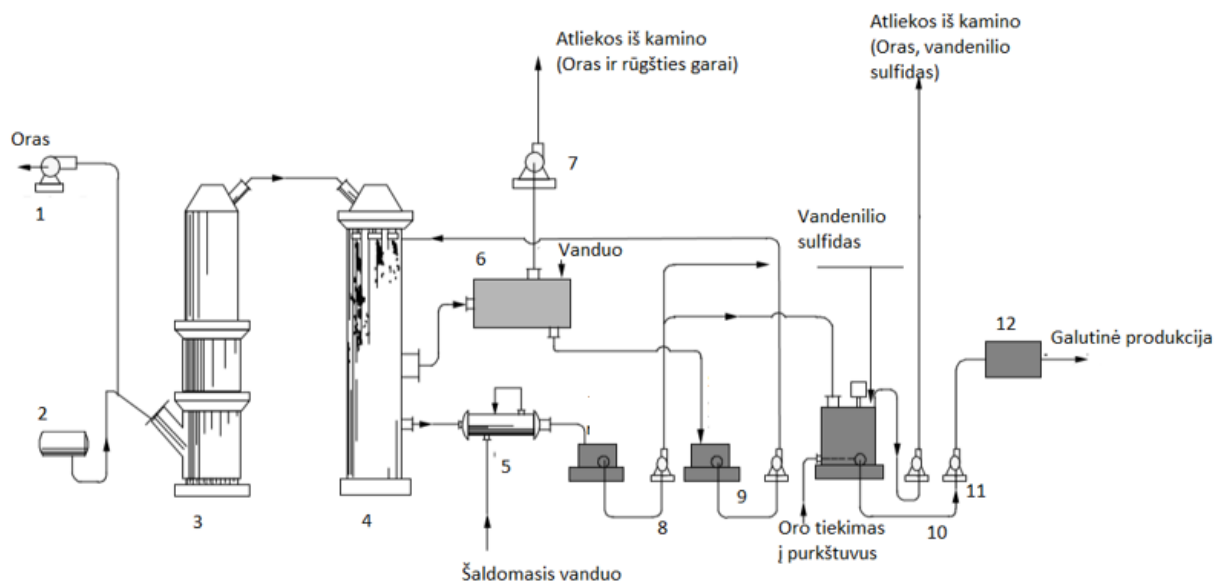
1 pav. Ekstrakcinės fosforo rūgšties gamybos schema

1 – skiedimo talpa, 2, 8 – plokštelinis aušintuvas, 3 – reaktorius, 4 – filtras, 5, 7, 11, 13 – šilumokaitis, 6, 10 – garintuvas, 9 – nusodintuvas

Garas drėkinamas kondensatu iš šilumokaičio (5). Garinimo metu fosforo rūgštis koncentruojama iki 65 %. Garintuve palaikoma 133 °C temperatūra. Tam, kad sumažėtų fosforo rūgšties virimo temperatūra garintuve, jame sudaromas 0,8 – 0,95 bar vakuumas. Koncentruota fosforo rūgštis ataušinama aušintuve (8) ir tiekama į saugyklas. Silpnos (31 %) koncentracijos fosforo rūgštis iš garintuvo atskiriama ir tiekama į nusodintuvą (9). Nusodintuve atskyrus fosfogipsą ir rūgštį, fosfogipsas yra pašalinamas kaip nuosėdos, o rūgštis patenka į garintuvą, kuriame yra plaunama vandeniu ir koncentruojama. Gauta 65 % koncentracijos fosforo rūgštis

yra tiekiami į aušintuvą (8), kuriame atvėsinama ir tiekiami į galutinės produkcijos saugyklas. Iš garintuvo (10) silpnos koncentracijos rūgštis yra pašalinama kaip atlieka.

Viena iš terminės fosforo rūgšties gamybos technologinių schemų pateikta 2 paveiksle.



2 pav. Terminės fosforo rūgšties gamybos schema

1 – orapūtė, 2 – fosforo žaliavų bunkeris, 3 – degimo kamera, 4 – absorberis, 5 – šaldytuvas, 6 – atliekų šalinimo įranga, 7, 8, 9, 10, 11 – siurbiai, 12 – filtras

Fosfatinė žaliava iš talpyklos (2) patenka į deginimo kamerą (3), kurioje yra veikama suspaustu oru, tiekiamu orapūtės (1) pagalba. Kuomet degimo kameros sienelės yra sudrėkinamos, temperatūra jos viduje gali pasiekti 2000 °C. Degimo krosnyje fosfatai dažniausiai redukuojami 1000 – 1300 °C temperatūroje. Degdami fosfatai virsta į fosforo pentoksidą (P₂O₅). Dujų srautas patekęs į absorberį (4) yra vėsinaamas šaldytuvo (5) pagalba. Į šaldytuvą tiekiamas vanduo. Vanduo yra vėsinaamas šaldomųjų elementų pagalba. Dujos atvėsta iki 100 °C. Ataušintos anglies oksido (CO) dujos mažina korozijos tikimybę. Iš absorberio (4) CO dujos patenka į atliekų šalinimo įrangą (6). Fosforo pentoksidas yra veikiamas praskiesta fosforo rūgštimi arba vandeniu tam, kad gamintųsi reikiamos koncentracijos fosforo rūgštis. Fosforo rūgštis patekusi į purkštuvą yra veikiamas oro ir natrio sulfido mišiniu tam, kad pašalintų nereikalingi komponentai, tokie kaip vandenilio sulfidas. Susidariusio vandenilio sulfido ir oro mišinys siurblio (10) pagalba pašalinamas į atmosferą. Galiausiai terminė fosforo rūgštis patenka į filtrą (12), kuriame nufiltruojamos nereikalingos priemaišos. Pagaminta terminė fosforo rūgštis yra 75 – 85% P₂O₅ koncentracijos.

1.3 Ekstrakcinės fosforo rūgšties valymo būdai

Ekstrakcinę fosforo rūgštį galima naudoti ne tik mineralinėms trąšoms gaminti, bet ir kitose pramonės šakose. Ekstrakcinėje fosforo rūgštyje yra labai daug priemaišų, tiek nuosėdinio, tiek organinio pavidalo. Pašalinus vandenilio fluoridą, ekstrakcinę rūgštį galima naudoti gaminant dikalcio fosfatą, kuris yra gyvūnų pašarų priedas [14].

Yra daug fosforo rūgšties valymo būdų: skystis – skystis ekstrakcija, nuosėdos – skystis ekstrakcija, kristalizacija, koncentravimas, filtravimas ir membraninis valymas. Didžioji dalis fosforo rūgšties, kuri tiekama maisto, odontologijos ir farmacijos rinkoms yra valoma ekstrahavimo būdu [15].

Ekstrakcinės fosforo rūgšties valymo būdai turi tam tikrų trūkumų [10]:

1. Ribotas valymo veiksmingumas;
2. Rūgštyje lieka didelis kiekis organinių tirpiklių;
3. Gana sudėtinga pašalinti tirpiklį iš rafinato bei išvalytos rūgšties;
4. Aplinkos tarša šalutiniais produktais.

Rūgšties valymo metu priemaišos pasiskirsto tarp galutinių ir šalutinių produktų. Susidariusius šalutinius produktus galima panaudoti kaip rūgštį trąšoms gaminti priklausomai nuo reikalingos P_2O_5 koncentracijos [10].

Išvalytos rūgšties specifikacija, kurioje nurodomos atitinkamos priemaišų koncentracijos, priklauso nuo pirkėjo ir tiekėjo.

Remiantis Nacionalinės fosforo rūgšties Standartų Organizacija, išvalytos ekstrakcinės fosforo rūgšties sudėtis nurodyta 1 lentelėje [5].

1 lentelė. Išvalytos ekstrakcinės fosforo rūgšties sudėtis [5]

Priemaišos	Koncentracija, ppm
Nitratai (NO_3^-)	5
Chloridai (Cl^-)	200
Sulfatai (SO_4^{2-})	1500
Fluoras (F^-)	10
Arsenas (As)	3
Švinas (Pb)	4
Sunkieji metalai (Cd, Cu, Fe, Mo ir t.t)	10

Fosforo rūgšties valymas apima daugelį stadijų, tokių kaip sulfatų, fluoro pašalinimas, ekstrahavimas, siekiant pašalinti didžiąją dalį sunkiųjų metalų bei padidinti P_2O_5 koncentraciją ir spalvos pakeitimas.

1.3.1 Desulfatizacija: nusodinimo metodas

Literatūroje teigiama, kad išvalytoje fosforo rūgštyje, sulfatų (SO_4^{2-}) kiekis turi būti ne daugiau kaip 4 %. Siekiant sumažinti sulfatų kiekį fosforo rūgštyje, dažnai naudojamas technologiškai ir ekonomiškai naudingiausias metodas – nusodinimas. Nusodinimo metodas taikomas siekiant pašalinti tuos sulfatus, kurie yra susiję su mažai tirpiomis druskomis. Sulfatų mažinimas vykdomas pridendant kalcio junginių, (apatitai, kalkės ar kalkakmenis) kalcio sulfato pavidalu. Tokio valymo tikslas – sumažinti sulfatų kiekį iki 0,1 %. Renkantis naudojamas ir pagalbinės medžiagas reikia atsižvelgti į jų trūkumus ir privalumus [5].

Kalkakmenis – pigiausias cheminis junginys, tačiau jame gali būti magnio priemaišų. Jeigu ekstraktinėje fosforo rūgštyje yra didelis kiekis magnio, papildomas kiekis, gautas iš kalkakmenio gali pabloginti valomos rūgšties savybes. Karbonatai gali sukelti neprognozuojamas reakcijas, kurios taip pat turėtų neigiamos įtakos rūgšties valymui.

Kalkės – kaip kalcio šaltinis, pati švariausia medžiaga, tačiau ir pati brangiausia.

Fosfatinė žaliava – tai žaliava iš kurios jau yra gaminama fosforo rūgštis. Tai brangesnis mineralas nei kalkakmenis, tačiau jį naudojant, nebūtų prarandama P_2O_5 koncentracija. Naudojant fosfatinę žaliavą kalcis pridodamas be papildomų medžiagų. Tačiau fosfatinėse žaliavose yra daugybė nepageidaujamų priemaišų, kurias gali tekti papildomai valyti [5].

AB „Lifosoje“ siekiant sumažinti sulfatų kiekį fosforo rūgštyje, buvo atliekami eksperimentai su kalkėmis ir kalcio karbonatu. Naudojant šias medžiagas, reakcijos metu, susidaro labai smulkūs kristalai. To pasėkoje ilgėja filtravimo laikas. Atsižvelgus į gautus rezultatus kalkių ir kalcio karbonato buvo atsisakyta. Sekantys eksperimentai buvo atliekami su Kovdoro apatitu, kuriame lyginant su kitomis fosfatinėmis žaliavomis yra mažiausiai kenksmingų priemaišų, desulfatizacijos metu galinčių pereiti į fosforo rūgštį. Naudojant Kovdoro apatitą, gaunami stambesni kristalai, todėl filtravimo procesas paprastesnis ir greitesnis. Desulfatizacija yra vykdoma, esant 80 – 90 °C temperatūrai, jos trukmė 0,5 – 1 h.

Desulfatizacijos metu svarbu atkreipti dėmesį į [11]:

- a) Optimalaus apatito kiekio parinkimą;
- b) Optimalaus reakcijos laiko parinkimą, kad atskiriant nuosėdas nuo fosforo rūgšties, nepablogėtų išvalytos fosforo rūgšties fizinės savybės ir nepadidėtų priemaišų kiekis joje (nesusidarytų monokalcio fosfatas $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$);
- c) Optimalios reakcijos temperatūros parinkimą.

1.3.2 Ekstrahavimas

Ekstrakcija „skystis – skystis“ naudojant organinius tirpiklius yra viena iš standartinių technologijų, naudojamų perskirti tirpius komponentus tarp dviejų nesimaišančių tirpiklių. Dažniausiai vienas iš tirpiklių yra vanduo. Ši technologija naudojama ne tik laboratorijose, bet ir gamybos technologijose.

Norint pašalinti priemaišas iš fosforo rūgšties ekstrakcijos būdu, galima naudoti įvairių rūšių organinius tirpiklius. Deja nei vienas organinis tirpiklis nėra selektyvus fosforo rūgščiai, todėl valymas tirpikliais turėtų būti vykdomas keliais etapais. Pagal prigimtį organinių tirpiklių poveikis rūgščiai taip pat yra skirtingas: vieni jų nusodina priemaišas, kiti prisijungia katijonines ar anijonines priemaišas. Siekiant išvalyti fosforo rūgštį ekstrakcijos būdu gali būti naudojami: alkoholiniai, ketoniniai, eterių oksidai ir fosforo eteriai, įvertinant ir nustatant jų efektyvumą [15].

Ekstrakcija organiniais tirpikliais, remiantis daugelio autorių teigimu, yra paremta temperatūriniais ir slėgio parametrais. Pramonėje ekstrahuojant fosforo rūgštį slėgis išlieka atmosferinis, tačiau vyksta temperatūriniai pokyčiai. Temperatūra sąlygoja priemaišų tirpumą rūgštyje. Pasikeitus temperatūrai, keičiasi ir priemaišų tirpumas [16, 14].

Organiniai tirpikliai, naudojami ekstrakcijos procese, gali būti įvairūs. Mokslinių tyrimų metu nustatyta, kad organinis tirpiklis turi būti sudarytas iš alkilo, cikloalkilo fosfatų, arilo arba ariloalkilo fosfatų, kuriuose yra ne daugiau nei 8 anglies atomai. [16]

Organinis tirpiklis turi būti praskiestas vandeniui. Fosforo rūgščiai valyti gali būti naudojami tokie organiniai tirpikliai: tri-n-butilfosfatas, trietilfosfatas, triizobutilfosfatas, dietilheksilfosfatas, trioktilfosfatas ar etilbutilfosfatas. Tačiau dauguma autorių teigia, kad tinkamiausias organinis tirpiklis, fosforo rūgščiai valyti yra tri-n-butilfosfatas. Didžiojoje dalyje literatūros, pačiais efektyviausiais organiniais tirpikliais, norint pašalinti priemaišas iš fosforo rūgšties, įvardijami metil-izobutil-ketonas (MIBK) ir tri-butil fosfatas (TBP). Tri-butil fosfatas Voskresensko trąšų ir fosforo rūgšties institute, kaip organinis tirpiklis priemaišoms pašalinti, naudojamas jau aštuonerius metus [17].

Šie organiniai tirpikliai yra efektyvūs todėl, kad nesimaišo su vandeniniais tirpalais ir yra pakankamai selektyvūs fosforo rūgščiai. Fosforo rūgšties ekstrakcija su MIBK gali vykti kambario temperatūroje, o su TBP – šiek tiek aukštesnėje nei kambario temperatūroje, kadangi šis organinis tirpiklis yra klampesnis. Visiškai vieningos nuomonės dėl tinkamiausio tirpiklio nėra. Vieni autoriai teigia, kad TBP yra efektyvesnis už MIBK, o kitų nuomonė – priešinga. [14].

Ekstrakcinės rūgšties valymo MIBK organiniu tirpikliu efektyvumas siekia 55 %, o valymas TBP – 45 % [18].

Mokslinėje literatūroje, kaip efektyvūs organiniai tirpikliai, taip pat įvardijami ir alifatiniai alkoholiai. Alifatinių alkoholių privalumai yra jų pigumas, lengvas panaudojimas, greitas atskyrimas. Gaminant maistinę fosforo rūgštį alifatiniai alkoholiai jos neužteršia. N-heptanolis yra naudojamas ekstrahuoti P_2O_5 iš ekstrakcinės fosforo rūgšties. Metalų pašalinimas, naudojant šį organinį tirpiklį, iš fosforo rūgšties siekia 97 %, o fluorida pašalinimas siekia 82 %. Pagrindiniai parametrai sąlygojantys N-heptanolio veiksmingumą yra temperatūra, maišymo trukmė ir organinio tirpiklio koncentracija. N-heptanolį galima naudoti neskiestą. Daugelyje šalių, ekstrahavimo metu naudojamas tik vienas organinis tirpiklis, tačiau kai kur naudojami du tirpikliai [19].

Tam, kad pagerėtų fazių atskyrimas, alkilo ar arilo fosfatai yra skiedžiami organiniu tirpikliu, kadangi jų tirpumas vandenyje yra ribotas. Tirpiklis palengvina ekstrakciją, sumažina klampumą ir organinės fazės tankį. Tirpikliais gali būti benzinas, toluenas, ksilenas, monochlorbenzenas, žemos virimo temperatūros benzinas, žibalas ir soteji angliavandeniliai, tokie kaip N-heksanas. Tūrinis santykis tarp organinio fosfato ir tirpiklio gali būti nuo 10:1 iki 0,5:1. Tūrinis organinio ekstrakcinio tirpalo santykis su ekstrakcine fosforo rūgštimis gali kisti nuo 1:1 iki 10:1. Šie santykiai reikalingi tam, kad būtų pasiekta 50 – 85 % P_2O_5 koncentracija. Pasiekus didesnę nei 85 % P_2O_5 koncentraciją ekstrakcijos metu rafinate gali susidaryti želatinos pavidalo masė [5].

Ekstrakcijos metu rafinate lieka mineralinės priemaišos, kurios gali būti pašalinamos įvairiais būdais, tokiais kaip centrifugavimas bei maišymas – nusodinimas. Rafinatas, kuris yra netinkamos P_2O_5 koncentracijos gali būti panaudojamas trąšoms, pavyzdžiui paprastajam superfosfatui gaminti. Ekstrakcijos procesas turi būti vykdomas 20 – 100 °C temperatūroje [20].

Organinis ekstraktas yra tiekiamas į skruberį, kuriame yra valomas vandenine fosforo rūgštimi. Šiame etape daugelis priemaišų, tokių kaip geležis ar kiti metalai yra pašalinami iš organinio ekstrakto. Tūrinis organinio ekstrakto ir fosforo rūgšties santykis siekia nuo 1:1 iki 4:1. Nustatytas optimaliausias tūrinis santykis, kuris siekia 20:1. Šioje stadijoje papildomai pridedama tiek rūgšties, kad būtų pašalintos visos metalinės kilmės priemaišos. Rūgšties kiekis, kuris reikalingas priemaišoms pašalinti priklauso nuo organiniame ekstrakto esančių priemaišų koncentracijų. Organinio ekstrakto valymas skruberyje turi vykti 40 – 100 °C temperatūroje. Išvalytas organinis ekstraktas maišomas su vandeniu. Tūrinis santykis organinio ekstrakto ir vandens gali būti nuo 5:1 iki 12:1. Maišymą geriausiai atlikti 40 – 100 °C temperatūroje. Gautas vandeninis fosforo rūgšties tirpalas gali būti apdorojamas aktyvinta medžio anglimi, šarmu ar distiliacijos būdu, siekiant atskirti organines atliekas [21].

1.3.3 Fluoro pašalinimas

Fluoro kiekį fosforo rūgštyje galima sumažinti panaudojant silicio dioksidą, kuris yra natrio karbonate. Fluoras fosforo rūgštyje yra nepageidaujamas dėl korozijos. Šalinant fluora, į rūgštį pridedama natrio silikato bei natrio karbonato, o vykstančių reakcijų metu susidaro natrio fosfatas, kuris gali būti panaudojamas kaip trąšos. Fluoro kiekis rūgštyje sumažėja iki 0,071 % [14].

Fluoro pašalinimas gali vykti fosforo rūgšties gamybos metu. Šio proceso metu, silicio dioksidas naudojamas fluoro pašalinimui apatite, kuris, kaip žaliava naudojamas rūgšties gamyboje. Fluoro pašalinimas priklauso nuo tinkamos temperatūros ir reakcijos laiko. Eksperimentų metu nustatyta, kad temperatūra reakcijos metu turi pasiekti 99 – 129 °C [22].

Kitoje literatūroje teigiama, kad tinkamiausia reakcijos temperatūra yra 200 °C, kadangi esant žemesnei temperatūrai intensyviai koroduoja įrengimai [5].

1.3.4 Spalvos pašalinimas

Yra žinoma, kad fosforo rūgštis, kuri tiekama maisto pramonei turi būti švari ir vandens baltumo spalvos, tai reiškia, kad organinių liekanų išvalytoje rūgštyje turi būti aptinkama mažiau nei 10 ppm. Siekiant pašalinti fosforo rūgšties spalvą, galima naudoti oksiduojančius preparatus, tokius kaip vandenilio peroksidas, natrio chloratas bei kalio permanganatas. Tačiau mokslinėje literatūroje vieningai sutariama, kad efektyviausia medžiaga, siekiant pašalinti organinius junginius iš fosforo rūgšties yra aktyvintosios anglis [5].

Aktyvintosios anglis yra botaninės (mediena, kokoso riešutų kevalai ir vaisių kauliukai) ir iškastinės (durpės, rausvosios anglis) kilmės. Pasulyje naudojami aktyvintųjų anglių resursai: 35 % medienos, 28 % iškastinės anglies, 14 % rausvųjų anglių, 10 % kokoso riešutų kevalų, 10 % durpių ir 3 % kitų šaltinių [23].

Yra du būdai kaip aktyvuoti anglis: terminis (arba fizikinis) aktyvinimas ir cheminis aktyvinimas. Terminis aktyvinimas visų pirma pradedamas nuo pirminio karbonizavimo (700 °C), po to seka kontroliuojamas dujinis oksidimas aukštoje temperatūroje (1100 °C). Cheminis aktyvinimas vyksta anglių sumaišant su chemine medžiaga ($ZnCl_2$, H_3PO_4), po to karbonizuojant ir galiausiai plaunant vandeniu [24].

Aktyvintosios anglis yra chemiškai stabilios ir mechaniškai stiprios, tinkamiausios medžiagos valyti fosforo rūgštį. Aktyvintosios anglis yra didelio hidrofobiškumo adsorbentai,

kurių molekulės taipogi hidrofobinės ir gali būti stipriai adsorbuotos ant paviršiaus bei galinčios keisti paviršiaus charakteristikas [10].

Tokios pačios nuomonės laikosi ir kiti autoriai, kurie teigia, kad aktyvintosios anglis yra vienos iš plačiausiai naudojamų adsorbentų. Šiomis dienomis tai plačiausiai taikoma technologija, kurios metu pašalinami tiek organiniai, tiek neorganiniai teršalai [24].

1.3.5 Kristalizacija

Ekstrakcinės fosforo rūgšties valymas kristalizacijos būdu vyksta žeminant rūgšties temperatūrą. Fosforo rūgšties koncentracija esant 21 °C temperatūrai siekia 85 %, o temperatūrai sumažėjus iki 17,5 °C – 75 %. Kai pasiekiamą galimai didesnė rūgšties koncentracija ar žemesnė temperatūra, rūgšties kristalų augimas tampa lėtesnis. Švarūs kristalai susidaro esant 91,6 % rūgšties koncentracijai [5].

Kristalai iš rūgšties tirpalo atskiriami centrifuguojant arba plaunant. Kristalų atskyrimo technologija yra svarbi jų dydžiui ir morfologijai. Kristalų dydis, morfologija ir švarumas priklauso ir nuo jų susidarymo kristalizatoriuje. Ribojant prisotinimą, optimizuojant maišymą ir nustatant optimalų kristalų augimo laiką galima gauti lengvai atskiriamus, didelio švarumo kristalus. Yra keletas skirtingų būdų kaip kristalizuoti fosforo rūgštį: naudojant pseudoverdantį sluoksnį, kristalizacijos vamzdžius, kristalizacijos bokštus. Dažniausiai kristalai gaunami plakant talpas su šaldomuoju paviršiumi [25].

Kristalų kiekis, jų augimo greitis ir laikas priklauso nuo kristalizatoriaus dydžio. Kristalų maišyklė taip pat daro didelę įtaką jų savybėms. Šildymo aparatūra yra svarbi atšildant rūgštį ir ją pašalinant [26].

Pagaminsus ypatingai švairius kristalus reikia juos atskirti. Tam yra naudojamos centrifugos, kurių pagalba kristalai atskiriami nuo tirpalo. Centrifugavimas gali būti atliekamas panaudojant vandenį, kurio pagalba kristalai yra dar ir praplaunami. Susidarę kristalai yra nesuspausti, todėl plaunant tirpalą vandeniū jie nėra tirpinami, jų dydis nesikeičia. Teoriškai vienas praplovimas vandeniū, kristalus iš tirpalo pašalina 100 %. Kristalai jau yra plaunami išvalytos rūgšties garais, kuri prieš tai buvo plaunama dejonizuotu vandeniū ir kurios koncentracija siekė 75 – 80 %. Vandens kiekis, skirtas praplovimui priklauso nuo kristalų kiekio. Kuo daugiau vandens naudojama, tuo švaresni kristalai. Po centrifugavimo kristaluose lieka 2 – 3 % skysčio [5].

Vietoj centrifugavimo galima naudoti plovimo kolonas, kuriose yra kristalizavimo bokštas su šaldymo ir šildymo įranga. Šiose kolonose kristalinės nuosėdos patenka į viršutinę jų dalį, o tirpalas teka pasroviui iš kolonos viršaus į apačią. Susidarę kristalai krenta žemyn dėl

gravitacijos ir yra praplaunami švaria rūgštimi. Iš apatinės kolonos dalies kristalai patenka į tirpinimo talpas, kuriose yra sumaišomi su dejonizuotu vandeniu. Plovimo kolonos yra paprastesnės, pigesnės ir naudoja mažiau elektros energijos nei centrifugos. Tačiau naudojant plovimo kolonas sunaudojamas didelis kiekis vandens, o darbo našumas yra žymiai mažesnis [5].

Kristalizacijos pradžioje 85 % koncentracijos 45 °C temperatūros fosforo rūgštis tiekama į atvėsavimo įrenginį, kuriame atvėsinama iki 30 °C temperatūros, naudojant pradinį tirpalą, kuris tiekiamas priešsroviniu būdu. Atšaldyta fosforo rūgštis sumaišoma su pradiniu tirpalu ir tiekama į kristalizatorių. Kristalizatorius pagamintas iš nerūdijančio plieno, kuriame yra šaldomieji įrenginiai. Šaldymo įrenginiai atšaldo vandenį iki 4 – 6 °C temperatūros. Sukristalizuota rūgštis tiekama į centrifugą. Prieš tai kristalai yra atskiriami nuo pradinio tirpalo. Centrifugoje kristalai praplaunami vandeniu, kuris yra tiekiamas, po netinkamų produkcijai kristalų tirpinimo dejonizuotame vandenyje. Praplauti kristalai dėl gravitacijos jėgų patenka į tirpinimo talpas, kuriose sumaišomi su cirkuliacine šilta fosforo rūgštimi. Gautas tirpalas tiekiamas į šilumokaitį, kuriame naudojamas karštas vanduo. Gaunama pakankamai švari ekstrakcinė fosforo rūgštis. Jeigu temperatūra sistemoje palaikoma maždaug 40 °C, o vamzdynai gaminami iš nerūdijančio plieno, priemaišų pasišalinimas iš rūgšties nėra efektyvus, t. y., jų kiekis mažinamas iki 1 ppm. Norint priemaišų koncentraciją sumažinti iki 50 ppb vamzdynus reikėtų gaminti iš plastiko. Kristalizaciją pravartu naudoti tik tuomet, kai rūgštis yra valoma tam, kad pasišalintų sulfatai, kadangi kitų sunkiųjų metalų, naudojant šį valymo būdą pašalinti beveik neįmanoma [5].

1.3.6 Membraninis atskyrimas

Be minėtų būdų ekstrakcinė fosforo rūgštis yra valoma ir membranų atskyrimo būdu. Rūgštis yra filtruojama iki 0,5 μm dydžio, skiedžiama iki 20 % P₂O₅ koncentracijos ir 25 °C temperatūroje filtruojama per poliamido nanofiltrus. Pratekėjimo greitis per membranas, naudojant 60 barų slėgį, siekia 11,3 m³ per valandą. Membranos yra naudojamos norint pašalinti daugelį priemaišų. Tokiu būdu išvalytą ekstrakcinę fosforo rūgštį galima naudoti kaip maistinę. Tačiau valant rūgštį šiuo būdu reikalingas papildomas fluoro ir organinių medžiagų pašalinimas bei koncentravimas. Valymas naudojant membranas turi pranašumų, tokių kaip technologijos paprastumas ir didelis priemaišų pašalinimas. Membraniniu būdu išvalytą rūgštį galima naudoti ne tik maisto pramonėje, bet ir metalų išgryninimo technologijose [5].

1.4 Išvalytos ekstraktinės fosforo rūgšties naudojimas

Chemijos pramonėje išvalyta ekstraktinė fosforo rūgštis gali būti naudojama kaip šarminiai fosfatai, t. y. statybinių ploviklių pramonėje. Kalio hidroksidas, natrio hidroksidas bei natrio karbonatas yra sumaišomi su išvalyta fosforo rūgštimi ir vėliau išdžiovinami. Taip gaunama šarminė ortofosfatų arba kondensuota statybinė produkcija. Šarminių fosfatų savybės priklauso nuo džiovinimo metodo, temperatūros ir laiko režimo bei šarmo – fosforo santykio. Tokiu būdu gauta statybinė produkcija yra natrio tripolifosfatas, tetranatrio pirofosfatas, tetrakalio pirofosfatas bei kalio tripolifosfatas [27].

Išvalyta fosforo rūgštis gali būti naudojama trašų pramonėje. Rūgštį veikiant amoniaku gaminami manoamonio fosfatai, diamonio fosfatai bei amonio polifosfatai. Taip pat ji yra naudojama kelių rūšių katalizatorių gamyboje: vanadžio - fosforo oksido katalizatoriams, kurie yra naudojami angliavandenilio oksidavimo reakcijoms bei aliuminio fosfatų katalizatoriams, kurie yra naudojami kitų katalizatorių veikimo prailginimui [28].

Klijai, substratai ir dervos – tai produkcija, kuri yra sudaryta iš karbamido, išvalytos fosforo rūgšties, dicianido bei farmaldehido. Jie padidina medienos ir celiuliozės atsparumą ugniai, kaitimui bei irimui [29].

Švari, maistinė, terminiu ar ekstrakciniu būdu gauta fosforo rūgštis naudojama ir maisto produktuose bei gėrimuose. Maistinė fosforo rūgštis gėrimų pramonėje yra naudojama kaip priemonė, skirta parūgštinimui, taip pat kaip skonio stipriklis. Kokakolos gėrimuose yra 0,05 % maistinės fosforo rūgšties. Ši rūgštis yra ekonomiškai priimtinesnė gėrimų gamintojams, kadangi ji yra pigesnė lyginant su citrinų rūgštimis, vyno, acto ir pieno rūgštimis. Pieno pramonėje ji naudojama kaip rūgštingumą reguliuojanti medžiaga. Į pieno produktus, ypač sūrius, fosforo rūgštis dedama kaip sutraukimo agentas. Riebalų ir aliejaus pramonėje fosforo rūgštis naudojama kaip emulsiklis bei riebalinių peroksidų kontrolės metu, gaminant aliejus. Ši rūgštis taip pat naudojama augalinio aliejaus rafinavimo metu. Fosforo rūgštis pagerina želatinos kokybę bei skaidrumą. Nedidelis kiekis fosforo rūgšties yra dedamas į džemus bei drebučius kaip rūgštinimo medžiaga, kuri taip pat prailgina konservuotų gaminių galiojimo laiką. Kaip rūgštingumą reguliuojanti medžiaga fosforo rūgštis yra dedama į prieskonius, ypač į prieskoninius padažus. Neapdoroto cukraus rafinavimo technologijoje fosforo rūgštis reaguoja su kalkėmis suformuodama kalcio fosfato nuosėdas, kurios palengvina dalelių filtravimąsi. Taip pat fosforo rūgštis yra naudojama šlapio gyvūnų maisto gamybos pramonėje [27].

Metallų apdirbimo pramonėje išvalyta fosforo rūgštis naudojama chemiam poliravimui ir valymui. Dažniausiai taip apdirbami aliuminio, žalvario, vario, plieno ir nerūdijančio plieno metalai. Aliuminis yra poliruojamas fosforo rūgšties, azoto rūgšties, o kartais ir sieros rūgšties

mišiniu. Šiuo rūgščių mišiniu nuo aliuminio yra pašalinamas mikroskopinis viršutinis sluoksniu. Tokiu būdu pagaminamas labai blizgus, veidrodinis metalas. Chemiškai nupoliruotas aliuminis yra naudojamas automobilių apdailai, architektūros statiniams, buities technikai, orlaivių detalėms, elektronikos pramonėje, langų rėmams, dušinių durims, kosmetikos pakuotėms, atletų įrankiams ir daugelyje kitų pramonės šakų. Įvairių aliuminio gaminių paviršius dažniausiai yra valomas fosforo rūgšties pagrindu pagamintu valikliu. Tai valiklis, kuris yra skirtas pašanti priekupusiomis, sukietėjusiomis dalelėms [30].

Išvalyta fosforo rūgštimi yra valomi įvairūs katilai, norint pašalinti karbonatų nuosėdas, riebalus ir tepalus. Fosforo rūgšties naudojimo pagrindinis privalumas, valant katilus yra tas, kad katilo paviršius pasidengia fosfatų sluoksniu, kuris yra atsparus oksidacijai. Fosforo rūgštis taip pat mažiau koroduoja, palyginus su kitomis neorganinėmis rūgštimis.

Anglinis plienas, varis, žalvaris, nerūdijantis plienas ir aliuminis yra poliruojami elektrocheminio proceso būdu, panaudojant įvairių koncentracijų fosforo, sieros ir chromo rūgščių mišinį. Elektropoliravimo metu metalas prijungiamas prie teigiamo elektros srovės šaltinio poliaus ir panardinamas į rūgščių mišinį. Anodinio proceso metu, tekant per elektrolitą pastoviai elektros srovei, atsikišę paviršiaus nelygumai daugiau nutirpsta, negu įdubimai, todėl po 8 – 12 minučių, tokio srovės poveikio poliruojamos detalės paviršius iš matinio tampa blizgus [31].

Fosfatinių metalų dangos yra naudojamos daugelio metalų paviršių padengimui. Pagrindinės priežastys lemiančios šių metalų naudojimą yra korozijos mažinimas ir lengvesnis dažų sukibimas. Fosfatinė danga susiformuoja tuomet, kai fosforo rūgštis reaguoja su metalu. Susidaro netirpi fosfatinė danga, kuri tiesiog nusėda ant metalo paviršiaus. Katalizatoriumi gali būti nitratai arba nitritai, kurie padidina reakcijos greitį. Paviršinio aktyvumo medžiaga veikia kaip drėkintuvas, siekiant pagerinti kontaktą tarp metalo ir fosfatinės dangos. Fosfatinė danga sandariai prisitvirtina prie metalo paviršiaus. Fosfatinė danga dažniausiai yra akyta, tam, kad padidėtų dažų sukibimas [28].

Medžiagose, kurios yra atsparios ugniai ir keramikoje, išvalyta fosforo rūgštis yra naudojama kaip rišiklis. Ši rūgštis prailgina medžiagų galiojimo laiką. Aliuminio oksidas yra ugniai atspari medžiaga, kurios atsparumas temperatūrai yra labai didelis. Be to fosforo rūgštis kuro elementuose yra naudojama kaip elektrolitas, kuris gamina elektros energiją paverčiant vandenilį į vandenį. Sukamosiose krosnyse gaminant aktyvintąsias anglis, medienos pluoštai ar pjuvenos yra kalcinuojamos išvalyta fosforo rūgštimi [27].

2. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODIKOS

2.1 Naudotos medžiagos

1. AB „Lifosa“ ekstrakcijos būdu pagaminta fosforo rūgštis (H_3PO_4), kurios tankis, esant $20\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrai – 1670 g/cm^3 , P_2O_5 koncentracija – 53,88 %.
2. Kovdoro apatitas, kuris kaip žaliava, naudojamas gaminant ekstrakcinę fosforo rūgštį. Apatito drėgmė – 1,3 %, P_2O_5 – 36,8 %.
3. Chemiškai švarus 99 % metilizobutilketonas $C_6H_{12}O$ (4-Methyl-2pentanone), kurio tankis $20\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje – $0,801\text{ g/cm}^3$. Gamintojas Sigma-Aldrich, Prancūzija.
4. Švari aktyvinta anglis, kurioje geležies (Fe^{2+}) kiekis mažesnis nei 3000 mg/kg . Gamintojas Fluca Analytical, Belgija.
5. Ypatingai švari druskos rūgštis 10 %. Gamintojas Fluca Analytical, Belgija.
6. Analitiškai švarus natrio šarmas 10%. Gamintojas Sigma-Aldrich, Prancūzija.
7. Distiliuotas vanduo.
8. Dejonizuotas vanduo.

2.2 Desulfatizacija

Desulfatizacijos procesas vykdytas ekstrakcinę fosforo rūgštį skaidant Kovdoro apatitu. Sąveika vykdyta trejuose temperatūriniuose režimuose ($70\text{ }^\circ\text{C}$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, $90\text{ }^\circ\text{C}$). Į stiklinius reaktorių pilta 1,5 l. ekstrakcinės fosforo rūgšties, kuri kaitinama iki 70 , 80 ir $90\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros ir įpilamas stechiometriškai apskaičiuotas Kovdoro apatito kiekis. Pagal reakcijos lygtį (1) apskaičiuotas stechiometrinis Kovdoro apatito ir rūgšties kiekis buvo imamas įvairiais santykiais (1:0,5, 1:0,75, 1:1, 1:1,25, 1:1,5).

Aktyvi reakcija truko 0,5 h. Pasibaigus aktyviai reakcijai ji sulėtėja, vykdomas brandinimas. Mėginiai imami 1 valandą kas 10 min. Filtruojama Büchnerio piltuvu, kurio vidinis skersmuo $12,5\text{ mm}$, naudojant baltos ($5 - 8\text{ }\mu\text{m}$) ir mėlynos ($3 - 5\text{ }\mu\text{m}$) juostos filtrus.

Filtravimo metu nustatoma filtravimo trukmė, susidariusių nuosėdų kiekis, filtrato temperatūra, filtrato kiekis. Po to atliekama gauto filtrato ir nuosėdų cheminė analizė. Nuosėdos analizuojamos su binokuliniu fazokontrastiniu mikroskopu *Leica DM500*.

2.3 P₂O₅ nustatymas fosforo rūgštyje diferenciniu fotometriniu metodu

Po desulfatizacijos ir filtravimo gautame filtrate nustatomas P₂O₅ kiekis, kurio nustatymas pagrįstas geltonos spalvos fosforo vanadžio molibdeninio komplekso (P₂O₅·V₂O₅·22MoO₃·nH₂O) susidarymu tirpale, kurio spalvos intensyvumas priklauso nuo P₂O₅ koncentracijos jame. Komplekso optinis tankis matuojamas, esant bangos ilgiui $\lambda = 440$ nm. Naudojant standartinį kalio dihidrofosfato tirpalą sudaromas gradavimo grafikas. Analizuojamo tirpalo P₂O₅ koncentracija turi būti tarp didžiausios ir mažiausios gradavimo grafiko reikšmių. Naudotas fotodiodinis „Perkin Elmer“ spektrofotometras *UV/VIS Lambda 265*, kurio bangų ilgio diapazonas 190 – 1100 nm, tikslumas ± 1 nm, nukrypimas $<0,02$ nm.

Analizuojamų tirpalų optinis tankis matuojamas po 15–20 min, bet ne vėliau kaip po 60 min. Analizuojamų tirpalų optiniai tankiai lyginami su tirpalu, kuriame yra 1 mg P₂O₅. Fosfatų, perskaičiuotų į P₂O₅, masės dalis X %, skaičiuojama pagal formulę:

$$X = \frac{a \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V_2 \cdot 1000}, \% \quad (7)$$

kur: a – fosfatų (P₂O₅) kiekis, nustatytas pagal gradavimo grafiką, mg; V_1 – matavimo kolbos, naudojamos skiedimui, tūris, ml; V_2 – tiriamojo tirpalo, paimto optinio tankio matavimui, tūris, ml; m – mėginio masė, g.

2.4 Metalų nustatymas ICP – OES spektrometru

Po desulfatizacijos ir filtravimo gautame filtrate nustatomi aliuminio, geležies, magnio, silicio, arseno, švino, kadmio bei sulfatų kiekiai naudojantis indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometru „Perkin Elmer“ *ICP – OES 8000 Optima*. Cheminiai elementai yra suskaidomi bei ekstrahuojami, verdant mėginį koncentruotose rūgštyse (37 % druskos rūgštis, 69,5 % azoto rūgštis). Gautas mėginys išpurškiamas į plazmą, kurią įkaitina dujos (argonas). Esant 10000 °C temperatūrai, medžiaga skyla į atomus. Matuojama nustatomo elemento atomų spinduliuotės emisija. Gradavimo tirpalo paruošimui naudojami „Perkin Elmer“ standartiniai tirpalai. Gradavimo grafikas braižomas ir rezultatai apskaičiuojami prietaiso kompiuterinėje programoje.

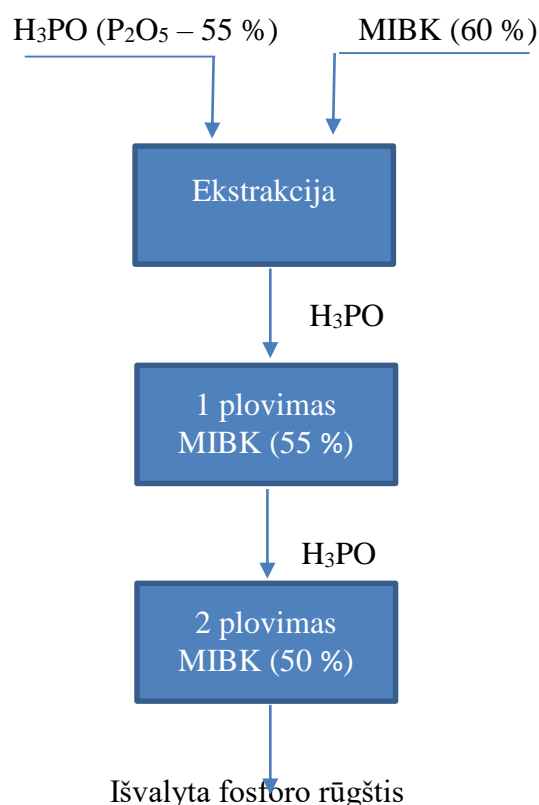
2.5 Ekstrakcija

Skystis – skystis ekstrakcijos proceso metu naudojama prieš tai desulfatizuota fosforo rūgštis. Ekstrakcijos procesas atliekamas naudojant chemiškai švarų 99 % metilizobutilkotoną $C_6H_{12}O$ (MIBK). Ekstrakcija atliekama trimis etapais (3 pav.)

Kiekviename etape mišinys buvo intensyviai maišomas 20 minučių naudojantis elektriniu plaktuvu *GFL 3005*, po to paliekamas 15 minučių pastovėti, kad gautos fazės kokybiškai atsiskirtų. Siekiant ekonominės naudos MIBK tirpalas buvo skiedžiamas vandeniu iki 60 % koncentracijos ekstrakcijos etape, iki 55 % koncentracijos pirmojo plovimo etape ir iki 50 % koncentracijos antrame plovimo etape.

Ekstrakcija buvo atliekama tirpalus pašildžius iki 40 °C temperatūros. Fosforo rūgšties ir MIBK santykis kiekviename etape buvo išlaikytas 1:1,3. Vykdamt pakartotiną ekstrakcijos procesą į rūgštį buvo tiekiamas vanduo, santykiu 1:0,2, siekiant pašalinti likusį MIBK kiekį. Po ekstrakcijos proceso fosforo rūgštis buvo papildomai koncentruota, siekiant padidinti P_2O_5 koncentraciją.

Po kiekvieno etapo, gautoje fosforo rūgštyje, diferenciniu fotometriniu metodu buvo matuojama P_2O_5 koncentracija ir nustatoma cheminių elementų koncentracija naudojantis ICP – OES spektrometru.



3 pav. Ekstrakcijos proceso blokinė schema

2.6 Mikroskopinės nuotraukos

Nuosėdų vaizdas nustatytas naudojantis biologiniu optiniu sudėtinu mikroskopu *Leica DM500*. 1 g nuosėdų uždedama ant stiklinės plokštelės, užlašinama lašelis vandens. Suregulius apšvietimą bei ryškumą kompiuterinės programos pagalba nufotografuojama nuotrauka, kuri padidinama 200 kartų.

2.7 Spalvos pašalinimas naudojant aktyvintą anglį

Po ekstrakcijos gauta fosforo rūgštis, kuri vėliau yra koncentruojama, buvo gelsvos spalvos. Gelsvą spalvą fosforo rūgštyje nulemia geležies, vanadžio bei chromo jonai. Spalvos pašalinimui naudojama aktyvinta anglis. Aktyvintoje anglyje esančios priemaišos iki minimumo pašalinamos atliekant šias procedūras:

1. Aktyvinta anglis užverdama dejonizuotame vandenyje;
2. Pridedama 10 % druskos rūgšties (HCl);
3. Pridedama 10 % natrio šarmo (NaOH);
4. Filtruojama Biuchnerio piltuvu.
5. Džiovinama 105 °C temperatūroje 24 h.

Reagentai į aktyvintą anglį dedami santykiu 1:2.

Koncentruota fosforo rūgštis pakaitinama iki 80 °C temperatūros. Į rūgšties mėginius dozuoja 2 g išvalytos aktyvintos anglies. Rūgšties ir aktyvintos anglies mišinys maišomas 1 valandą 80 °C naudojantis „Nanovita“ *IKA Werke HBR 4* kaitinimo vonelė, po to nufiltruojamas Biuchnerio piltuvu. Gauta rūgštis analizuojama ICP – OES spektrometru ir nustatoma cheminių elementų koncentracija.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Fosforo rūgštis ir Kovdoro apatito sudėties vertinimas

Iš literatūroje pateiktų duomenų matyti, kad kiekvienoje gamykloje pagaminta ekstrakcinė fosforo rūgštis skiriasi chemine sudėtimi ir fizikinėmis cheminėmis savybėmis priklausomai nuo pradinių žaliavų ir gamybos būdo. Šiame darbe tyrimams naudota AB „Lifosoje“ ekstrakciniu būdu gaminama fosforo rūgštis (EFR) ir Kovdoro apatitas (KA), kuris yra tiekiamas į gamyklą iš Murmansko srities, Rusijoje. Ekstrakcinės fosforo rūgštis cheminė sudėtis pateikiama 2 lentelėje.

2 lentelė. Ekstrakcinės fosforo rūgštis cheminė sudėtis

Elementai	Vienetai	Kiekis	Elementai	Vienetai	Kiekis	Elementai	Vienetai	Kiekis
P ₂ O ₅	%	53,88	Bi ³⁻	mg/kg	<0,5	Ni ²⁺	mg/kg	5,259
SO ₄ ²⁻	%	0,96	Co ⁴⁺	mg/kg	2,163	Se ²⁻	mg/kg	<3
Al ³⁺	%	0,089	Cr ³⁺	mg/kg	17,48	Sr ²⁺	mg/kg	18,12
Fe ²⁺	%	0,255	Cu ²⁺	mg/kg	13,15	Ti ²⁺	mg/kg	124,6
Ca ²⁺	%	0,622	Ga ³⁺	mg/kg	6,917	Tl ³⁺	mg/kg	<1
Mg ²⁺	%	1,109	In ³⁺	mg/kg	0,329	V ²⁺	mg/kg	25,47
Si ⁴⁻	%	0,040	K ⁺	mg/kg	75,06	Zn ²⁺	mg/kg	5,893
Ag ⁺	mg/kg	<9	Li ⁺	mg/kg	10,80	As ³⁻	mg/kg	2,271
B ³⁺	mg/kg	27,65	Mn ²⁺	mg/kg	369,2	Pb ²⁺	mg/kg	2,730
Be ²⁺	mg/kg	<1	Mo ²⁺	mg/kg	<0,5	Cd ²⁺	mg/kg	<0,5
Ba ²⁺	mg/kg	6,516	Na ⁺	mg/kg	1261			

Nustatyta, kad ekstrakcinėje fosforo rūgštyje, kurios tankis – 1,670 g/cm³ yra 53,88 % P₂O₅ ir 0,96 % SO₄²⁻. Didžioji dalis priemaišų, aptiktų fosforo rūgštyje, nesiekia 1 procento, išskyrus Mg²⁺, kurio koncentracija yra 1,109 %. Taip pat šioje rūgštyje rasta sunkiųjų metalų, kurie daro didelę įtaką jos kokybei. Tyrimui naudotoje rūgštyje rasta: 2,271 mg/kg As³⁻; 2,730 mg/kg Pb²⁺; o Cd²⁺ neaptinkama (pagal AB „Lifosa“ nustatytas aptikimo ribas jo kiekis neviršija 0,5 mg/kg).

Kovdoro apatitas tai žaliava, kuri naudojama ekstrakcinės fosforo rūgštis gamyboje. Šią žaliavą sudarantys elementai turi didelę įtaką fosforo rūgštis kokybei. 3 lentelėje pateikta Kovdoro apatite esančių pagrindinių elementų (perskaičiavus juos į oksidus) ir sunkiųjų metalų koncentracija.

3 lentelė. Kovdoro apatito charakteristika

Elementai	Vienetai	Kiekis	Elementai	Vienetai	Kiekis	Elementai	Vienetai	Kiekis
P ₂ O ₅	%	37,5	Fe ₂ O ₃	%	0,21	As ³⁻	mg/kg	<2
CaO	%	51,2	SiO ₂	%	1,18	Pb ²⁺	mg/kg	<0,1
MgO	%	1,7	Al ₂ O ₃	%	0,13	Cd ²⁺	mg/kg	<0,5

Kaip matyti iš 3 lentelėje pateiktų duomenų, Kovdoro apatite daugiausiai yra: 37,5 % P₂O₅; 51,2 % CaO; 1,7 % MgO, ir 1,18 % SiO₂. Kiti elementai neviršija 1 procento. Sunkieji metalai apatite pagal AB „Lifosa“ nustatytas aptikimo ribas nenustatyti. Didžioji dalis elementų esančių Kovdoro apatite fosforo rūgšties gamybos metu pasišalina kartu su fosfogipso atliekomis.

3.2 Fosforo rūgšties sąveika su Kovdoro apatitu

Kovdoro apatitui sąveikaujant su fosforo rūgštimi vyksta intensyvi reakcija, kurios metu pasišalina rūgštyje likę sulfatai. Esant skirtingiems apatito ir fosforo rūgšties stochiometriniam santykiams skiriasi galutinis sulfatų kiekis fosforo rūgštyje. Didelę įtaką desulfatizacijai turi reakcijos temperatūra. Tinkamos temperatūros parinkimas sietinas su ekonomine nauda, todėl darbe buvo siekiama nustatyti optimalią temperatūrą, įvertinant kitus susijusius faktorius.

Desulfatizacija buvo vykdoma atsižvelgiant į fosforo rūgšties ir Kovdoro apatito stochiometrinį santykį (1:0,5; 1:0,75; 1:1; 1:1,25; 1:,5), reakcijos temperatūrą bei reakcijos laiką. Siekiant tiksliau įvertinti desulfatizacijos proceso efektyvumą atsižvelgta į gautą filtrato kiekį ir temperatūrą po desulfatizacijos bei pulpos filtravimo laiką.

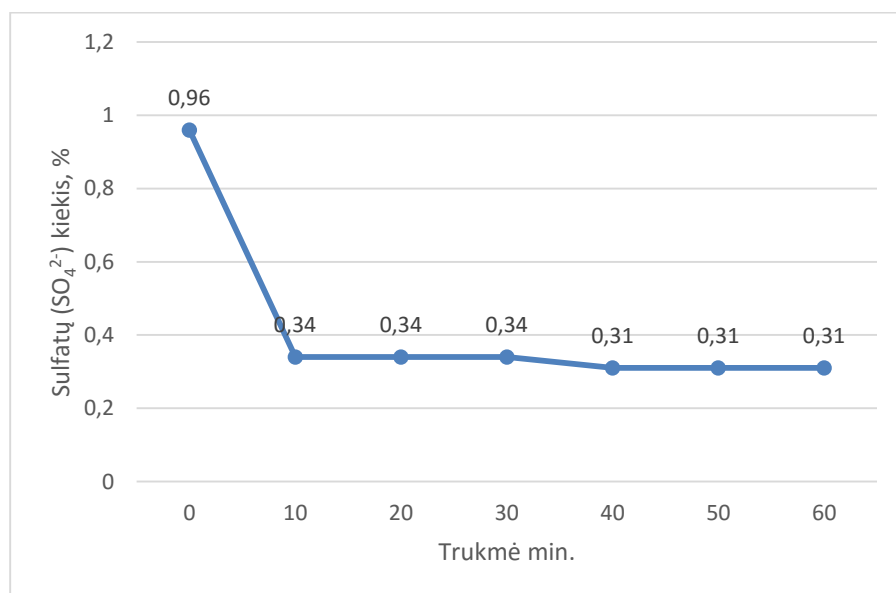
Desulfatizuojant fosforo rūgštį Kovdoro apatitu, esant stochiometriniam santykiui 1:0,5 (desulfatizacijos trukmė 60 min. reakcijos temperatūra 70, 80, 90 °C) nustatyti SO₄²⁻, Al³⁺, Fe²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Si⁴⁺, As³⁻, Pb²⁺, Cd²⁺ kiekiai. Šie elementai pasirinkti todėl, kad jų koncentracija fosforo rūgštyje pati didžiausia. Visų šių elementų, kartu ir sunkiųjų metalų, gaminant švrią fosforo rūgštį, koncentracija turi būti sumažinta. Gauti rezultatai pateikti 4 lentelėje. Iš eksperimento metu gautų duomenų matyti, kad vykdant reakciją 80 °C temperatūroje sulfatų kiekis labiausiai sumažėja per pirmąsias 10 min: nuo 0,96 %, iki 0,34 % per kitas 20 min. sumažėjo nuo 0,34 % iki 0,30 %, o toliau išliko stabilus. Lyginant su pradine EFR po desulfatizacijos naudojant KA, sulfatų kiekis sumažėjo 3,2 karto (4 pav.). Al³⁺ ir Fe²⁺ jonų kiekis šiomis desulfatizacijos sąlygomis mažėjo iki reakcijos penkiasdešimtosios minutės (atitinkamai

nuo 0,089 iki 0,075 mg/kg ir nuo 0,255 – 0,225 mg/kg). Viso proceso metu Al^{3+} jonų sumažėjo 1,2 karto, o Fe^{2+} jonų – 1,1 karto.

4 lentelė. Fosforo rūgšties cheminė sudėtis, po desulfatizacijos proceso, esant 80 °C temperatūrai ir stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,5

Desulfatizacijos trukmė, min	SO_4^{2-} , %	Al^{3+} , %	Fe^{2+} , %	Ca^{2+} , %	Mg^{2+} , %	Si^{4-} , %	As^{3-} , mg/kg	Pb^{2+} , mg/kg	Cd^{2+} , mg/kg
80 °C temperatūra									
10	0,34	0,089	0,255	0,060	1,109	0,026	2,120	2,727	<0,5
20	0,34	0,086	0,257	0,034	1,176	0,017	2,086	2,893	<0,5
30	0,34	0,085	0,267	0,038	1,134	0,027	2,237	2,962	<0,5
40	0,30	0,081	0,240	0,039	1,038	0,015	<2	2,385	<0,5
50	0,30	0,075	0,225	0,045	1,029	0,016	<2	2,319	<0,5
60	0,30	0,075	0,225	0,031	1,027	0,014	<2	2,419	<0,5

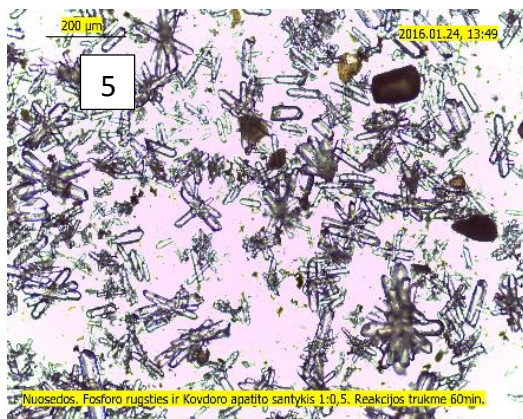
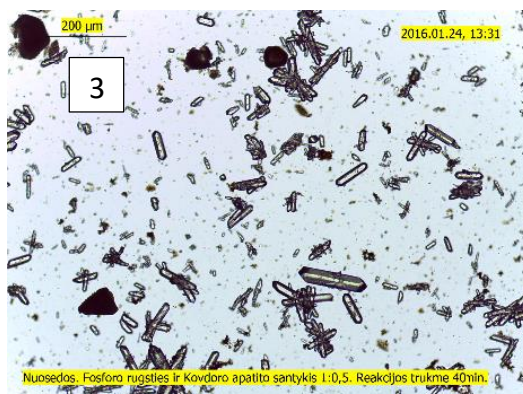
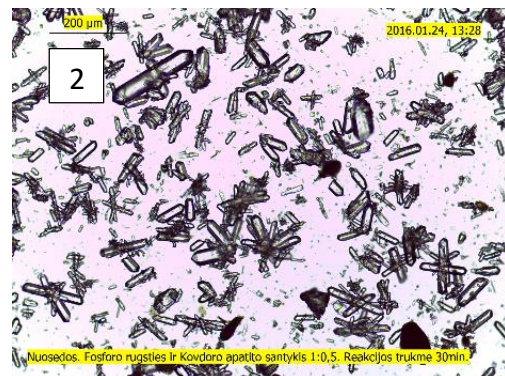
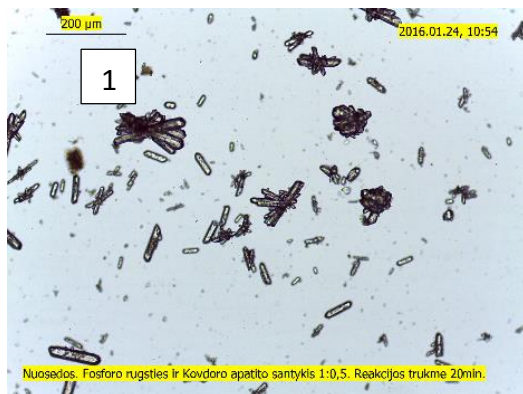
Ca^{2+} , Mg^{2+} ir Si^{4-} jonų koncentracija mažėjo viso desulfatizacijos proceso metu. Kalcio jonų sumažėjo 20 kartų, magnio jonų – 1,1 karto, silicio jonų – 2,9 karto. Vykdamas desulfatizaciją, arseno jonų, pagal patvirtintas metodikas, nebeaptinkama nuo 30 reakcijos minutės. Švino jonų kiekis viso proceso metu sumažėjo 1,1 karto, o kadmio jonų, kaip ir pradinėje fosforo rūgštyje neaptinkama.



4 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,5 ir 80 °C temperatūrai

Reakciją vykdant 70 °C ir 90 °C temperatūrose analizuojamų elementų pulpos filtrate nustatyti nepavyko, kadangi bandymų metu pulpos tankis buvo per didelis (1 priedas). Filtruojant pulpą plyšdavo filtravimui naudoti filtrai.

Desulfatizuojant fosforo rūgštį didelę įtaką filtrato kokybei turi filtravimo trukmė, gauto filtrato kiekis bei temperatūra. Palaikant 80 °C reakcijos temperatūrą viso proceso metu, vidutinis filtravimo laikas siekė 320 s, vidutinė filtrato temperatūra – 45,7 °C. Po filtravimo gautas vidutinis filtrato kiekis – 89 ml (1 priedas). Filtravimo kokybei įtakos turi ir susidariusių fosfogipso kristalų kiekis bei jų dydis. Skirtingais proceso periodais susidariusių kristalų nuotraukos, desulfatizaciją vykdant 80 °C temperatūroje, o stochiometriniam santykiui esant 1:0,5 pateiktos 5 paveikslė.



5 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 80 °C temperatūrai, stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,5 ir desulfatizaciją vykdant: 1 – 20; 2 – 30, 3 – 40; 4 – 50; 5 – 60 min

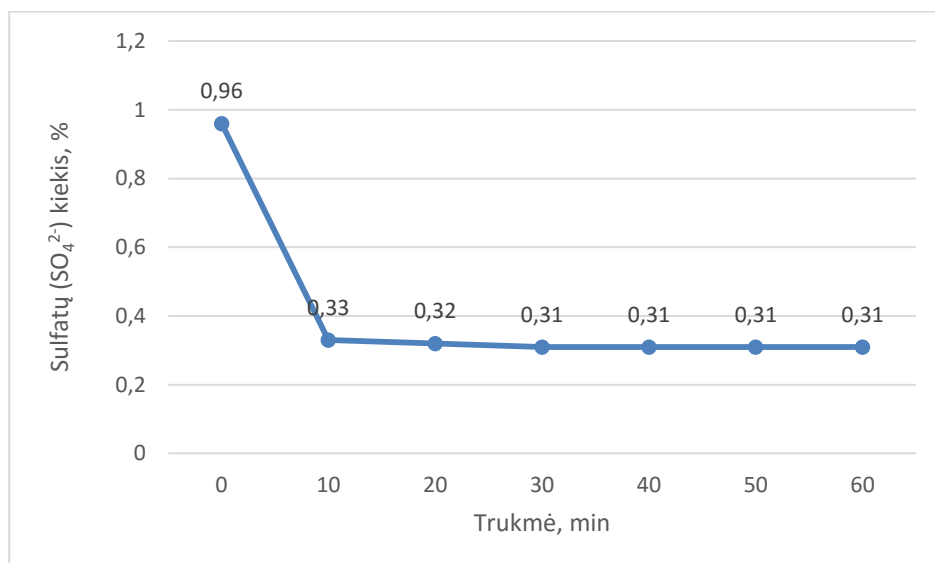
Analogiškomis sąlygomis (desulfatizacijos trukmė 60 min, reakcijos temperatūra 70, 80, 90 °C) desulfatizacijos procesas buvo vykdomas, esant stechiometriniam ekstraktinės fosforo rūgšties ir Kovdoro apatito santykiui 1:0,75. Gauti rezultatai pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė. Fosforo rūgšties cheminė sudėtis, po desulfatizacijos proceso, esant 70, 80, 90 °C temperatūrai ir stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,75

70 °C temperatūra									
Desulfatizacijos trukmė, min.	SO ₄ ²⁻ , %	Al ³⁺ , %	Fe ²⁺ , %	Ca ²⁺ , %	Mg ²⁺ , %	Si ⁴⁻ , %	As ³⁻ , mg/kg	Pb ²⁺ , mg/kg	Cd ²⁺ , mg/kg
10	0,33	0,064	0,226	0,040	1,109	0,014	2,016	2,497	<0,5
20	0,32	0,062	0,219	0,036	1,098	0,015	<2	2,557	<0,5
30	0,31	0,060	0,206	0,040	1,043	0,012	2,403	2,208	<0,5
40	0,31	0,062	0,212	0,041	1,080	0,012	<2	2,323	<0,5
50	0,31	0,060	0,210	0,036	1,067	0,12	<2	2,243	<0,5
60	0,31	0,061	0,211	0,037	1,049	0,013	<2	2,125	<0,5
80 °C temperatūra									
10	0,25	0,089	0,244	0,045	1,109	0,016	2,271	1,870	<0,5
20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
30	0,22	0,086	0,244	0,048	1,189	0,018	2,247	1,442	<0,5
40	0,25	0,084	0,237	0,047	1,109	0,016	<2	2,050	<0,5
50	0,22	0,084	0,243	0,050	1,182	0,016	<2	1,778	<0,5
60	-	-	-	-	-	-	-	-	-
90 °C temperatūra									
10	0,28	0,062	0,223	0,049	1,109	0,015	<2	1,944	<0,5
20	0,28	0,064	0,219	0,056	1,102	0,014	<2	0,752	<0,5
30	0,28	0,064	0,218	0,055	1,091	0,015	<2	1,420	<0,5
40	0,28	0,063	0,211	0,055	1,072	0,013	<2	1,036	<0,5
50	0,28	0,063	0,211	0,055	1,063	0,013	<2	1,618	<0,5
60	0,28	0,062	0,210	0,057	1,037	0,012	<2	2,083	<0,5

Desulfatizuojant ekstraktinę fosforo rūgštį, kai stechiometrinis santykis EFR:KA = 1:0,75 70 °C temperatūroje, sulfatų kiekis viso proceso metu sumažėjo nuo 0,96 % iki 0,31 %. Žemiausias sulfatų kiekio rodiklis (0,31 %), kuris daugiau nekito iki pat proceso pabaigos, nustatytas trisdešimtą proceso minutę. Lyginant su pradine fosforo rūgštimi, sulfatų sumažėjo 3,1 karto (6 pav.). Aliuminio jonų kiekis, lyginant su pradine rūgštimi sumažėjo 4,0 karto, kalcio

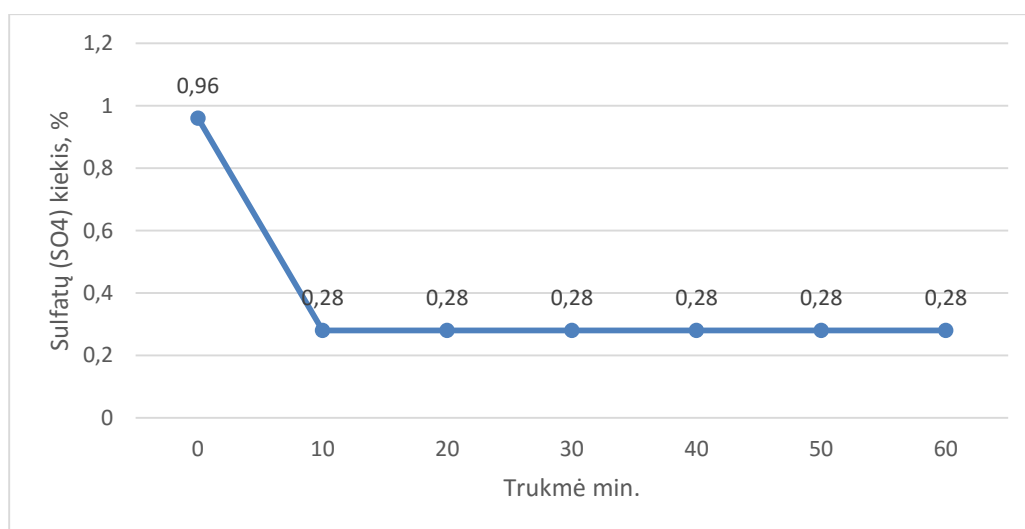
jonų – 12,4 karto. Kitų (Fe^{2+} , Si^{4+}) analizuotų elementų pokytis proceso metu nuo reakcijos pradžios iki pabaigos nežymus. Geležies jonų sumažėjo 1,0 karto, o silicio jonų – 2,5 karto.



6 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,75 ir 70 °C temperatūrai

Padidinus proceso temperatūrą iki 80 °C sulfatų kiekį buvo galima nustatyti tik keturiuose laiko intervaluose (po 10, 30, 40 ir 50 min), kadangi esant tam tikram ($1,73 \text{ g/cm}^3$) pulpos tankiui (2 priedas) plyšdavo filtravimui naudoti popieriniai filtrai. Pagal gautus rezultatus matyti, kad sulfatų kiekis, desulfatizuojant fosforo rūgštį 50 minučių 80 °C temperatūroje sumažėjo 4,3 karto, t. y. nuo 0,96 % iki 0,22 %. Analizuojant kitus elementus (Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+}) fosforo rūgštyje žymesnių skirtumų, lyginant su prieš tai gautais rezultatais, nenustatyta.

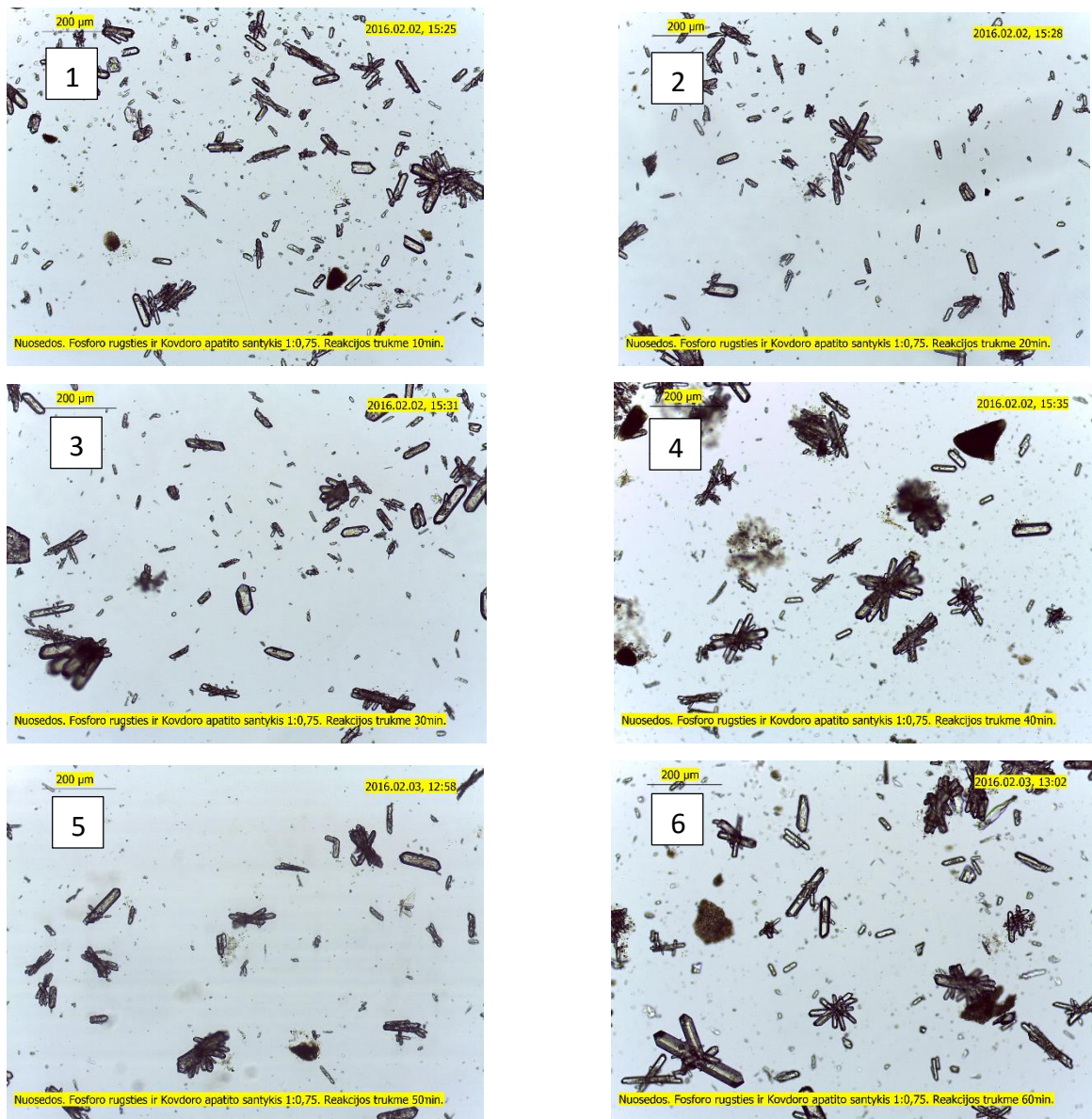
Desulfatizuojant ekstrakcinę fosforo rūgštį 90 °C temperatūroje sulfatų kiekis per pirmąsias 10 min sumažėjo nuo 0,96 % iki 0,28 % (3,4 karto) o toliau viso proceso metu nekito (7 pav.).



7 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,75 ir 90 °C temperatūrai

Nustatant sunkiuosius metalus arseno ir kadmio jonų viso proceso metu aptikta žemiau aptikimo ribos, o švino jonų pačioje proceso pabaigoje padaugėjo (nuo 1,944 iki 2,083 mg/kg).

Fosforo rūgšties ir Kovdoro apatito reakciją vykdant 70 °C temperatūroje, 100 ml gautos pulpos vidutinis filtravimo laikas buvo 367 s, 80 °C temperatūroje – 334 s, o geriausias filtravimo laikas – 246 s, nustatytas, esant proceso temperatūrai 90 °C (2 priedas). Minėto proceso metu susidariusių kristalų optinės mikroskopijos nuotraukos pateiktos 8 paveiksle ir 2 priede.



8 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 90 °C temperatūrai, stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,75 ir desulfatizaciją vykdant 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60 min

Remiantis pateiktomis duomenimis nustatyta, kad filtravimo laiką lemia kristalų kiekis ir dydis, nes susidarant daug smulkių kristalų, greičiau užkemšamos filtrų poros, filtravimas blogėja. Trumpesnis filtravimo laikas didina proceso ekonomiškumą.

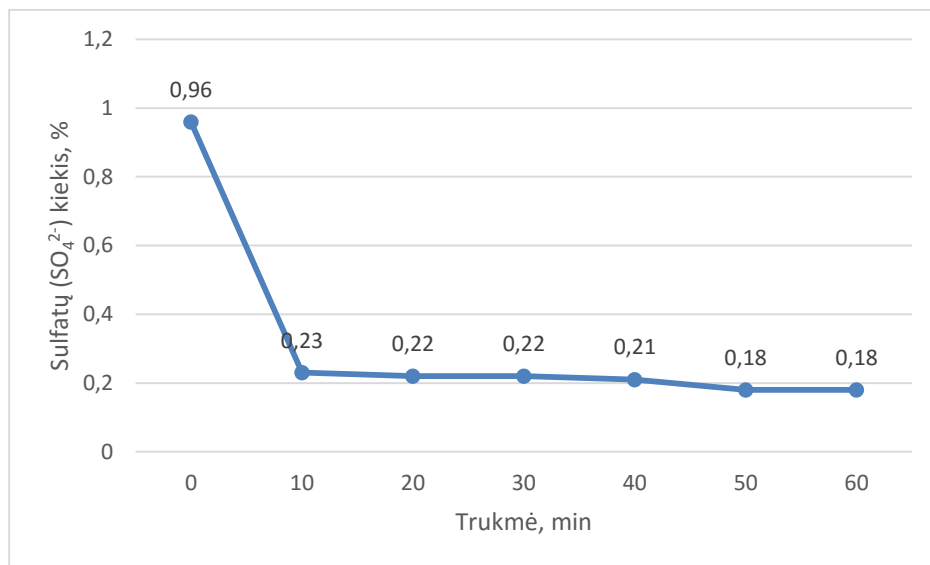
Filtrato temperatūra po filtravimo taip pat turi įtakos proceso ekonomiškumui. Esant mažiems šilumos nuostoliams filtravimo metu, sumažės šildymo, kuris reikalingas dearsenizacijos procesui (90 °C), kaštai. Mažėjant filtrato temperatūrai, kinta ir kristalų dydis. Po desulfatizacijos (kai stochiometrinis santykis – EFR:KA = 1:0,75) aukščiausia filtrato temperatūra, t. y. 55 °C nustatyta, kai desulfatizacija vyko 90 °C temperatūroje, o žemiausia, t. y. 43 °C, kai – 80 °C temperatūroje (2 priedas).

Analogiškomis sąlygomis (desulfatizacijos trukmė 60 min, reakcijos temperatūra 70, 80, 90 °C) desulfatizacijos procesas buvo vykdomas, esant stochiometriniam ekstraktinės fosforo rūgšties ir Kovdoro apatito santykiui 1:1. Gauti rezultatai pateikti 6 lentelėje.

6 lentelė. Fosforo rūgšties cheminė sudėtis, po desulfatizacijos, esant 70, 80, 90 °C temperatūrai ir stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1

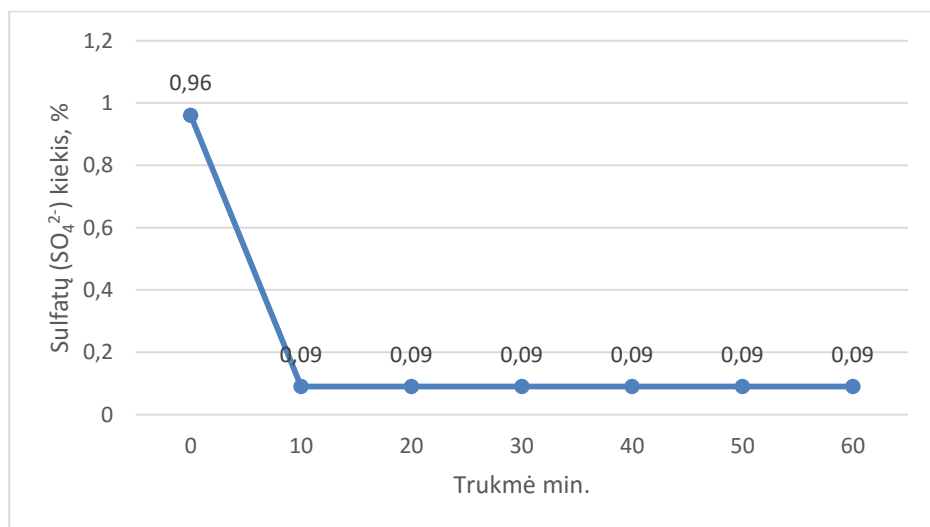
70 °C temperatūra									
Desulfatizacijos trukmė, min.	SO ₄ ²⁻ , %	Al ³⁺ , %	Fe ²⁺ , %	Ca ²⁺ , %	Mg ²⁺ , %	Si ⁴⁺ , %	As ³⁻ , mg/kg	Pb ²⁺ , mg/kg	Cd ²⁺ , mg/kg
10	0,23	0,062	0,220	0,052	1,105	0,014	<2	2,220	<0,5
20	0,22	0,061	0,212	0,054	1,081	0,012	<2	2,189	<0,5
30	0,22	0,060	0,208	0,050	1,066	0,012	<2	2,159	<0,5
40	0,21	0,059	0,196	0,052	0,928	0,012	<2	2,149	<0,5
50	0,18	0,057	0,195	0,051	0,920	0,012	<2	2,131	<0,5
60	0,18	0,050	0,195	0,050	0,918	0,010	<2	2,123	<0,5
80 °C temperatūra									
10	0,09	0,086	0,255	0,076	1,109	0,026	2,396	2,658	<0,5
20	0,09	0,086	0,254	0,076	1,108	0,023	2,0	2,647	<0,5
30	0,09	0,085	0,252	0,075	1,105	0,023	<2	2,647	<0,5
40	0,09	0,085	0,252	0,073	1,104	0,020	<2	2,645	<0,5
50	0,09	0,084	0,252	0,072	1,103	0,019	<2	2,644	<0,5
60	0,09	0,084	0,252	0,072	1,100	0,017	<2	2,610	<0,5
90 °C temperatūra									
10	0,22	0,085	0,255	0,091	1,108	0,015	<2	1,547	<0,5
20	0,21	0,085	0,247	0,088	1,107	0,014	<2	1,304	<0,5
30	0,19	0,084	0,240	0,087	1,107	0,014	<2	1,205	<0,5
40	0,19	0,084	0,240	0,086	1,103	0,014	<2	1,236	<0,5
50	0,19	0,084	0,237	0,086	1,102	0,014	<2	1,245	<0,5
60	0,19	0,084	0,233	0,084	1,101	0,013	<2	0,912	<0,5

Desulfatizuojant ekstrakcinę fosforo rūgštį, kai stechiometrinis santykis EFR:KA = 1:1, 70 °C temperatūroje, sulfatų kiekis sumažėjo nuo 0,96 % iki 0,18 %, t. y. 5,3 karto (9 pav.) Sulfatų kiekis fosforo rūgštyje stabilizavosi 50 proceso minutę. Lyginant su pradine fosforo rūgštimi aliuminio jonų sumažėjo 1,8 karto (0,089 – 0,050 %), geležies jonų – 1,3 karto (0,255 – 0,195 %), kalcio jonų – 12,4 karto (0,622 – 0,050 %), magnio jonų – 1,2 karto (1,109 – 0,918 %), silicio jonų – 4 kartus (0,040 – 0,010 %). Arseno ir kadmio jonų viso proceso metu nustatyta žemiau aptikimo ribos. Švino jonų kiekis, lyginant su pradine fosforo rūgštimi sumažėjo 1,3 karto.



9 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1 ir 70 °C temperatūrai

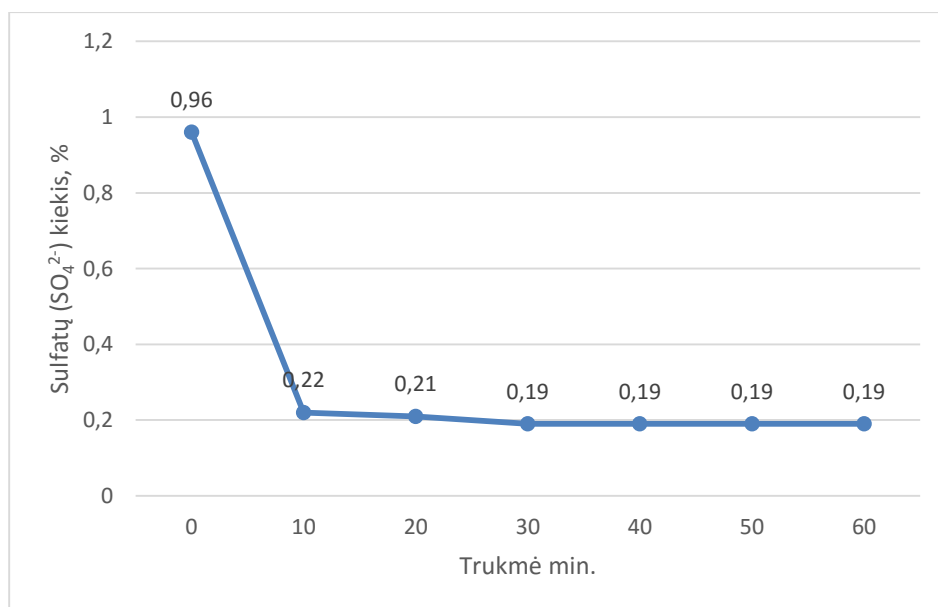
Desulfatizuojant ekstrakcinę fosforo rūgštį 80 °C temperatūroje sulfatų kiekis iki stabilios (0,09 %) vertės, t. y. 10,7 karto, sumažėjo jau per pirmąsias 10 minučių ir toliau nekito (10 pav.).



10 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1 ir 80 °C temperatūrai

Aliuminio, geležies, magnio ir švino jonų koncentracija viso proceso metu sumažėjo nežymiai. Kalcio jonų koncentracija galutiniame produkte, lyginant su pradine fosforo rūgštimi sumažėjo 8,6 karto (0,622 – 0,072 %), silicio jonų – 2,4 karto (0,040 – 0,017 %). Arseno ir kadmio jonų proceso pabaigoje nenustatyta.

Desulfatizuojant fosforo rūgštį aukščiausioje, 90° C temperatūroje, sulfatų kiekis mažėjo iki 30 proceso minutės, po to išliko stabilus (0,19 %) iki reakcijos pabaigos. Sulfatų kiekis, lyginant su pradine fosforo rūgštimi sumažėjo 5,1 karto (11 pav.). Kalcio jonų koncentracija, lyginant su pradine fosforo rūgštimi, sumažėjo 7,4 karto, silicio jonų – 3,1 karto. Procesą vykdant 90 °C temperatūroje aliuminio, geležies ir magnio jonų koncentracija galutiniame produkte beveik identiška 80 °C temperatūroje gautiesiems kiekiams, tačiau nustatytas žymus švino jonų sumažėjimas. Lyginant su pradine fosforo rūgštimi, švino jonų sumažėjo 3 kartus (nuo 2,730 mg/kg iki 0,912 mg/kg).

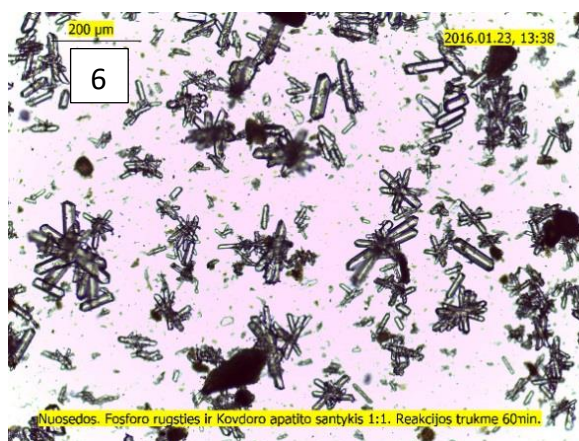
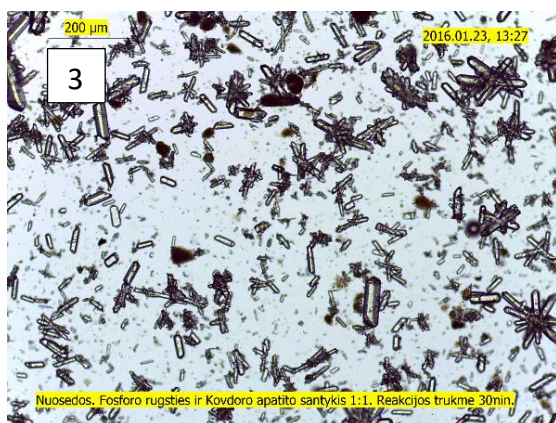
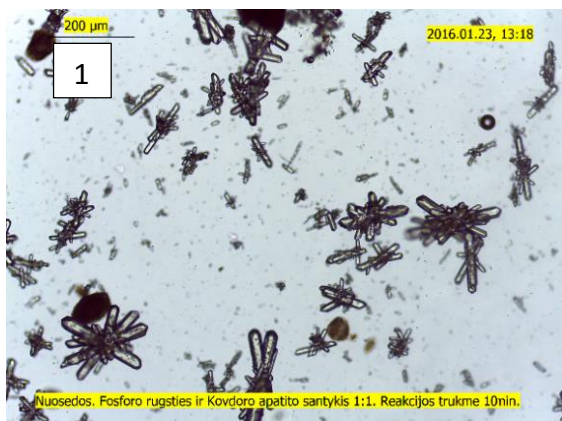


11 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1 ir 90 °C temperatūrai

Vidutinė aukščiausia P₂O₅ koncentracija filtrate nustatyta procesą vykdant prie 80 °C (55,47 %), o žemiausia prie 70 °C temperatūros (54,74 %). Desulfatizuojant fosforo rūgštį prie 90 °C temperatūros, filtrato P₂O₅ - 54,81 % (3 priedas).

Po desulfatizacijos, nufiltravus pulpą, aukščiausia filtrato temperatūra nustatyta procesą vykdant 90 °C temperatūroje – 55 °C, filtrato temperatūra desulfatizaciją vykdant 70 °C temperatūroje siekė 42 °C, o 80 °C temperatūroje – 48 °C. Greičiausiai pulpa filtravosi prie 90 °C temperatūros (298 s), o lėčiausiai procesą vykdant prie 80 °C temperatūros (357 s).

Desulfatizacijos proceso metu susidariusių kristalų optinės mikroskopijos nuotraukos pateiktos 12 paveiksle ir 3 priede.



12 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 80 °C temperatūrai, stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1 ir desulfatizaciją vykdant 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60 min

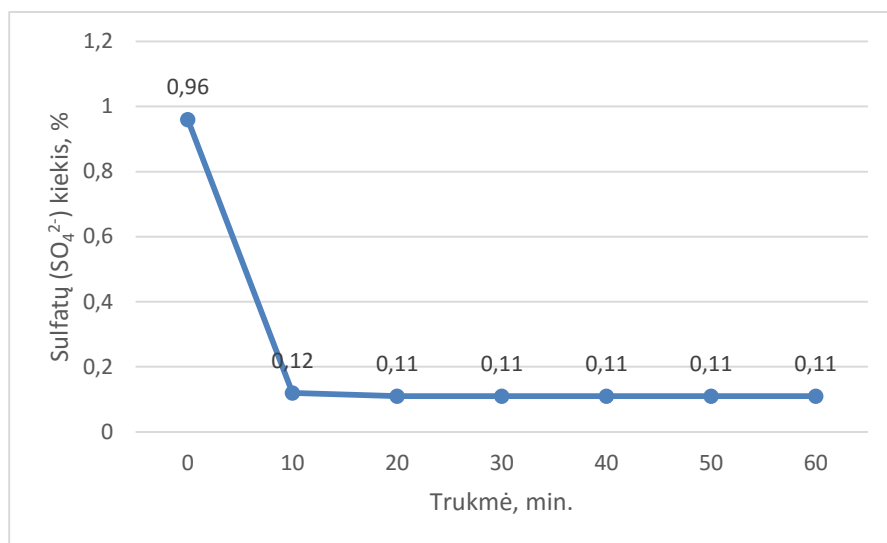
Palaikant 70, 80 ir 90 °C reakcijos temperatūrą, 60 min desulfatizacija buvo vykdoma, esant stochiometriniam ekstrakcinės fosforo rūgšties ir Kovdoro apatito santykiui 1:1,25. Gauti rezultatai pateikti 7 lentelėje.

7 lentelė. Fosforo rūgšties cheminė sudėtis, po desulfatizacijos proceso, esant 70, 80, 90 °C temperatūrai ir stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,25

70 °C temperatūra									
Desulfatizacijos trukmė, min.	SO ₄ ²⁻ , %	Al ³⁺ , %	Fe ²⁺ , %	Ca ²⁺ , %	Mg ²⁺ , %	Si ⁴⁻ , %	As ³⁻ , mg/kg	Pb ²⁺ , mg/kg	Cd ²⁺ , mg/kg
10	0,12	0,061	0,217	0,101	1,086	0,020	2,380	2,709	<0,5
20	0,11	0,062	0,214	0,085	1,005	0,018	<2	2,477	<0,5
30	0,11	0,062	0,210	0,077	0,990	0,018	<2	1,846	<0,5
40	0,11	0,062	0,208	0,076	0,973	0,017	<2	1,339	<0,5
50	0,11	0,058	0,207	0,076	0,966	0,016	<2	1,329	<0,5
60	0,11	0,058	0,202	0,075	0,935	0,015	<2	1,252	<0,5
80 °C temperatūra									
10	0,07	0,083	0,240	0,161	1,109	0,020	2,558	2,170	<0,5
20	0,06	0,082	0,238	0,153	1,106	0,020	2,530	2,101	<0,5
30	0,06	0,081	0,232	0,146	1,006	0,017	2,132	1,898	<0,5
40	0,06	0,080	0,229	0,140	1,001	0,016	<2	1,838	<0,5
50	0,05	0,078	0,222	0,139	1,100	0,014	<2	1,802	<0,5
60	0,05	0,075	0,218	0,134	1,066	0,013	<2	1,703	<0,5
90 °C temperatūra									
10	0,12	0,065	0,220	0,140	1,107	0,018	<2	2,729	<0,5
20	0,11	0,065	0,219	0,142	1,097	0,017	<2	1,984	<0,5
30	0,10	0,065	0,220	0,151	1,095	0,017	<2	1,975	<0,5
40	0,10	0,063	0,219	0,149	1,088	0,017	<2	1,973	<0,5
50	0,10	0,062	0,217	0,148	1,084	0,016	<2	1,864	<0,5
60	0,10	0,062	0,217	0,154	1,084	0,012	<2	1,386	<0,5

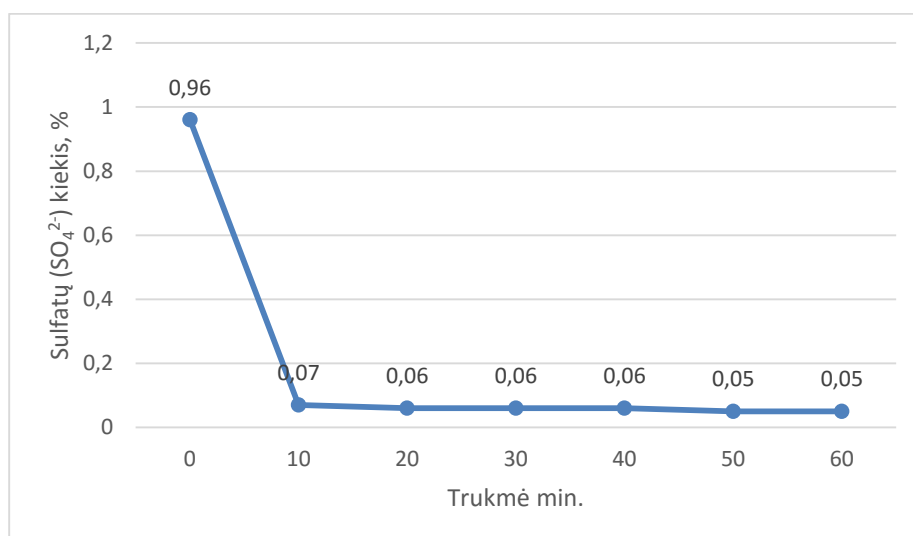
Desulfatizuojant ekstrakcinę fosforo rūgštį, kai stochiometrinis santykis EFR:KA = 1:1,25, 70 °C temperatūroje, sulfatų kiekis stabilizavosi 20 proceso minutę (0,11 %). Lyginant su pradine rūgštimi, sulfatų kiekis sumažėjo 8,7 karto (nuo 0,96 % iki 0,11 %) (13 pav.).

Lyginant su pradine ekstrakcine fosforo rūgštimi aliuminio jonų sumažėjo 1,5 karto, geležies – 1,3 karto, kalcio jonų – 8,3 karto, magnio jonų – 1,2 karto, silicio jonų – 2,7 karto, švino – 2,2 karto. Arseno ir kadmio jonų proceso pabaigoje aptikta žemiau aptikimo ribos.



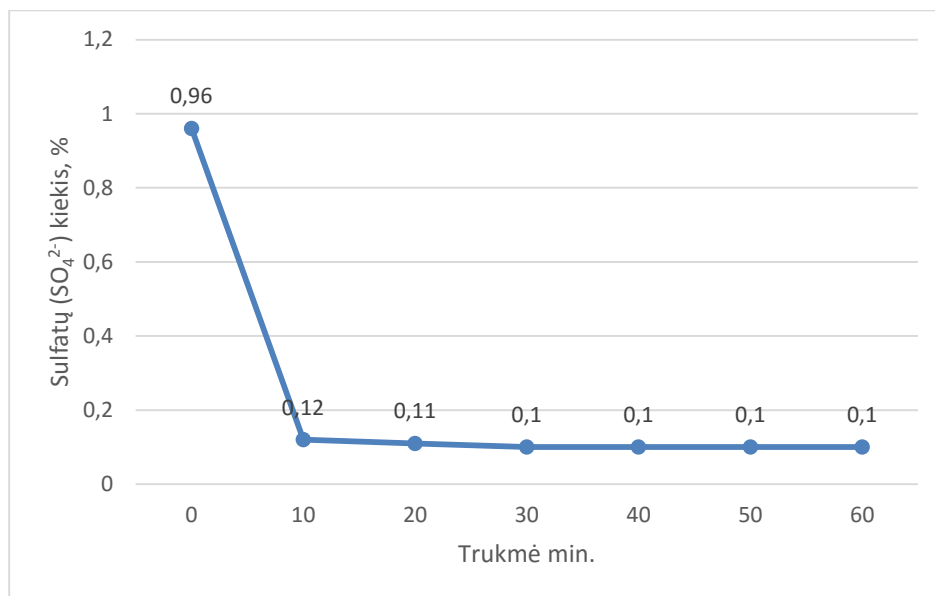
13 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,25 ir 70 °C temperatūrai

Desulfatizuojant fosforo rūgštį 80 °C temperatūroje sulfatų kiekis, lyginant su pradine rūgštimi sumažėjo 19,2 karto (nuo 0,96 % iki 0,05 %) (14 pav.). Aliuminio ir magnio jonų kiekis kito palyginti neženkiai. Geležies jonų kiekis sumažėjo 1,2 karto, kalcio jonų – 4,6 karto, silicio jonų – 3,1 karto, švino jonų – 1,6 karto. Arseno jonų fosforo rūgštyje nebeaptinkama nuo 30 proceso minutės, o kadmio jonų neaptinkama nuo proceso pradžios.



14 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,25 ir 80 °C temperatūrai

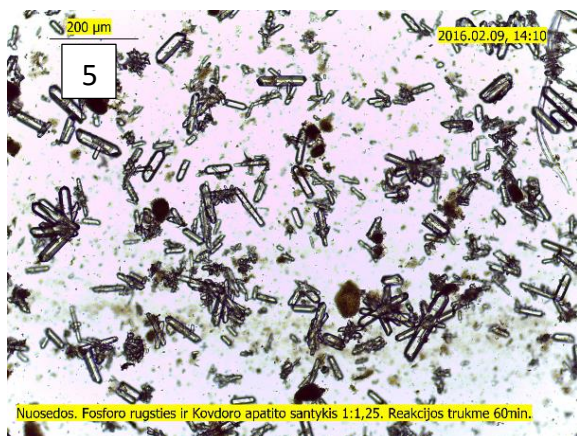
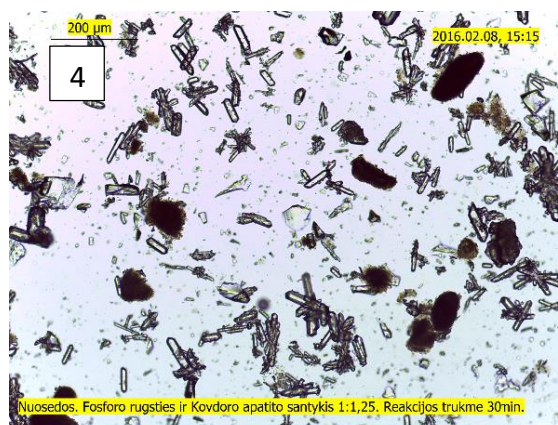
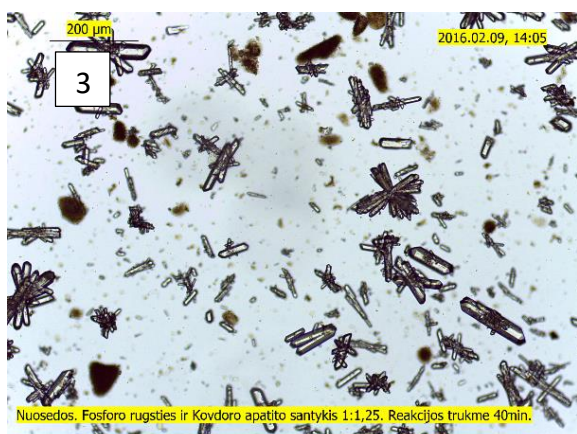
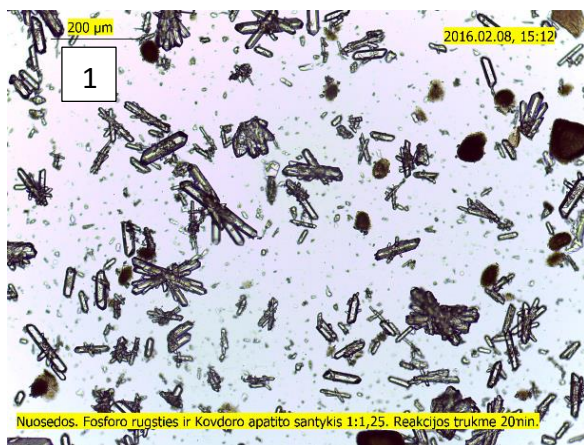
Desulfatizaciją vykdant 90 °C temperatūroje sulfatų kiekis sumažėjo 9,6 karto (iki 0,10 %) per 20 minučių, o toliau nekito (15 pav.). Procesą vykdant šioje temperatūroje magnio jonų kiekio mažėjimas nėra žymus, aliuminio jonų koncentracija fosforo rūgštyje sumažėjo 1,4 karto, geležies jonų – 1,2 karto, kalcio jonų – 4 kartus, silicio jonų – 3,3 karto, švino jonų – 2 kartus.



15 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniams santykiui EFR:KA = 1:1,25 ir 90 °C temperatūrai

Esant stechiometriniams santykiams EFR:KA = 1:1,25 aukščiausia (54 °C) filtrato temperatūra, po filtravimo nustatyta prie 90 °C temperatūros, o žemiausia (42 °C) – prie 70 °C. Vidutiniškai po filtravimo, filtrato temperatūra kiekvieno proceso metu sumažėja 34 °C. Pulpa greičiausiai filtravosi (273 s) desulfatizacijos procesą vykdant 90 °C temperatūroje, o lėčiausiai (346 s) – 80 °C temperatūroje (4 priedas). Desulfatizacijos metu susidariusių kristalų optinės mikroskopijos nuotraukos pateiktos 16 paveiksle ir 4 priede.

Stechiometrinę ekstrahcinės fosforo rūgšties ir Kovdoro apatito santykį padidinus iki 1:1,5, o kitų eksperimento sąlygų nekeičiant (desulfatizacijos trukmė 60 min, reakcijos temperatūra 70, 80, 90 °C), gauti rezultatai pateikti 8 lentelėje.



16 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 70 °C temperatūrai, stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,25 ir desulfatizaciją vykdant: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60 min.

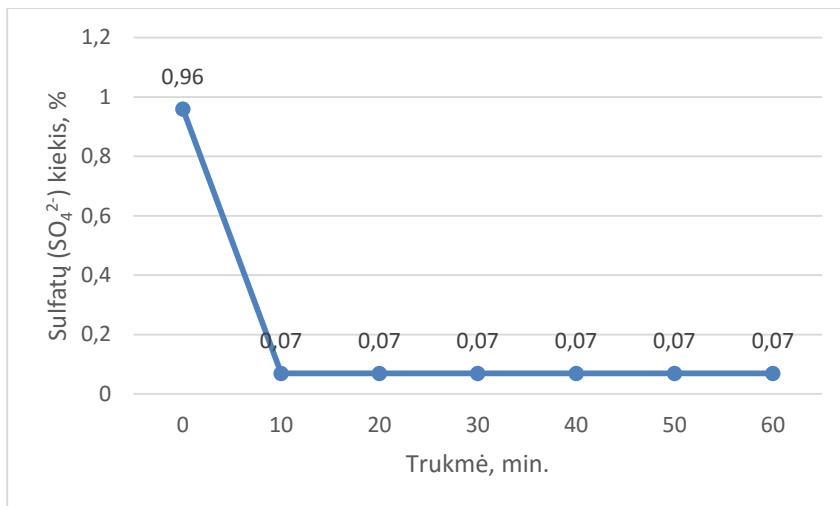
Mažinant sulfato jonų kiekį fosforo rūgštyje, esant 70 °C temperatūrai, jų koncentracija iki 0,07 % vertės sumažėjo per 10 min, o toliau nesikeitė. Lyginant su pradine fosforo rūgštimi, šių jonų sumažėjo 13,7 karto, t. y. nuo 0,96 % iki 0,07 %, (17 pav.). Aliuminio jonų kiekis fosforo rūgštyje lyginant su pradine rūgštimi sumažėjo 1,5 karto, geležies jonų – 1,2 karto, magnio jonų – 1,1 karto, silicio jonų – 2,9 karto, švino jonų – 2,7 karto. Arseno ir kadmio jonų galutiniame produkte nustatyta žemiau aptikimo ribos. Kalcio jonų kiekis, lyginant su pradine rūgštimi sumažėjo 3,8 karto, tačiau viso proceso metu šių jonų kiekis didėjo. Remiantis gautais rezultatais, galima daryti prielaidą, kad esant ekstrakcinės fosforo rūgšties ir Kovdoro apatito

stechiometriniam santykiui 1:1,5, tarp apatite ir fosforo rūgštyje esančių kalcio jonų vyksta pastovūs mainai, o pusiausvyra nenusistovi [11].

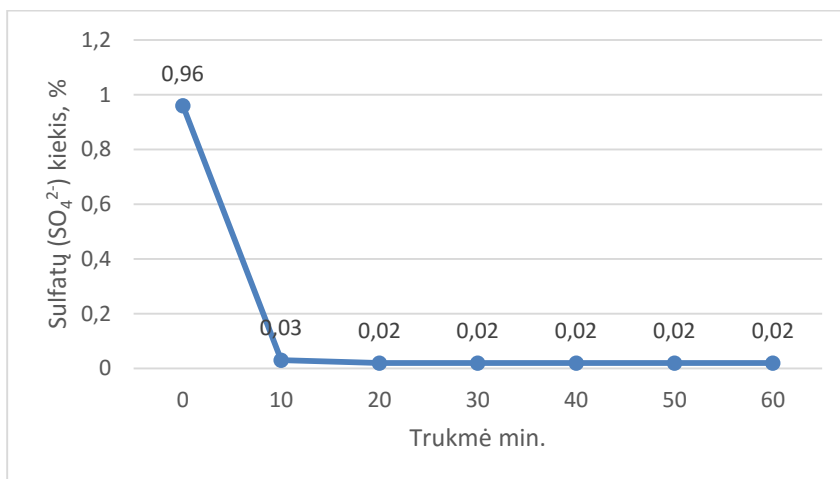
8 lentelė. Fosforo rūgšties cheminė sudėtis, po desulfatizacijos proceso, esant 70, 80, 90 °C temperatūrai ir stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,5

70 °C temperatūra									
Desulfatizacijos trukmė, min.	SO ₄ ²⁻ , %	Al ³⁺ , %	Fe ²⁺ , %	Ca ²⁺ , %	Mg ²⁺ , %	Si ⁴⁻ , %	As ³⁻ , mg/kg	Pb ²⁺ , mg/kg	Cd ²⁺ , mg/kg
10	0,07	0,063	0,220	0,130	1,011	0,023	<2	2,058	<0,5
20	0,07	0,063	0,219	0,143	1,008	0,018	<2	1,965	<0,5
30	0,07	0,062	0,215	0,143	1,001	0,016	<2	1,933	<0,5
40	0,07	0,061	0,214	0,149	0,994	0,014	<2	1,847	<0,5
50	0,07	0,061	0,210	0,149	0,983	0,014	<2	1,801	<0,5
60	0,07	0,060	0,209	0,162	0,974	0,014	<2	1,019	<0,5
80 °C temperatūra									
10	0,03	0,077	0,218	0,216	1,088	0,019	2,343	2,646	<0,5
20	0,02	0,077	0,218	0,217	1,084	0,018	2,311	2,639	<0,5
30	0,02	0,077	0,218	0,217	1,084	0,018	2,175	2,630	<0,5
40	0,02	0,076	0,217	0,230	1,069	0,016	<2	2,361	<0,5
50	0,02	0,074	0,210	0,231	1,059	0,015	<2	2,305	<0,5
60	0,02	0,073	0,204	0,236	1,036	0,014	<2	2,214	<0,5
90 °C temperatūra									
10	0,07	0,064	0,221	0,213	1,094	0,021	<2	2,829	<0,5
20	0,07	0,063	0,219	0,216	1,081	0,019	<2	2,790	<0,5
30	0,06	0,063	0,218	0,220	1,078	0,017	<2	2,606	<0,5
40	0,06	0,063	0,218	0,232	1,071	0,017	<2	2,594	<0,5
50	0,06	0,062	0,217	0,233	1,071	0,017	<2	2,594	<0,5
60	0,06	0,062	0,213	0,240	1,068	0,016	<2	2,206	<0,5

Desulfatizuojant fosforo rūgštį 80 °C temperatūroje nustatytas didžiausias sulfatų kiekio sumažėjimas (0,02 %). Lyginant su pradine fosforo rūgštimi sulfatų sumažėjo net 48 kartus (nuo 0,96 % iki 0,02 %) (18 pav.). Aliuminio jonų kiekis, lyginant su pradine rūgštimi sumažėjo 1,2 karto, geležies jonų – 1,3 karto, magnio jonų – 1,1 karto, silicio jonų – 2,9 karto, švino jonų – 1,2 karto. Arseno jonų galutiniame produkte nebeaptinkama nuo 30 proceso minutės, o kadmio jonų nenustatyta viso proceso metu.



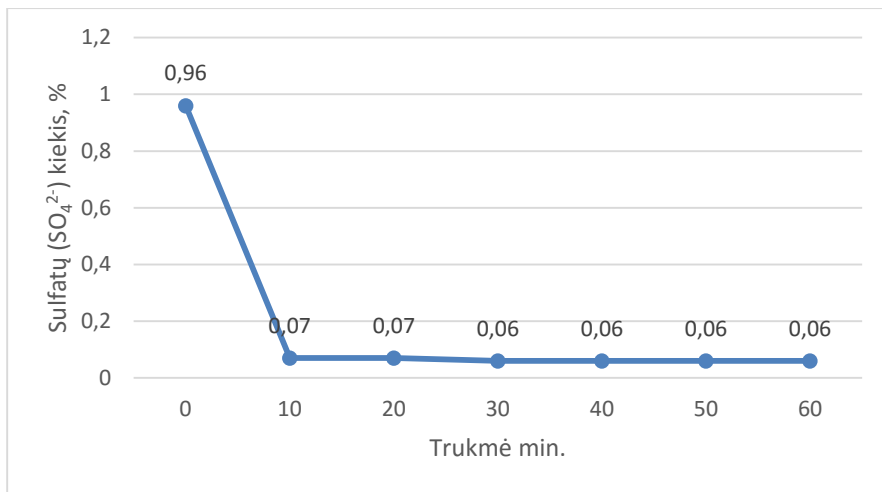
17 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniams santykiams EFR:KA = 1:1,5 ir 70 °C temperatūrai



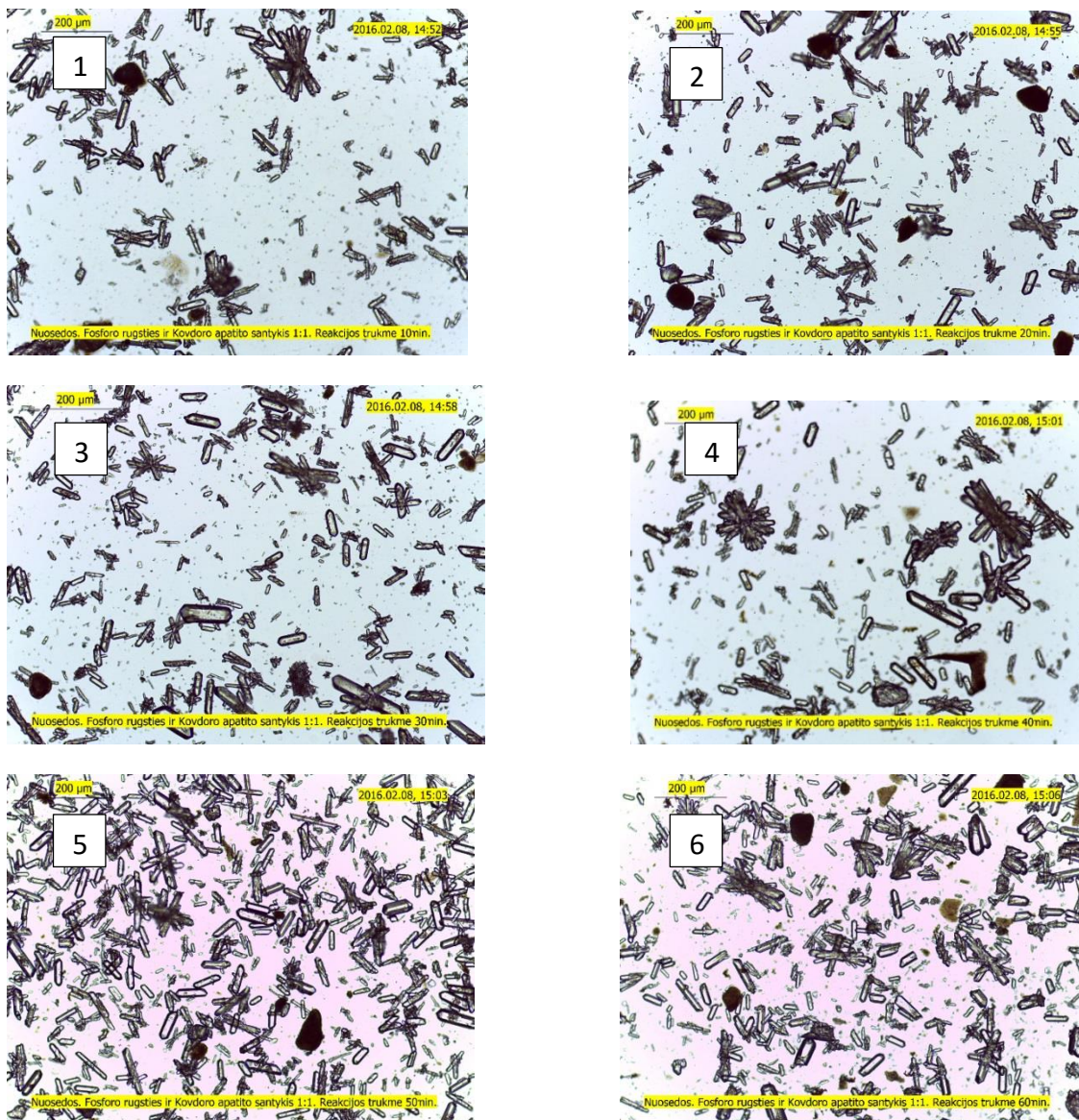
18 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stechiometriniams santykiams EFR:KA = 1:1,5 ir 80 °C temperatūrai

Didinant proceso temperatūrą iki 90 °C, sulfatų kiekis nuo 0,96 % pradinėje rūgštyje iki 0,06 % desulfatizuotoje rūgštyje sumažėjo per 20 min. Lyginant su pradine fosforo rūgštimi sulfatų sumažėjo 16 kartų (19 pav.). Aliuminio, magnio ir švino jonų kiekis, lyginant su pradine rūgštimi sumažėjo nežymiai. Geležies jonų sumažėjo 1,2 karto, silicio jonų – 2,5 karto. Arseno ir kadmio jonų nustatyta žemiau aptikimo ribos. Kalcio jonų sumažėjo 1,2 karto.

Esant stechiometriniams santykiams EFR:KA = 1:1,5 aukščiausia filtrato temperatūra (50 °C) nustatyta prie 90 °C temperatūros, o žemiausia (37 °C) – prie 80 °C. Procesą vykdant 80 °C temperatūroje filtrato temperatūra nukrito 43 °C todėl, kad filtravimosi procesas vyko ilgą laiką (vidutiniškai pulpa filtravosi 611 s). Desulfatizuojant fosforo rūgštį prie 70 °C vidutinė pulpos filtravimosi trukmė siekė 318 s, o 90 °C – 331 s (5 priedas). Desulfatizacijos metu susidariusių kristalų optinės mikroskopijos nuotraukos pateiktos 20 paveiksle ir 5 priede.



19 pav. Sulfatų kiekio priklausomybė nuo desulfatizacijos trukmės, esant stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,5 ir 90 °C temperatūrai



20 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 70 °C temperatūrai, stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,5 ir desulfatizaciją vykdant: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60 min

Apibendrinant desulfatizacijos proceso rezultatus galima teigti, kad geriausias fosforo rūgštis išvalymo nuo sulfatų jonų laipsnis pasiekiamas esant stochiometriniam santykiui EFR:KA=1:1,5 prie 80 °C temperatūros.

3.3.1 Ekstrakcija

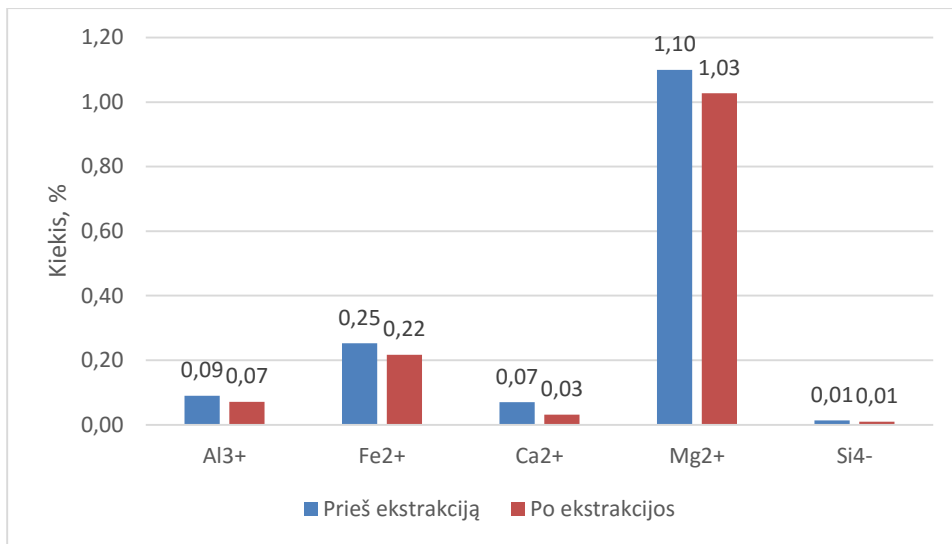
Remiantis literatūros duomenis efektyviausias fosforo rūgštis valymo būdas nuo nepageidaujamų elementų (Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+}) – ekstrakcija organiniais tirpikliais. Šiame darbe įmonėje AB „Lifosa“ ekstrakciniu būdu pagaminta fosforo rūgštis (EFR) buvo valoma naudojant chemiškai švarų (99 %) metilizobutylketonas (MIBK), kuris literatūroje įvardijamas, kaip vienas iš fosforo rūgščiai selektyviausių organinių tirpiklių.

Siekiant nustatyti ekstrakcijos efektyvumą buvo atliekama eilė bandymų, panaudojant skirtingus fosforo rūgštis ir MIBK santykius (1:2; 1:3; 1:4; 1:6). Ekstrakcijoje naudota po desulfatizacijos, vykdytos esant 80 °C temperatūrai ir stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1, fosforo rūgštis.

Pagrindinis tikslas gaminant švarią ekstrakcinę fosforo rūgštį – finansinė nauda. Todėl norint pasiekti tegiamą ekonominį efektą, labai brangus organinis tirpiklis MIBK buvo skiedžiamas iki 60 % – ekstrahuojant fosforo rūgštį, iki 55 % – pirmą kartą plaunant ekstrahentą ir iki 50 % antrą kartą plaunant ekstrahentą.

Pagrindiniai rodikliai į kuriuos buvo kreipiamas didžiausias dėmesys – P_2O_5 , Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4+} koncentracija išvalytoje ekstrakcinėje fosforo rūgštyje. Kuo didesnis rūgštyje esančio P_2O_5 kiekis, tuo didesnė ekonominė nauda gamintojui, kadangi mažesni koncentravimo kaštai. Išvalytoje rūgštyje P_2O_5 koncentracijos vertė turi būti artima arba lygi vertei, esančiai pradinėje nevalytoje fosforo rūgštyje. Kuo mažesnė pasirinktų tyrimui elementų koncentracija ekstrahuotoje fosforo rūgštyje, tuo ji kokybiškesnė ir tinkamesnė maistinės fosforo rūgštis gamybai.

Prieš ekstrakciją ir po ekstrakcijos fosforo rūgštis, kai EFR:MIKB santykis lygus 1:2, cheminė sudėtis pateikiama 21 paveiksle.

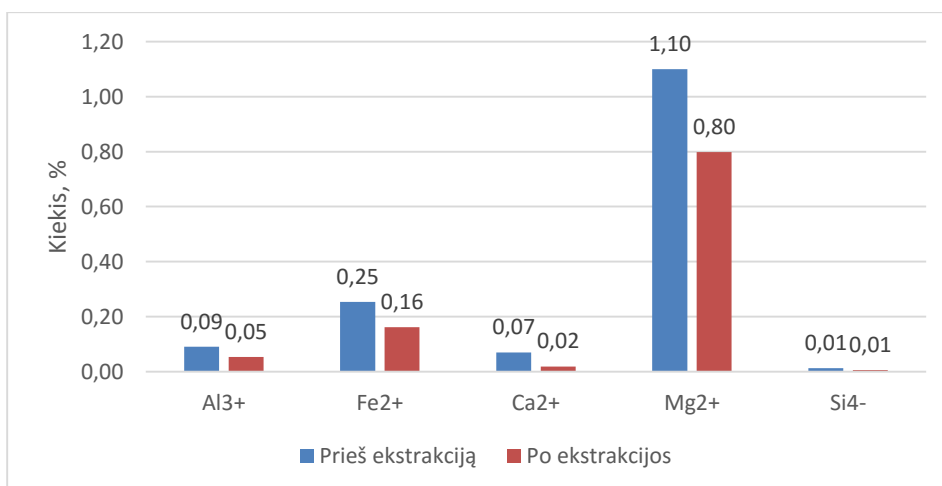


21 pav. Prieš ekstrakciją ir po ekstrakcijos gautos fosforo rūgšties cheminė sudėtis, kai EFR:MIKB santykis 1:2

Po ekstrakcijos aliuminio jonų fosforo rūgštyje sumažėjo 1,3 karto, geležies jonų – 1,1 karto, kalcio jonų – 2,3 karto, magnio jonų – 1,1 karto, silicio jonų kiekis išliko stabilus (0,01%).

Iš po ekstrakcijos gautų rezultatų matyti, kad didėjant MIKB praskiedimui, P₂O₅ koncentracija rūgštyje mažėja, o kiekis didėja. Išvalytos fosforo rūgšties P₂O₅ sumažėjo 2,8 karto (6 priedas). Prieš ekstrakciją fosforo rūgšties P₂O₅ buvo lygus 55,47 %, po ekstrakcijos sumažėjo iki 38,50 %, po pirmojo plovimo – iki 27,61 %, po antrojo plovimo – iki 19,73 %. Ekstrakcijai vykdyti buvo naudojama 78,8 g (50 ml) desulfatizuotos fosforo rūgšties. Po ekstrakcijos rūgšties kiekis siekė 115,2 g (90 ml), po pirmojo plovimo – 146,9 g (120 ml), po antro plovimo – 188,6 g (150 ml) (6 priedas).

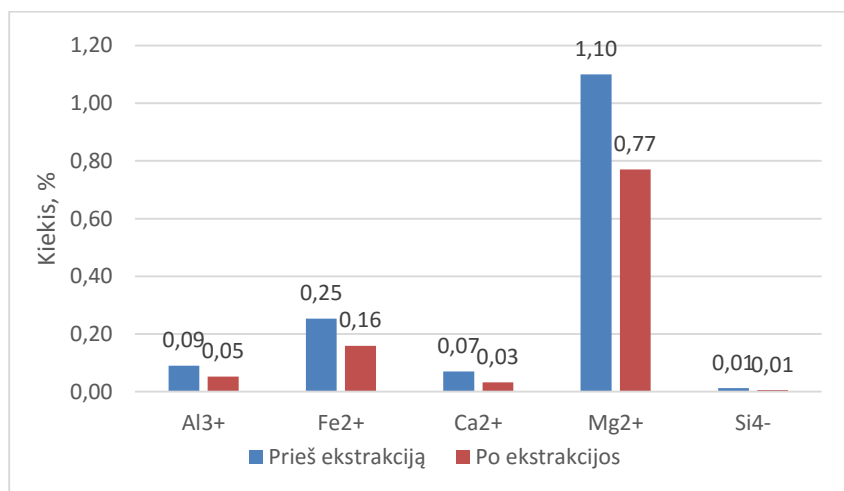
Tęsiant eksperimentą EFR:MIKB santykis buvo padidintas iki 1:3. Nustatyta pradinės ir po ekstrakcijos fosforo rūgšties cheminė sudėtis pateikiama 22 paveiksle.



22 pav. Prieš ekstrakciją ir po ekstrakcijos gautos fosforo rūgšties cheminė sudėtis, kai EFR:MIKB santykis 1:3

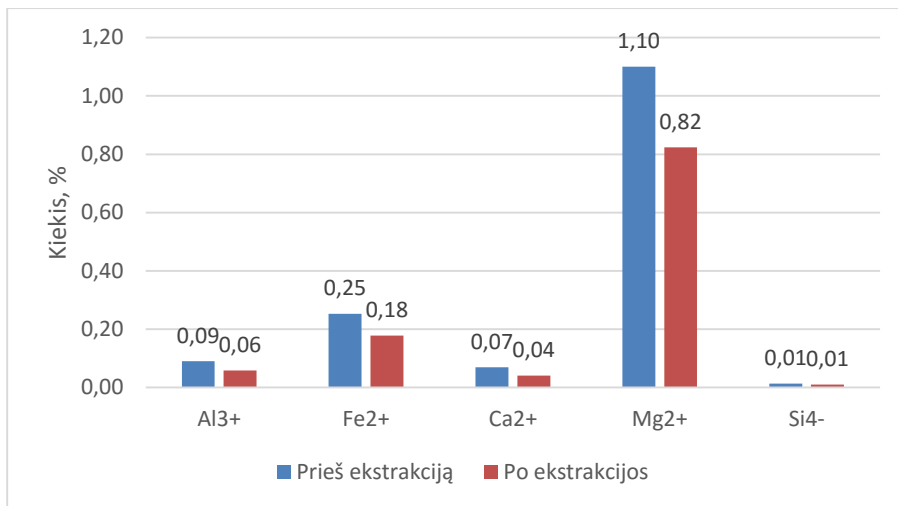
Po ekstrakcijos aliuminio jonų fosforo rūgštyje sumažėjo 1,8 karto, geležies jonų – 1,6 karto, kalcio jonų – 3,5 karto, magnio jonų – 1,4 karto, silicio jonų kiekis išliko stabilus (0,01%). P_2O_5 koncentracija rūgštyje po ekstrakcijos buvo 32,16 %, po pirmoji plovimo – 21,65 %, po antro plovimo – 15,12 %, vadinasi ekstrakcijos metu sumažėjo 3,7 karto (7 priedas). Taip pat ekstrakcijos proceso metu buvo stebimas rūgštis kiekio didėjimas nuo 78,8 g (50 ml) desulfatizuotos fosforo rūgštis iki 134,5 g (110 ml) po ekstrakcijos, iki 191,7 g (190 ml) po pirmojo plovimo ir iki – 256,1 g (270 ml) po antrojo plovimo – (7 priedas).

Fosforo rūgštis ekstrahavimas buvo atliktas EFR:MIKB santykį padidinus iki 1:4. Cheminė fosforo rūgštis sudėtis po ekstrahavimo pateikiama 23 paveiksle. Iš šių duomenų matyti, kad po ekstrakcijos aliuminio ir geležies jonų fosforo rūgštyje sumažėjo tiek pat kartų (atitinkamai 1,8 ir 1,6), kaip ir esant EFR:MIBK santykiui 1:3, kalcio jonų sumažėjo 2,3 karto, magnio jonų – 1,4 karto, silicio jonų kiekis išliko stabilus (0,01%). Po ekstrakcijos rūgštyje esančio P_2O_5 koncentracija buvo 27,97 %, po pirmojo plovimo – 17,78 %, po antrojo plovimo – 12,01 %. Išvalytoje fosforo rūgštyje P_2O_5 koncentracija sumažėjo dar labiau nei anksčiau, t. y. 4,6 karto (8 priedas). Po ekstrakcijos, kaip ir kitais atvejais, padidėjo rūgštis kiekis (nuo 78,8 g iki 314,1 g) (8 priedas).



23 pav. Prieš ekstrakciją ir po ekstrakcijos gautos fosforo rūgštis cheminė sudėtis, kai EFR:MIKB santykis 1:4

Dar labiau padidinus EFR:MIKB santykį (iki 1:6), po ekstrakcijos gauti rūgštis cheminės sudėtis rezultatai pateikiama 24 paveiksle. Po ekstrakcijos aliuminio jonų fosforo rūgštyje sumažėjo 1,5 karto, geležies jonų – 1,4 karto, kalcio jonų – 1,8 karto, magnio jonų – 1,3 karto, silicio jonų kiekis (0,01%), kaip ir visais kitais atvejais, išliko stabilus. Po ekstrakcijos P_2O_5 koncentracija buvo 22,79 %, po pirmojo plovimo – 14,43 %, po antrojo plovimo – 9,12 %. Išvalytos fosforo rūgštis P_2O_5 sumažėjo 6,1 karto (9 priedas). Ekstrakcijos proceso metu fosforo rūgštis kiekis padidėjo nuo 78,8 g iki 447,3 g (9 priedas).



24 pav. Prieš ekstrakciją ir po ekstrakcijos gautos fosforo rūgšties cheminė sudėtis, kai EFR:MIKB santykis 1:6

Apibendrinant gautus rezultatus, galima teigti, kad EFR:MIKB santykį didinti tikslinga iki 1:3, nes esant didesniai santykiui (1:4 arba 1:6), Al³⁺, Fe²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Si⁴⁻ jonų koncentracija nemažėja, o P₂O₅ mažėja. Tai didina metilizobutylketono sunaudojimą ir proceso savikainą, bet mažina rūgšties koncentraciją, vadinasi mažina ir ekonominį efektą.

Ekstrakcijos būdu išvalytą rūgštį buvo būtina koncentruoti siekiant padidinti P₂O₅ kiekį. Fosforo rūgšties koncentravimas buvo vykdomas, esant 93 °C temperatūrai, tol kol buvo pasiektas pradinis fosforo rūgšties tankis (1,660 g/cm³). Po garinimo, esant EFR:MIBK santykiui 1:2 fosforo rūgšties P₂O₅ padidėjo 2,2 karto (iki 43,56 %), o rūgšties kiekis sumažėjo 100 ml. Esant EFR:MIBK santykiui 1:3 – 3 kartus (iki 44,99 %), rūgšties kiekis sumažėjo 220 ml, esant EFR:MIBK santykiui 1:4 – 3 kartus (iki 35,65 %), rūgšties kiekis sumažėjo 205 ml, esant EFR:MIBK santykiui 1:6 – 4,1 karto (iki 37,76 %), rūgšties kiekis sumažėjo 410 ml. Po išvalytos fosforo rūgšties koncentravimo (garinimo) gauti rezultatai pateikiami 9 lentelėje.

9 lentelė. Išvalytos fosforo rūgšties koncentravimo parametrai

EFR:MIBK=1:2						
H ₃ PO ₄ kiekis prieš garinimą, ml	Garinimo temperatūra, °C	Laikas, min.	Likęs H ₃ PO ₄ kiekis, ml	Tankis g/cm ³	P ₂ O ₅ kiekis prieš garinimą, %	P ₂ O ₅ kiekis po garinimo, %
150	93	135	50	1,660	19,73	43,56
EFR:MIBK=1:3						
270	93	155	50	1,660	15,12	44,99
EFR:MIBK=1:4						
265	93	180	60	1,660	12,01	35,65
EFR:MIBK=1:6						
470	93	245	60	1,660	9,12	37,76

Analizuojant gautus ekstrakcijos rezultatus buvo nuspręsta, kad geriausiai fosforo rūgštis nuo Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} išvaloma naudojant EFR ir MIBK santykį 1:3. Silicio koncentracijos sumažinimui ekstrakcijos būdas nėra efektyvus.

3.3.2 Fosforo rūgšties valymas organiniu tirpikliu

Nustačius optimalų EFR:MIBK santykį (1:3), fosforo rūgšties ekstrakcija buvo vykdoma naudojant trijose skirtingose temperatūrose (70, 80 ir 90 °C), esant tam pačiam stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,5, desulfatizuotą rūgštį.

Prieš ekstrakciją ir po jos fosforo rūgštyje buvo nustatoma 32 elementų koncentracija, iš kurių, remiantis literatūros duomenimis [11], švariai rūgščiai aktualiausi: P_2O_5 , SO_4^{2-} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4-} , As^{3-} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , Na^+ , Ti^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , V^{2+} , Zn^{2+} .

Išanalizavus ekstrakcijoje naudotos pradinės fosforo rūgšties (70, 80, 90 °C) cheminę sudėtį, iš 32 elementų, žemiau aptikimo ribos buvo nustatyta sidabro, boro, bismuto, indžio, seleno, talio bei kadmio jonų koncentracija (10 priedas). Elementų, kurie dažniausiai pateikiami išvalytos fosforo rūgšties specifikacijose, sudėtis pradinėse rūgštyse pateikiama 10 lentelėje.

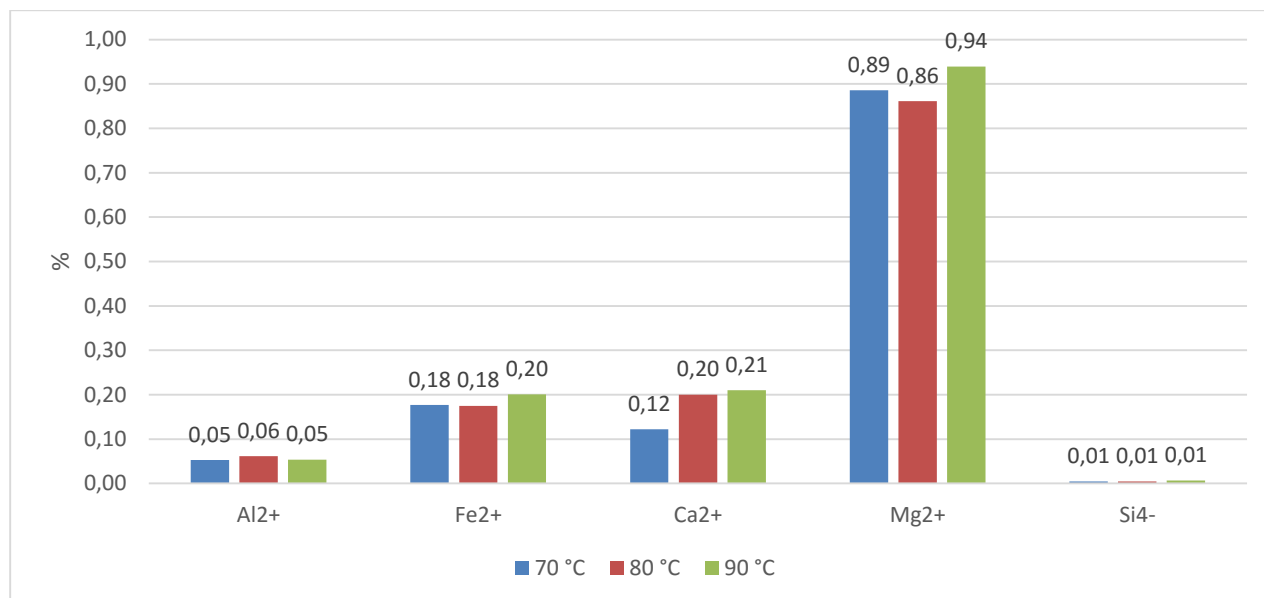
10 lentelė. Ekstrakcijai naudojamų pradinių fosforo rūgščių cheminė sudėtis, esant skirtingai temperatūrai

Elementai	Vienetai	Temperatūra, °C			Elementai	Vienetai	Temperatūra, °C		
		70	80	90			70	80	90
P_2O_5	%	51,0	50,79	53,62	Na^+	mg/kg	788,7	764,9	847,4
SO_4^{2-}	%	0,07	0,02	0,06	Ti^{2+}	mg/kg	102,2	118,3	104,9
Al^{3+}	%	0,062	0,076	0,063	Cr^{3+}	mg/kg	10,99	19,81	9,918
Fe^{2+}	%	0,215	0,214	0,218	Cu^{2+}	mg/kg	3,152	9,526	4,092
Ca^{2+}	%	0,147	0,220	0,226	Ni^{2+}	mg/kg	3,003	4,264	2,622
Mg^{2+}	%	0,995	1,070	1,077	V^{2+}	mg/kg	23,23	24,76	23,59
Si^{4-}	%	0,017	0,017	0,018	Zn^{2+}	mg/kg	4,104	5,161	4,126
Mn^{2+}	mg/kg	321,5	335,9	329,6	As^{3-}	mg/kg	<2	2,276	<2
K^+	mg/kg	168,3	239,7	168,8	Pb^{2+}	mg/kg	1,77	2,466	2,603

90 °C desulfatizuotoje rūgštyje, lyginant su kitomis pradinėmis, ekstrakcijos procese naudojamomis rūgštimis, nustatyta didžiausia P_2O_5 (53,62 %) ir mažiausia chromo (9,918 mg/kg) bei nikelio (2,622 mg/kg) jonų koncentracija. 70 °C desulfatizuotoje rūgštyje, lyginant su kitomis, ekstrakcijos procese naudojamomis rūgštimis, aptikta mažiausiai aliuminio (0,062 %), kalcio (0,147 %), magnio (0,995 %), švino (1,77 mg/kg), mangano (321,5 mg/kg), kalio

(168,3 mg/kg), titano (102,2 mg/kg), vario (3,152 mg/kg), vanadžio (23,23 mg/kg) bei cinko (4,104 mg/kg) jonų. 80 °C desulfatizuotoje rūgštyje mažiausiai aptikta sulfatų (0,02 %), geležies (0,214 %), natrio (764,9 mg/kg) jonų. Tačiau šioje vienintelėje pradinėje rūgštyje aptikta arseno jonų (2,276 mg/kg).

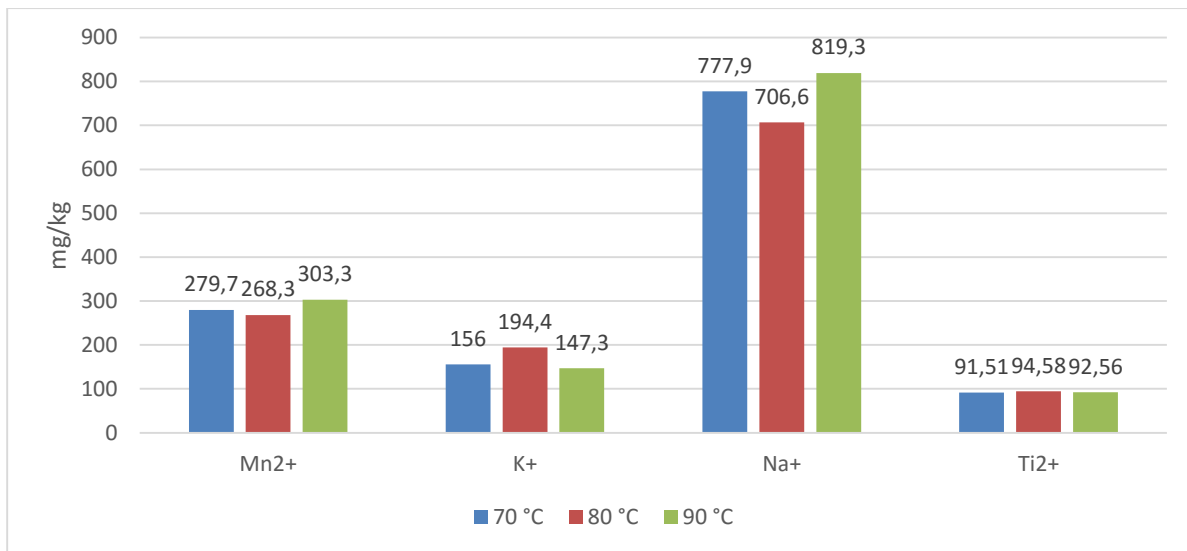
25 – 26 paveiksluose pateikta skirtingų elementų jonų koncentracija, kuri buvo nustatyta po ekstrakcijos, naudojant skirtingoje temperatūroje (70, 80 ir 90 °C) desulfatizuotą fosforo rūgštį. Skirtinguose paveiksluose elementai suskirstyti pagal koncentracijų skaitinę vertę.



25 pav. Al³⁺, Fe²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Si⁴⁻ jonų koncentracija skirtingoje temperatūroje (70, 80 ir 90 °C) desulfatizuotoje fosforo rūgštyje po ekstrakcijos

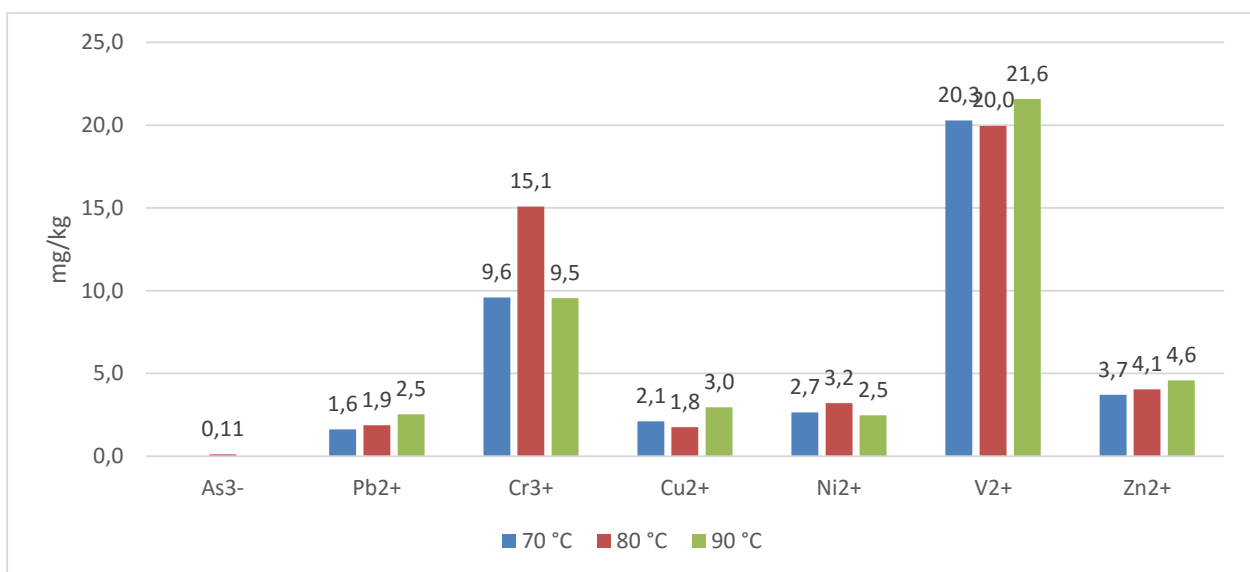
Iš 10 lentelėje ir 25 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad naudojant skirtingoje temperatūroje desulfatizuotą fosforo rūgštį po ekstrakcijos aliuminio jonų kiekis, lyginant su pradine fosforo rūgštimi sumažėjo 1,26 – 1,27 (naudojant atitinkamai 90 ir 80 °C desulfatizuotą fosforo rūgštį) ir 1,24 karto (naudojant 70 °C desulfatizuotą fosforo rūgštį). Geležies, kalcio ir magnio jonų koncentracija, lyginant su pradine fosforo rūgštimi sumažėjo panašiai, t. y. 1,1 – 1,2 karto. Silicio jonų koncentracija (0,01 %) po ekstrakcijos visose trijose rūgštyse buvo tokia pati.

Lyginant 10 lentelėje ir 26 paveiksle pateiktus duomenis nustatyta, kad mangano (1,3 karto), kalio (1,2 karto), titano (1,3 karto) jonų daugiausiai sumažėjo 80 °C temperatūroje desulfatizuotoje rūgštyje, natrio jonų – visose trijose rūgštyse sumažėjo 1,1 karto.



26 pav. Mn²⁺, K⁺, Na⁺, Ti²⁺ jonų koncentracija skirtingoje temperatūroje (70, 80 ir 90 °C) desulfatizuotoje fosforo rūgštyje po ekstrakcijos

Iš duomenų, pateiktų 10 lentelėje ir 27 paveiksle matyti, kad 70 °C desulfatizuotoje rūgštyje, po ekstrakcijos organiniu tirpikliu, chromo, nikelio, vanadžio ir cinko jonų sumažėjo 1,1 karto, vario jonų sumažėjo 1,5 karto, o švino jonų sumažėjimas – nežymus.



27 pav. As³⁻, Pb²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, V²⁺, Zn²⁺ jonų koncentracija skirtingoje temperatūroje (70, 80 ir 90 °C) desulfatizuotoje fosforo rūgštyje po ekstrakcijos

Arseno jonų, kurie buvo aptikti 80 °C desulfatizuotoje rūgštyje, koncentracija, po ekstrakcijos sumažėjo 20,7 karto. Šioje rūgštyje po ekstrakcijos švino, chromo, nikelio ir cinko jonų, lyginant su pradine, sumažėjo 1,3 karto. Vanadžio jonų sumažėjo 1,2 kartus, o vario jonų sumažėjo 5,4 karto. Bandymams naudotoje, 90 °C desulfatizuotoje rūgštyje, po ekstrakcijos

vario jonų sumažėjo 1,4 kartus, nikelio ir vanadžio jonų sumažėjo 1,1 karto, o švino, chromo ir cinko jonų išvalymas iš pradinės fosforo rūgšties – nežymus.

Ekstrahuojant 70 °C desulfatizuotą fosforo rūgštį, P₂O₅ sumažėjo nuo 51,0 % iki 18,44 % (2,8 karto), o rūgšties kiekis padidėjo nuo 330,9 g (200 ml) iki 1026,9 g (618 ml) (11 priedas). Ekstrahuojant aukštesnėje temperatūroje (80 °C) desulfatizuotą rūgštį P₂O₅ sumažėjo nuo 50,79 % iki 16,92 % (3 kartus), o išvalytos rūgšties kiekis padidėjo nuo 331 g (200 ml) iki 1098,8 g (661,9 ml) (12 priedas). Ekstrahavimo būdu valant fosforo rūgštį, kai pradinė rūgštis buvo desulfatizuota 90 °C temperatūroje, P₂O₅ sumažėjo nuo 53,62 % iki 17,33 % (3,1 karto). Išvalytos rūgšties kiekis padidėjo nuo 331 g (200 ml) iki 1027,7 g (619,1 ml) (13 priedas). Dėl sumažėjusios fosforo pentoksido koncentracijos išvalytos fosforo rūgšties koncentravimas garinimo būdu buvo vykdomas 93 °C temperatūroje, tol kol buvo pasiektas pradinis fosforo rūgšties tankis (1,660 g/cm³). Koncentravimo (garinimo) parametrai pateikti 11 lentelėje.

11 lentelė. Skirtingoje temperatūroje desulfatizuotos fosforo rūgšties koncentravimo parametrai po valymo ekstrahavimo metodu

H ₃ PO ₄ kiekis prieš garinimą, ml	Garinimo temperatūra, °C	Trukmė, min	H ₃ PO ₄ kiekis po garinimo, ml	Tankis, g/cm ³	P ₂ O ₅ kiekis prieš garinimą, %	P ₂ O ₅ kiekis po garinimo, %
70 °C temperatūra						
800	93	85	300	1,660	18,44	43,08
80 °C temperatūra						
800	93	100	300	1,660	16,92	43,05
90 °C temperatūra						
800	93	95	300	1,660	17,33	43,63

Visais atvejais po garinimo išvalytos fosforo rūgšties kiekis sumažėjo 2,7 karto (iki 300 ml). Po garinimo išvalytoje rūgštyje P₂O₅ koncentracija padidėjo 2,3 kartus (iki 43,08 %), kai garinta 70 °C temperatūroje desulfatizuota rūgštis; 2,5 kartus (iki 43,05 % ir 43,63 %) kai – 80 °C ir 90 °C temperatūroje desulfatizuota rūgštis.

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad naudojant ekstrahavimo metodą, didžiausias išvalymo laipsnis pasiektas ekstrahuojant 70 °C ir 80 °C temperatūrose desulfatizuotas rūgštis. Siekiant ekonominio efekto, ir atsižvelgiant į koncentravimo rezultatus, geriausia ekstrahuoti 70 °C desulfatizuotą fosforo rūgštį, kadangi ir kitais atvejais (aukštesnėse temperatūrose) galutinė P₂O₅ koncentracija yra panaši, o koncentravimo laikas prie šios temperatūros trumpiausias (85 min) ir energetinės sąnaudos mažiausios.

3.3.3 Ekstrahuotos fosforo rūgštis valymas aktyvinta anglimi

Po ekstrakcijos fosforo rūgštis yra gelsvos spalvos. Remiantis literatūros duomenimis [10], fosforo rūgštis nepageidaujama spalvą pašalina ir tuo pačiu cheminę rūgštis sudėtį pagerina aktyvinta anglis.

Eksperimento metu, buvo naudotos visos trys Kovdoro apatitu (KA) desulfatizuotos (temperatūra 70, 80, 90 °C ir stochiometrinis santykis EFR:KA=1:1,5) ir organiniu tirpikliu (MIBK) ekstrahuotos (santykis EFR:MIBK=1:3) ekstrakciniu būdu pagamintos fosforo rūgštys (EFR) bei chemiškai švari aktyvinta anglis.

Po ekstrakcijos ir koncentravimo išvalyta rūgštis (225 ml) ir 2 g aktyvintos anglies buvo 1 h intensyviai maišomas 80 °C temperatūroje, po to filtruojama ir, siekiant įvertinti aktyvintos anglies poveikį, nustatoma tų pačių, kaip ir ekstrakcijos metu (P_2O_5 , Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4-} , As^{3-} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , Na^+ , Ti^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , V^{2+} , Zn^{2+}), elementų koncentracija.

Po sąveikos su aktyvinta anglimi visose fosforo rūgštyse aliuminio, kalcio ir silicio jonų kiekis liko nepakitęs (14 priedas). Kitų analizuotų elementų kiekiai sumažėjo. Fosforo rūgščių cheminė sudėtis po valymo aktyvinta anglimi pateikta 12 lentelėje.

12 lentelė. Fosforo rūgštis cheminė sudėtis po sąveikos su aktyvinta anglimi

Elementai	Vienetai	Desulfatizacijos temperatūra, °C			Desulfatizacijos temperatūra, °C		
		70	80	90	70	80	90
Po ekstrakcijos				Po valymo aktyvinta anglimi			
Fe^{2+}	%	0,18	0,18	0,20	0,17	0,16	0,17
Mg^{2+}	%	0,89	0,86	0,94	0,82	0,79	0,84
Mn^{2+}	mg/kg	279,7	268,3	303,3	261,1	241,4	269,7
K^+	mg/kg	156,0	194,4	147,3	136,5	169,3	145,1
Na^+	mg/kg	777,9	706,6	819,3	653,4	670,9	715,9
Ti^{2+}	mg/kg	91,5	94,6	92,6	84,0	86,1	86,2
As^{3-}	mg/kg	<2	0,1	<2	<2	<2	<2
Pb^{2+}	mg/kg	1,6	1,9	2,5	1,6	1,5	1,9
Cr^{3+}	mg/kg	9,6	15,1	9,5	8,8	13,8	8,2
Cu^{2+}	mg/kg	2,1	1,8	3,0	2,1	1,6	2,7
Ni^{2+}	mg/kg	2,7	3,2	2,5	2,4	2,9	2,1
V^{2+}	mg/kg	20,3	20,0	21,6	19,0	18,0	19,5
Zn^{2+}	mg/kg	3,7	4,1	4,6	3,2	3,5	3,4

Po sąveikos su aktyvinta anglimi, fosforo rūgštyje visais atvejais geležies jonų, lyginant su rūgštimi po ekstrakcijos, sumažėjo nežymiai. 70 °C desulfatizuotoje rūgštyje, po valymo aktyvinta anglimi, daugelio jonų kiekis sumažėjo 1,1 karto, natrio ir cinko jonų – 1,2 karto, o švino ir vario jonų kiekis liko toks pat (atitinkamai 1,6 mg/kg ir 2,1 mg/kg). 80 °C ir 90 °C temperatūroje desulfatizuotoje rūgštyje, po sąveikos su aktyvinta anglimi, daugelio jonų kiekis

sumažėjo 1,1 karto, išskyrus švino, kurio abiem atvejais sumažėjo 1,3 karto. 80 °C desulfatizuotoje rūgštyje, po aktyvinimo anglimi cinko jonų kiekis sumažėjo 1,2 karto. 90 °C desulfatizuotoje rūgštyje, po aktyvinimo anglimi chromo ir nikelio jonų kiekis sumažėjo 1,2 karto, cinko jonų – 1,4 karto, o kalio jonų sumažėjimas nežymus.

Po valymo aktyvinta anglimi, 70 °C desulfatizuotoje rūgštyje P₂O₅ siekė 45,32 %, 80 °C – 45,82 %, 90 °C – 47,19 % (14 priedas).

Kadangi fosforo rūgštis maišoma su aktyvinta anglimi atviroje elektrinėje maišyklėje, dalis rūgšties nugaruoja. 70 °C ir 90 °C desulfatizuotoje rūgštyje likęs nufiltruotos rūgšties kiekis siekė 190 ml (317,8 g), o nugaravo 35 ml. 80 °C desulfatizuotoje rūgštyje, po valymo aktyvinta anglimi, likęs kiekis siekė 200 ml (277,4 g), nugaravo – 25 ml.

Visais atvejais po valymo aktyvinta anglimi (lyginant su pradine ekstrakcine fosforo rūgštimi) spalva pasikeitė iš gelsvos į bespalvę (28 pav.).

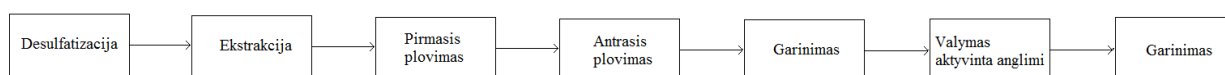


28 pav. Ekstrakcinės fosforo rūgšties spalvos kaita

Apibendrinant skirtingose temperatūrose desulfatizuotos ir MIBK ekstrahuotos fosforo rūgšties valymo aktyvinta anglimi rezultatus galima teigti, kad geriausiai išsivalė 80 °C desulfatizuota, ekstrahuota ir valyta aktyvinta anglimi, ekstrakcinė fosforo rūgštis.

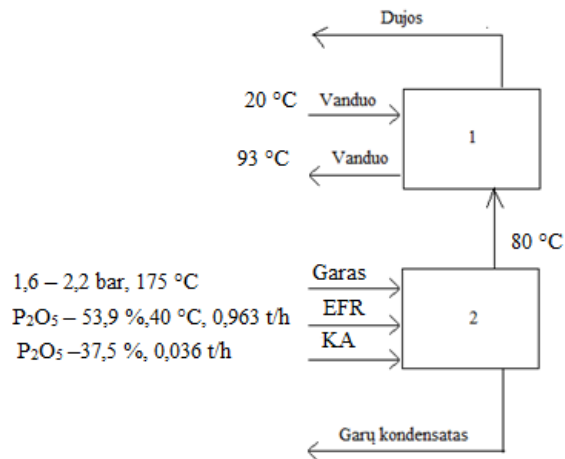
3.4. Technologiniai sprendimai

Remiantis eksperimentiniais rezultatais visą Ekstrakcinės fosforo rūgšties valymo technologiją galima pavaizduoti kaip atskirų stadijų grandinę. Šio proceso blokinė schema pateikta 29 paveiksle.



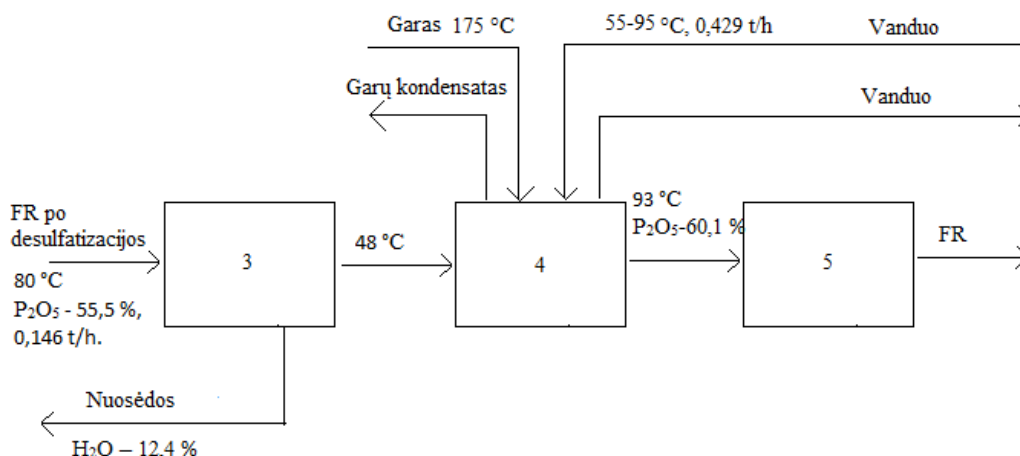
29 pav. Ekstrakcinės fosforo rūgšties valymo blokinė schema

Kaip matyti iš 29 pav. pirmoji stadija yra desulfatizacija, kurios metu ekstrakcinė fosforo rūgštis ($P_2O_5 - 53,88 \%$), fosfatinė žaliava – Kovdoro apatitas ($P_2O_5 - 37,5 \%$) tiekiami į maišyklę kurios apsisukimų dažnis – 230 aps./min. Komponentai pašildomi garu (1,6 – 2,2 bar, 175 °C) iki 70, 80 arba 90 °C temperatūros. Vykdamas desulfatizacijos procesą dalis susikondensavusių garų pasišalina komponentų maišymosi metu į atmosferą, o likusi garų dalis patenka į skruberį. Į jį tiekiamas vanduo garams atvėsinti (30 pav.).



30 pav. Fosforo rūgšties desulfatizacijos schema: 1 – maišyklė; 2 – skruberis

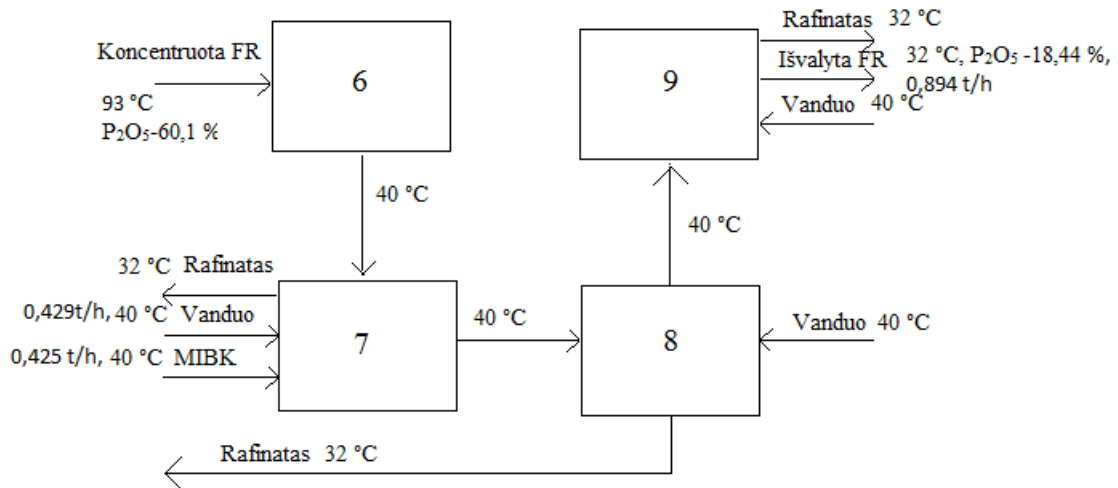
Desulfatizuota fosforo rūgštis tiekama į filtravimo sistemą, kurioje atskiriamos nuosėdos ($H_2O - 12,4 \%$). Nuosėdos pašalinamos į fosfogipso saugyklą, o gautas filtratas garais koncentruojamas vakuuminiame išgarintuve. Fosforo rūgšties vėsinimui į vakuuminį išgarintuvą tiekiamas technologinis vanduo. Sukoncentruota fosforo rūgštis ($P_2O_5 - 50,79 \%$) tiekama į saugyklą (31 pav.).



31 pav. Desulfatizuotos fosforo rūgšties koncentravimas: 3 – filtravimo sistema; 4 – vakuuminis išgarintuvas; 5 – fosforo rūgšties saugykla

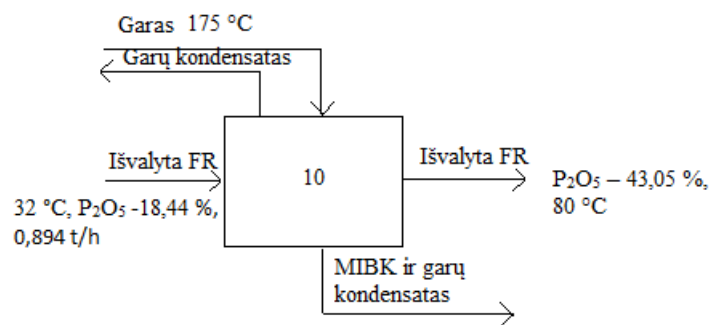
Sukoncentruota fosforo rūgštis atvėsinama iki 40 °C temperatūros ir tiekama į ekstrakcijos koloną (32 pav.). Į tą pačią ekstrakcijos koloną taip pat tiekiamas organinis tirpiklis (MIBK 60 %)

ir technologinis vanduo (pH: 7 – 9, sulfatų: 40 – 100 mg/l, P₂O₅: 5475 mg/l). Rafinatas gautas po ekstrakcijos yra pašalinamas į saugyklas, o ekstrahentas tiekiamas į pirmojo plovimo ekstrakcinę koloną. Į šią koloną tiekiamas 55 % MIBK. Iš pirmosios plovimo kolonos ekstrahentas, kartu su 50 % MIBK, tiekiamas į antrojo plovimo ekstrakcinę koloną. Rafinatas iš abiejų plovimo kolonų pašalinamas į saugyklas. Po antrojo plovimo, ekstrahuota fosforo rūgštis tiekama koncentravimui.



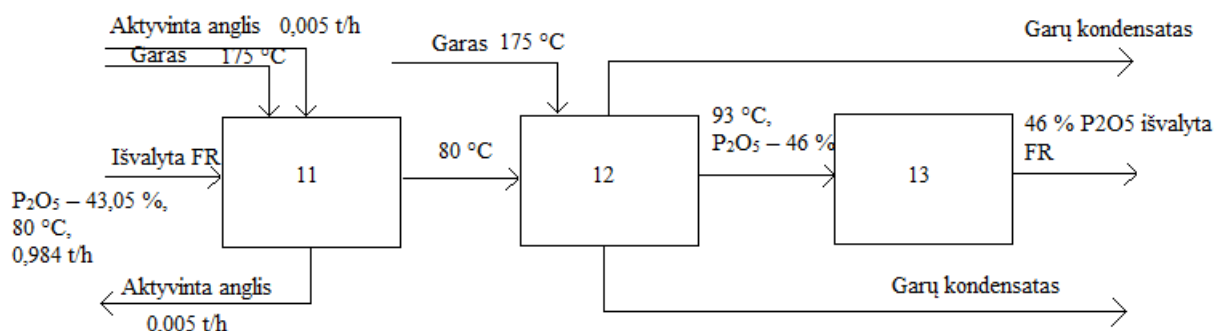
32 pav. Fosforo rūgšties ekstrakcijos schema: 6 – fosforo rūgšties aušintuvas; 7 – ekstrakcijos kolona; 8 – pirmojo plovimo ekstrakcinė kolona; 9 – antrojo plovimo ekstrakcinė kolona

Po ekstrakcijos sekanti fosforo rūgšties valymo stadija yra rūgšties koncentravimas vakuuminiame garintuve, kuriame atsiskiriantis organinis tirpiklis pašalinamas kartu su garų kondensatu (175 °C) (33 pav.).



33 pav. Išvalytos fosforo rūgšties koncentravimas ir MIBK atskyrimas: 10 – vakuuminis garintuvas

Sukoncentruota rūgštis tiekama rūgšties spalvos pašalinimui bei tolesniam koncentravimui. Į dekolizatorių tiekiamas koncentruotas (P₂O₅ – 43,05 %) išvalytas, bet gelsvos spalvos fosforo rūgštis ir aktyvinta anglis. Komponentų maišymasis 80 °C temperatūroje trunka 1 h. Temperatūra dekolizatoriuje palaikoma garų (175 °C) pagalba. Po spalvos pašalinimo aktyvinta anglis utilizuojama į saugyklas, o švari rūgštis tiekama galutiniam koncentravimui. Sukoncentruota fosforo rūgštis tiekama į saugyklą (34 pav.).



34 pav. Išvalytos fosforo rūgšties spalvos pašalinimas bei galutinis koncentravimas: 11 – dekolorizatorius; 12 – vakuuminis išgarintuvas; 13 – koncentruotos švarios fosforo rūgšties saugykla

Norint gauti vieną toną išvalytos fosforo rūgšties, apjungus visas minėtas stadija į vieną ekstrakcinės fosforo rūgšties valymo sistemą, reikalingi pagrindinių medžiagų kiekiai pateikiami 13 lentelėje.

13 lentelė. Pagrindinių medžiagų kiekiai, reikalingi 1 tonai produkcinės fosforo rūgšties gauti

Medžiagos	Vienetai	Sunaudotas vidutinis medžiagų kiekis	Susidaręs vidutinis medžiagų kiekis	Medžiagų kiekis vienai tonai
Desulfatizacija				
Ekstrakinė fosforo rūgštis (EFR)	kg	12,56	-	963,2
Kovdoro apatitas (KA)	kg	0,48	-	36,8
Nuosėdos	kg	-	0,004	28,4
Desulfatizuota fosforo rūgštis	kg	-	0,14	971,6
Ekstrakcija				
Desulfatizuota fosforo rūgštis	kg	0,34	-	325,1
Organinis tirpiklis (MIBK)	kg	0,35	-	335,9
Vanduo	kg	0,35	-	339,0
Rafinatas	kg	-	0,23	175,3
Garai	kg	-	0,01	8,5
Ekstrahuota fosforo rūgštis	kg	-	1,1	816,2
Valymas aktyvinta anglimi				
Ekstrahuota fosforo rūgštis	kg	0,32	-	993,7
Aktyvinta anglis	kg	0,002	-	6,3
Švari fosforo rūgštis	kg	-	0,30	522,0
Panaudota aktyvinta anglis	kg	-	0,0017	2,9
Garai	kg	-	0,28	475,1
Bendras medžiagų kiekis (kg) 1 tonai produkcinės fosforo rūgšties gauti				
Sunaudotos medžiagos		906,3		
Pagaminta švari fosforo rūgštis		93,7		

IŠVADOS

1. Atlikus AB „Lifosa“ gaminamo ekstrakcinės fosforo rūgšties analizę nustatyta, kad joje yra įvairių jonų (SO_4^{2-} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4-} , As^{3-} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , K^+ , Na^+ , Ti^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , V^{2+} , Zn^{2+}), kuriuos reikia pašalinti.
2. Nustatytos optimalios sąlygos, ekstrakcinėje fosforo rūgštyje esantiems sulfato jonams (SO_4^{2-}) pašalinti: ekstrakcinės fosforo rūgšties ir Kovdoro apatito stechiometrinis santykis 1:1,5, proceso temperatūra 80 °C. Šiomis sąlygomis vykdant desulfatizaciją, sulfatų kiekis, lyginant su pradine fosforo rūgštimis sumažėjo 48 kartus (nuo 0,96 % iki 0,02 %).
3. Nustatytos optimalios fosforo rūgšties ekstrakcijos proceso sąlygos metalų jonams (Al^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Si^{4-} , Mn^{2+} , K^+ , Na^+ , Ti^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , V^{2+} , Zn^{2+}) pašalinti: ekstrakcinės H_3PO_4 :tirpiklis (MIBK) = 1:3; 80 °C temperatūroje desulfatizuota fosforo rūgštis. Šio proceso metu aliuminio jonų kiekis sumažėjo 1,27 karto, geležies, kalcio, magnio, kalio ir vanadžio jonų – 1,2 karto, mangano, chromo, nikelio, titano ir cinko jonų sumažėjo 1,3 karto, natrio jonų – 1,1 karto, vario jonų – 5,4 karto, o silicio nekito.
4. Nustatyta, kad po ekstrakcijos fosforo rūgštyje 2,8 karto (iki 18,44 %) sumažėjo P_2O_5 koncentracija, todėl buvo vykdomas išvalytos H_3PO_4 koncentravimas ir pasiekta 43,08 % P_2O_5 koncentracija.
5. Nustatyta, kad efektyviausiai ekstrahuotos fosforo rūgšties gelsvos spalvos pašalinimas aktyvinta anglimi vyksta naudojant 80 °C temperatūroje desulfatizuotą ir ekstrahuotą fosforo rūgštį. Šiomis sąlygomis daugelio jonų kiekis sumažėjo 1,1 karto, švino – 1,3 karto ir rūgštis tapo bespalvė. Po valymo aktyvinta anglimi fosforo rūgšties P_2O_5 koncentracija siekė 45,82 %.
6. Atsižvelgiant į gautus rezultatus ir ekonominius aspektus, pateikti technologiniai pasiūlymai AB „Lifosa“ gaminamai ekstrakcinei fosforo rūgščiai valyti ir apskaičiuoti medžiagų kiekiai, reikalingi 1 tonai švarios H_3PO_4 gauti.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. Sviklas A.M., Paleckienė R., Šlinkšienė R. Fosforo trašos. Kaunas, 2006.
2. ĮST 161110455-27:2014. Ekstrakcinė fosforo rūgštis (H_3PO_4). Techninės sąlygos. Kėdainiai, 2014. 9 p.
3. Hamdi. R, Khleifia N., Hannachi A.// Simulation of multistage extraction units for wet process phosphoric acid purification. 2011. Vol. 2. No. 3
4. A.c. 434631, New York. 1968.
5. Gilmour R. Phosphoric Acid. Purification, Uses, Technology and Economics. USA, 2013.
6. Touaibia D., Kerdjoudj H. //Concentration and purification of wet industrial phosphoric acid by electro – electro dialysis. 1996. Vol. 26. P. 1071-1073. Algeria.
7. TR – 05 – 01:2015. Ekstrakcinė fosforo rūgštis. Kėdainiai, 2015. 27 p.
8. A.c. 264177, New York. 1971.
9. Zan Ch., Shi L., Song Y. Z., Zhu M. Sh.//Evaluation method for thermal processing of phosphoric acid with heat recovery. 2005. Vol. 31. P. 2791-2804. PR China.
10. Monser L., Amor M. B., Ksibi M. //Purification of wet phosphoric acid using modified activated carbon. 1999. Vol. 38. P. 267-271. Tunisia.
11. Becker P.//, Phosphates And Phosphoric Acid, Raw Materials, Technology, And Economics Of The Wet Process, 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 1989.
12. Phosphoric Acid, Chemical And Engineering News, March 2, 1987.
13. Shlevit H., Khorfan S.//Purification of phosphorous acid by solvent extraction with TBP/kerosene. 2002. Vol. 9. P 59-63. Japan.
14. El – Asmy A., Serag M., Mahdy A., Amin M. I.//Purification of phosphorous acid by minimizing iron, copper, cadmium and fluoride. 2007. Vol. 61. P. 287-292. Cairo, Egypt.
15. Ahmed H., Diamonta H., Chaker Ch., Abdelhamid R.// Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures. 2006. Vol. 55. P. 212-216. Tunisia.
16. A.c. 554563, New York. 1966.
17. Lembrikov V.M., Konyakhina L.V., Volkova V.V., Lobova M.V., Pokidova O.V.// Interaction of Tri-n-butyl Phosphate, Water, and Phosphoric Acid in Purification of Wet-Process Phosphoric Acid. 2004. Vol. 77, N 10. P.1618-1620. Russia.
18. Hannachi A., Habaili D., Chtara D., Ratel A.//Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures. 2007. Vol. 55. P. 212-217.

19. Amin M.I., Ali M.M., Kamal H.M., Youssef A.M., Aki M.A.//Recovery of high grade phosphoric acid from wet process acid by solvent extraction with aliphatic alcohols. 2010. Vol. 105 P. 115-119. Egypt.
20. Feki M., Ayedi H.F.// Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with Methyl Isobutyl Ketone: Systematic study of impurity distribution. 1998. Vol. 33. P. 2609-2622.
21. A.c. 881516, Germany. 1980.
22. Kijkowska R., Pawlowska-Kozinska D., Kowalski Z., Jodko M., Wzorek Z.//Wet – process phosphoric acid obtained from Kola apatite. Purification from sulphates, fluorine, and metals. 2002. Vol. 28. P.197-205. Poland.
23. Bansal R.Ch. Activated carbon adsorption. New York, 2005.
24. Girgis B.S., Abdel-Nasser A., El-Hendawy A. // Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. 2001. Vol. 52. P. 105-117. Egypt.
25. Ross Wm. H., Jones R. M., Durgin C.B.// the purification of phosphoric acid by crystallization. 1925. Vol. 17. P. 1081-1083.
26. Dang L., Wei H., Zhu Z., Wang J. //The influence of impurities on phosphoric acid hemihydrate crystallization. 2007. Vol. 37. P. 104-111. China.
27. PotashCorp. Purified phosphoric acid. 2012.
28. A.c. 4356338, New York. 1979.
29. A.c. 3887511, New York. 1975.
30. Roy A. Purified phosphoric acid process. Georgia, 1976.
31. Wright Ch. I., Bembridge Th., Picot E., Premel J.// Food processing: The use of non-fouling food grade heat transfer fluids. 2015. Vol. 84. P. 94-103. United Kingdom.
32. Bergdorf J., Fischer R.// Handbook of Chemical Technology and Pollution Control. 1978.

PRIEDAI

1 priedas

1 lentelē. Ekstrakcinēs fosforo rūgšties chatakteristikos (stechiometrinis santykis EFR:KA=1:0,5) 80 °C temperatūroje

Desulfatizācijas trukmē, min.	Pulpos tankis (g/cm ³)	Pulpos svoris (g)	Pulpos kiekis (ml)	Filtrato temperatūra (°C)	Filtravimo laikas (s)	Filtrato kiekis (ml)	Filtrato svoris (g)
10	1,71	122	100	54	315	89	141
20	1,73	124	100	48	355	87	140
30	1,73	124	100	45	300	88	143
40	1,72	123	100	42	327	90	144
50	1,72	123	100	43	320	90	144
60	1,72	123	100	42	300	90	144
Vidurkis	1,72	123	100	46	320	89	143

2 lentelē. Ekstrakcinēs fosforo rūgšties chatakeristikos (stechiometrinis santykis EFR:KA=1:0,75) 70 °C temperatūroje

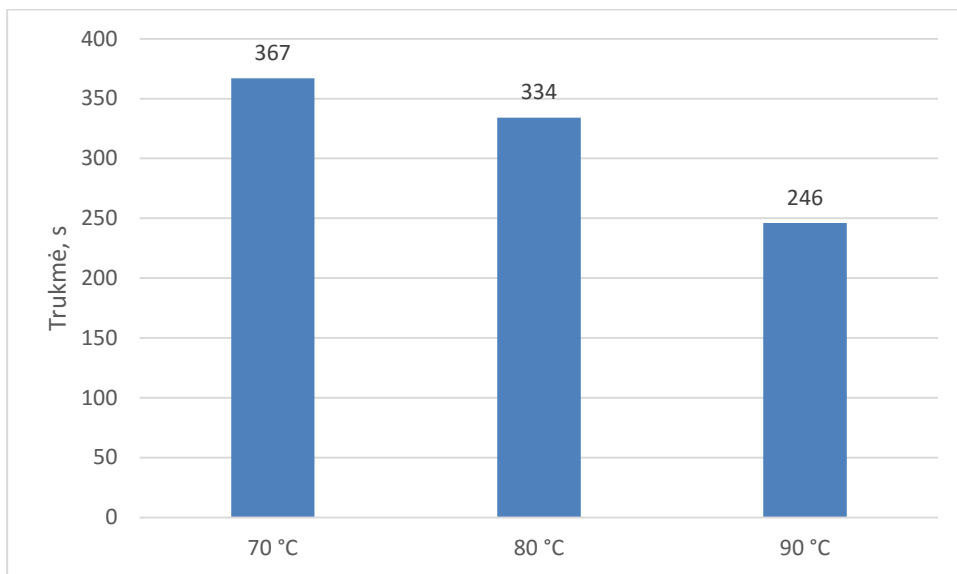
Desulfatizācijas trukmē, min.	Pulpos tankis (g/cm ³)	Pulpos svoris (g)	Pulpos kiekis (ml)	Filtrato kiekis (ml)	Filtrato svoris (g)
10	1,72	123	100	83	129
20	1,71	122	100	94	149
30	1,71	122	100	90	142
40	1,71	122	100	90	143
50	1,71	122	100	94	148
60	1,71	122	100	94	149
Vidurkis	1,71	122	100	91	143

3 lentelē. Ekstrakcinēs fosforo rūgšties chatakeristikos (stechiometrinis santykis EFR:KA=1:0,75) 80 °C temperatūroje

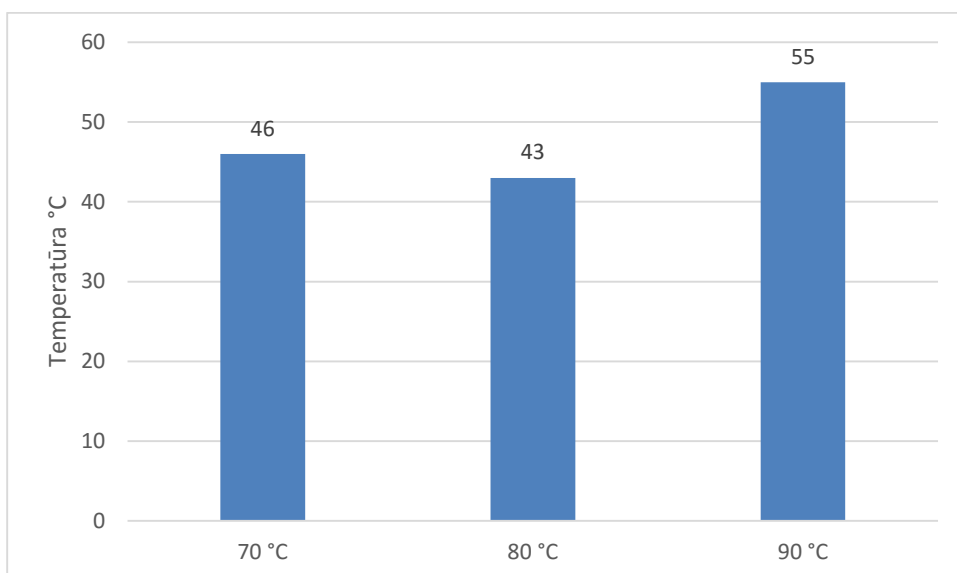
Desulfatizācijas trukmē, min.	Pulpos tankis (g/cm ³)	Pulpos svoris (g)	Pulpos kiekis (ml)	Filtrato temperatūra (°C)	Filtravimo laiks (s)	Filtrato kiekis (ml)	Filtrato svoris (g)
10	1,70	121	100	45	330	80	129
20	1,73	-	100	-	-	-	-
30	1,74	125	100	44	340	84	135
40	1,70	121	100	41	325	85	135
50	1,71	122	100	40	340	83	132
60	1,73	-	100	-	-	-	-
Vidurkis	1,72	122	100	43	334	83	133

4 lentelē. Ekstrakcinēs fosforo rūgšties chatakeristikos (stechiometrinis santykis EFR:KA=1:0,75) 90 °C temperatūroje

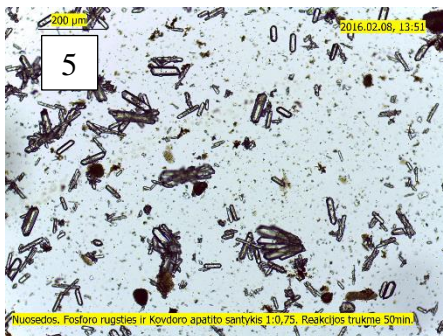
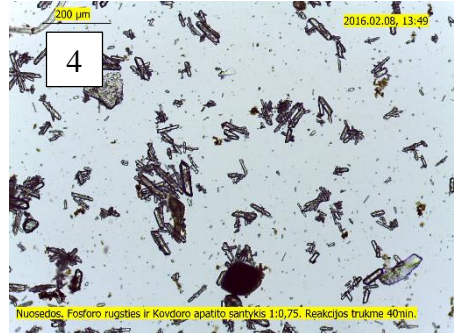
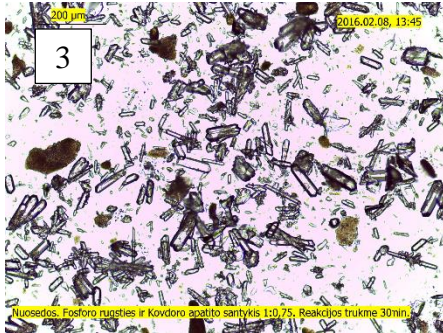
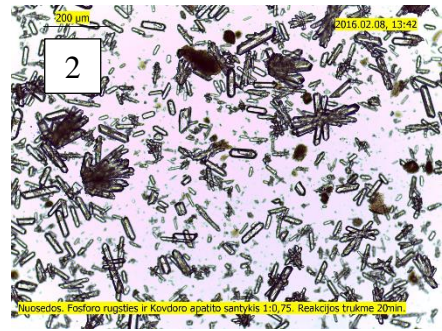
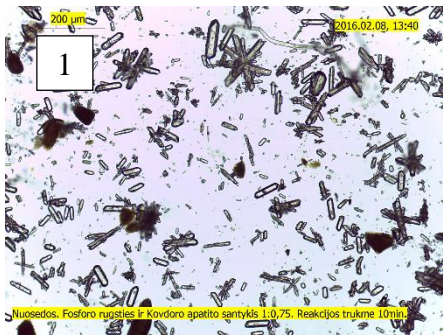
Desulfatizācijas trukmē, min.	Pulpos tankis (g/cm ³)	Pulpos svoris (g)	Pulpos kiekis (ml)	Filtrato temperatūra (°C)	Filtravimo laiks (s)	Filtrato kiekis (ml)	Filtrato svoris (g)
10	1,72	123	100	55	230	88	140
20	1,71	122	100	58	240	89	143
30	1,71	122	100	58	240	88	140
40	1,71	122	100	53	255	88	141
50	1,71	122	100	52	255	90	144
60	1,71	122	100	55	255	90	143
Vidurkis	1,71	122	100	55	246	89	142



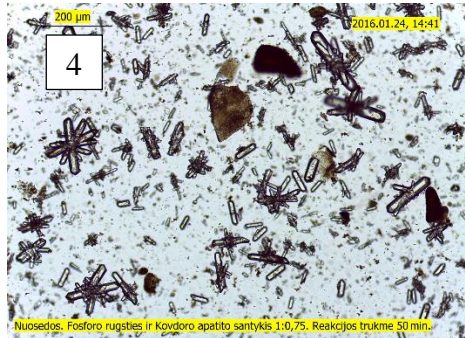
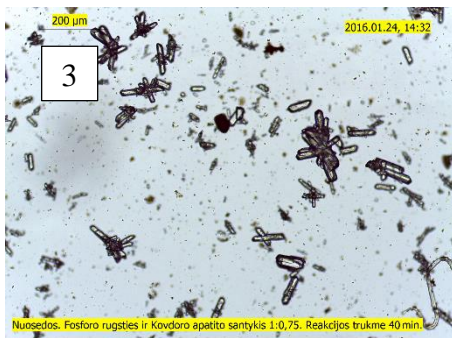
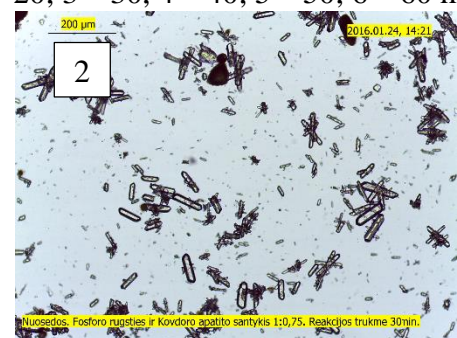
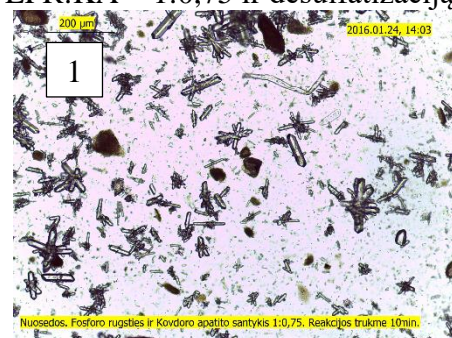
1 pav. Ekstrakcinės fosforo rūgšties vidutinis filtavimo laikas esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,75



2 pav. Ekstrakcinės fosforo rūgšties vidutinė filtrato temperatūra esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,75



3 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 70 °C temperatūrai, stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,75 ir desulfatizaciją vykdant: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60 min



4 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 80 °C temperatūrai, stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:0,75 ir desulfatizaciją vykdant: 1 – 10; 2 – 30, 3 – 40; 4 – 50 min

5 lentelē. Ekstrakcinēs fosforo rūgšties chatakeristikos (stechiometrinis santykis EFR:KA=1:1) 70 °C temperatūroje

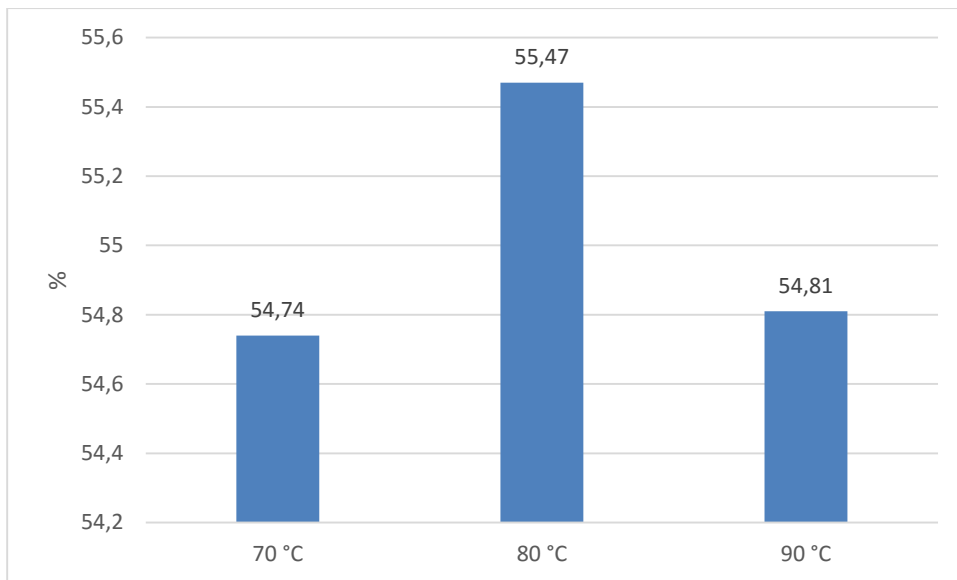
Desulfatizācijas trukmē, min.	Pulpos tankis (g/cm ³)	Pulpos svoris (g)	Pulpos kiekis (ml)	Filtrato temperatūra (°C)	Filtravimo laikas (s)	Filtrato kiekis (ml)	Filtrato svoris (g)
1	1,71	122	100	44	320	87	138
2	1,72	123	100	44	325	90	144
3	1,72	123	100	41	347	89	140
4	1,71	122	100	41	335	95	149
5	1,71	122	100	41	340	94	142
6	1,71	122	100	43	335	94	149
Vidurkis	1,71	122	100	42	334	92	144

6 lentelē. Ekstrakcinēs fosforo rūgšties chatakeristikos (stechiometrinis santykis EFR:KA=1:1) 80 °C temperatūroje

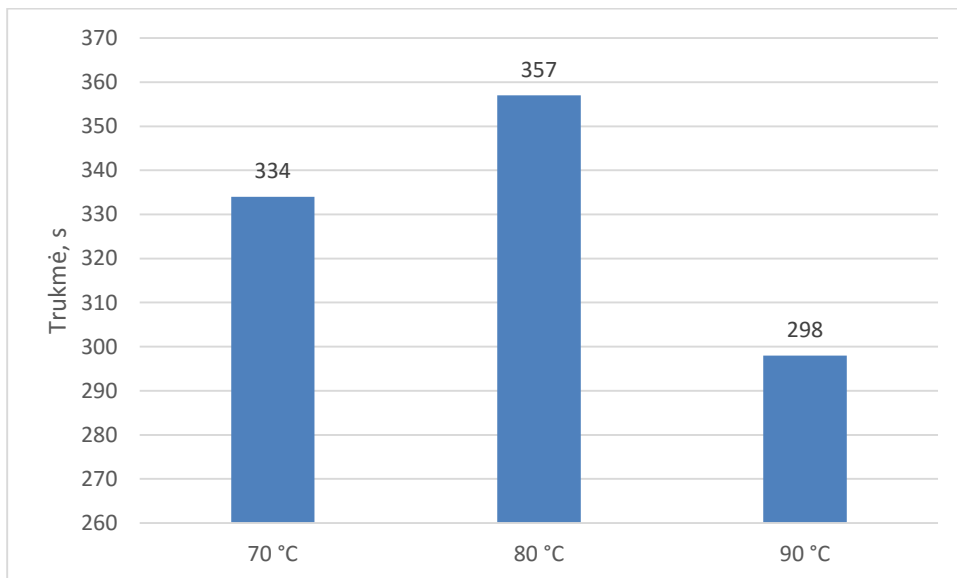
Desulfatizācijas trukmē, min.	Pulpos tankis (g/cm ³)	Pulpos svoris (g)	Pulpos kiekis (ml)	Filtrato temperatūra (°C)	Filtravimo laikas (s)	Filtrato kiekis (ml)	Filtrato svoris (g)
1	1,70	121	100	50	300	89	141
2	1,75	126	100	49	360	90	144
3	1,75	126	100	49	360	88	143
4	1,74	125	100	47	378	88	143
5	1,74	125	100	47	360	90	146
6	1,73	124	100	44	383	87	139
Vidurkis	1,74	125	100	48	357	89	143

7 lentelē. Ekstrakcinēs fosforo rūgšties chatakeristikos (stechiometrinis santykis EFR:KA=1:1) 90 °C temperatūroje

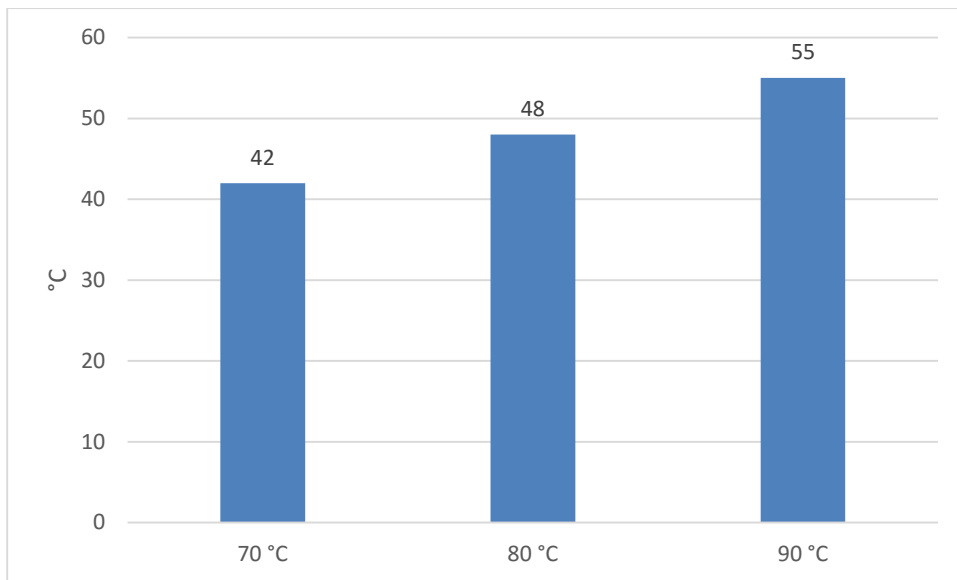
Desulfatizācijas trukmē, min.	Pulpos tankis (g/cm ³)	Pulpos svoris (g)	Pulpos kiekis (ml)	Filtrato temperatūra (°C)	Filtravimo laikas (s)	Filtrato kiekis (ml)	Filtrato svoris (g)
1	1,74	125	100	55	300	82	131
2	1,75	126	100	54	300	85	137
3	1,74	125	100	55	294	85	136
4	1,73	124	100	55	297	84	133
5	1,71	122	100	56	301	82	131
6	1,71	122	100	57	297	80	127
Vidurkis	1,73	124	100	55	298	83	133



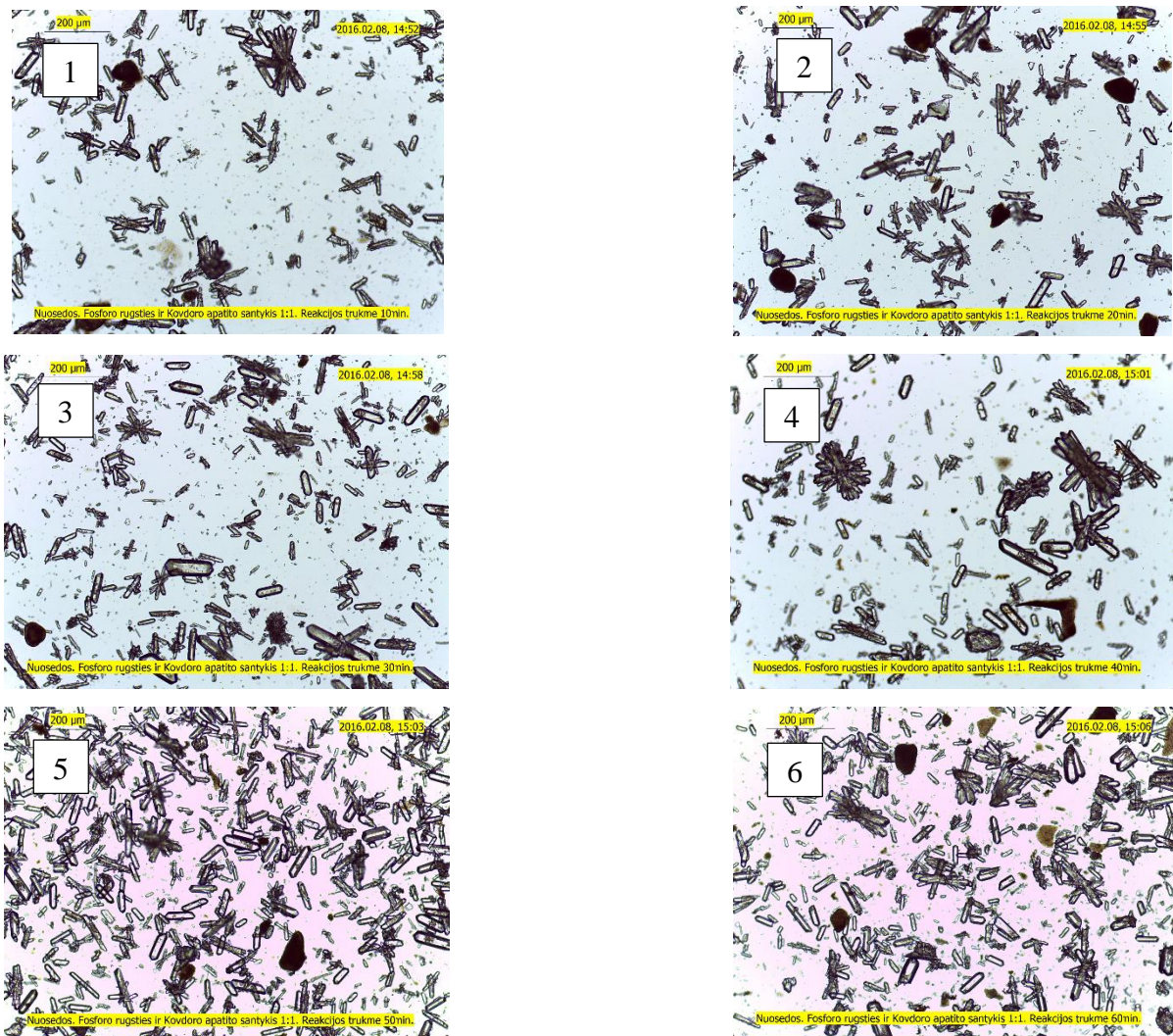
5 pav. Ekstrakinės fosforo rūgšties vidutinė P₂O₅ koncentracija (%) esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1



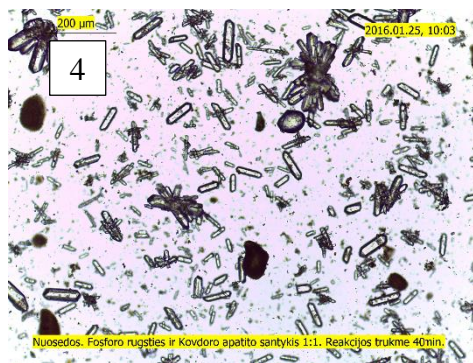
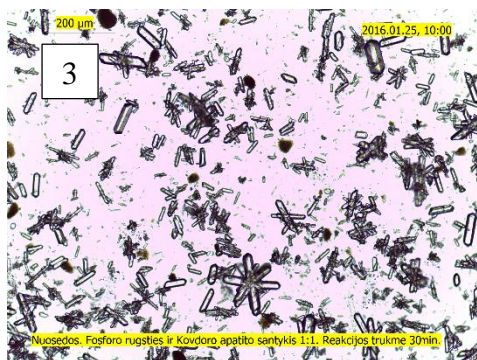
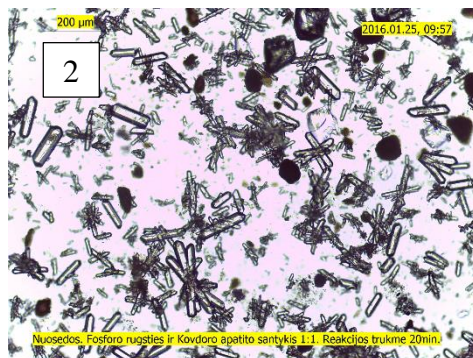
6 pav. Ekstrakinės fosforo rūgšties vidutinis filtravimo laikas esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1



7 pav. Ekstrakinės fosforo rūgšties vidutinė filtrato temperatūra esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1



8 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 70 °C temperatūrai, stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1 ir desulfatizaciją vykdant: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60 min



9 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 90 °C temperatūrai, stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1 ir desulfatizaciją vykdant: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60 min

8 lentelē. Ekstrakcinēs fosforo rūgšties chatakeristikos (stechiometrinis santykis EFR:KA=1:1,25) 70 °C temperatūrojē

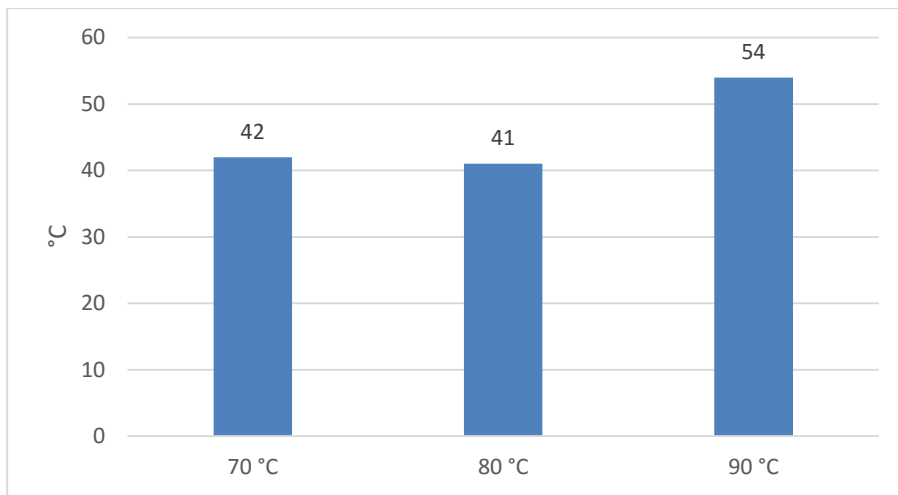
Desulfatizācijas trukmē, min.	Pulpos tankis (g/cm ³)	Pulpos svoris (g)	Pulpos kiekis (ml)	Filtrato temperatūra (°C)	Filtravimo laikas (s)	Filtrato kiekis (ml)	Filtrato svoris (g)
1	1,73	124	100	43	285	86	138
2	1,73	124	100	41	330	89	142
3	1,73	124	100	41	350	93	146
4	1,72	123	100	43	300	93	146
5	1,72	123	100	42	310	91	143
6	1,73	124	100	43	310	90	144
Vidurkis	1,73	124	100	42	314	90	143

9 lentelē. Ekstrakcinēs fosforo rūgšties chatakeristikos (stechiometrinis santykis EFR:KA=1:1,25) 80 °C temperatūrojē

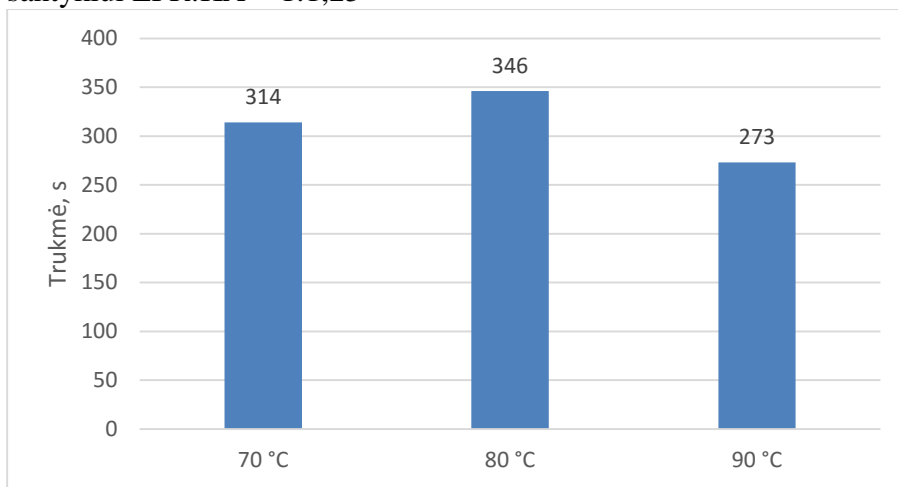
Desulfatizācijas trukmē, min.	Pulpos tankis (g/cm ³)	Pulpos svoris (g)	Pulpos kiekis (ml)	Filtrato temperatūra (°C)	Filtravimo laikas (s)	Filtrato kiekis (ml)	Filtrato svoris (g)
1	1,73	124	100	40	329	88	143
2	1,73	124	100	40	347	85	135
3	1,71	122	100	40	354	85	135
4	1,70	121	100	42	338	88	143
5	1,70	121	100	42	350	88	143
6	1,70	121	100	41	357	90	144
Vidurkis	1,71	122	100	41	346	87	141

10 lentelē. Ekstrakcinēs fosforo rūgšties chatakeristikos (stechiometrinis santykis EFR:KA=1:1,25) 90 °C temperatūrojē

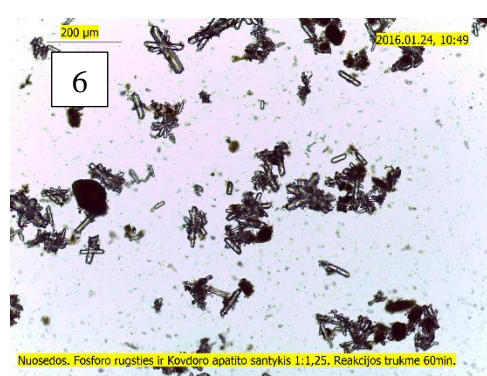
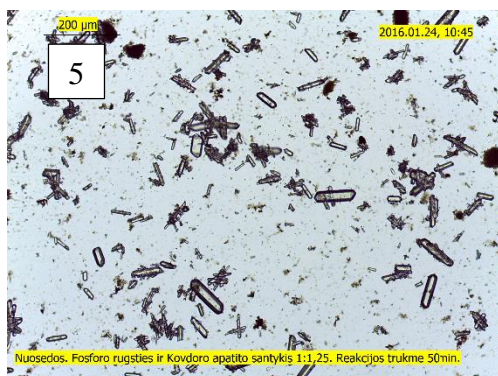
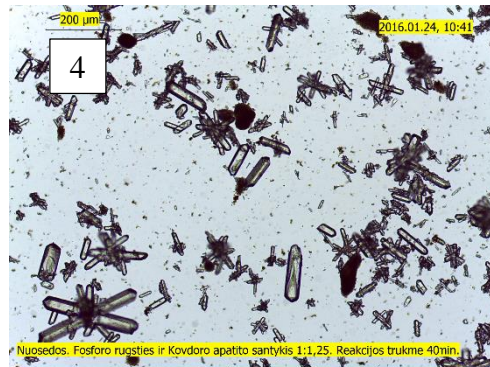
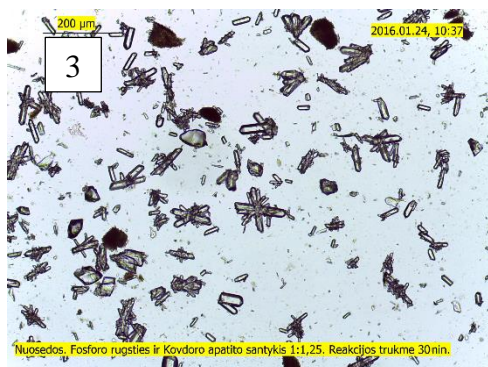
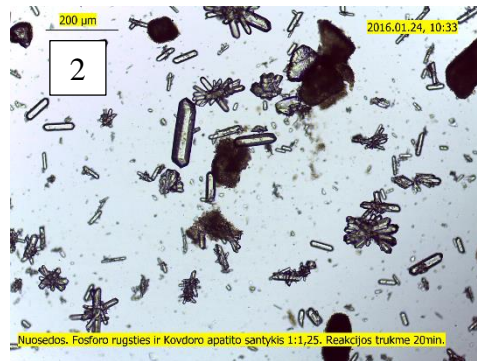
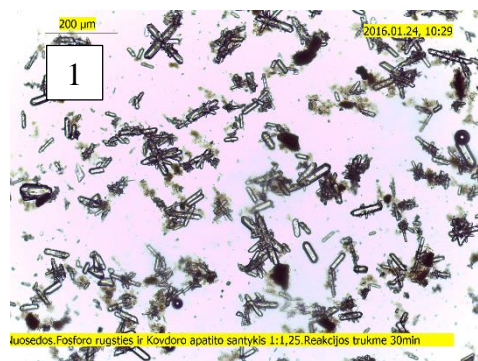
Desulfatizācijas trukmē, min.	Pulpos tankis (g/cm ³)	Pulpos svoris (g)	Pulpos kiekis (ml)	Filtrato temperatūra (°C)	Filtravimo laikas (s)	Filtrato kiekis (ml)	Filtrato svoris (g)
1	1,70	121	100	57	240	90	143
2	1,72	123	100	55	280	90	144
3	1,72	123	100	51	290	92	146
4	1,72	123	100	55	255	95	149
5	1,72	123	100	54	271	93	147
6	1,72	123	100	52	300	90	144
Vidurkis	1,72	123	100	54	273	92	146



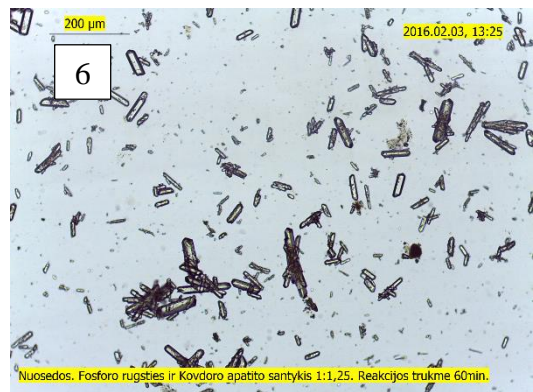
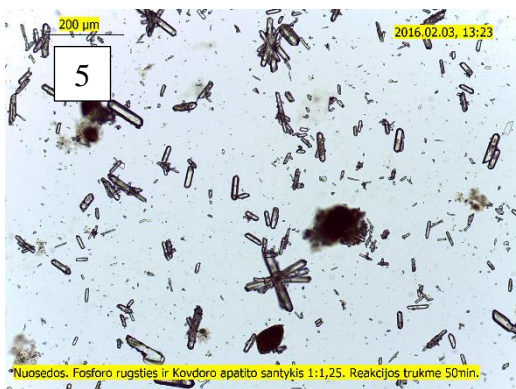
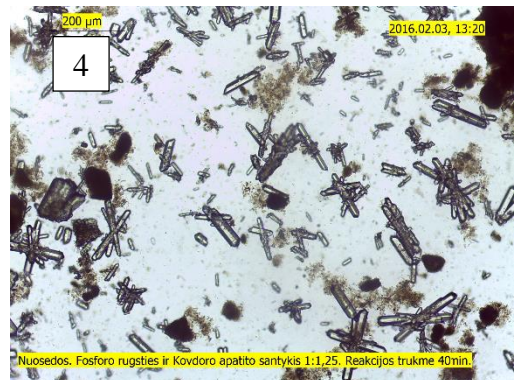
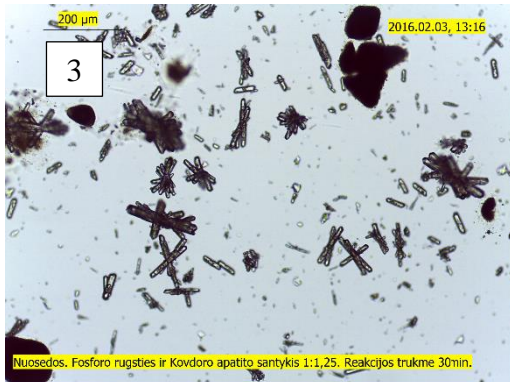
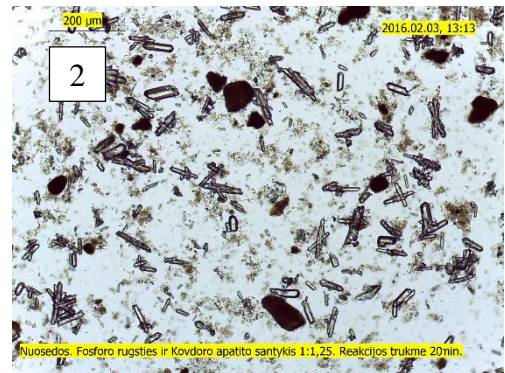
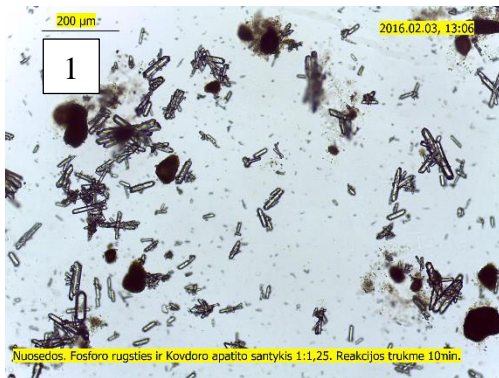
10 pav. Ekstrakcinės fosforo rūgšties vidutinė filtrato temperatūra esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,25



11 pav. Ekstrakcinės fosforo rūgšties vidutinė filtravimo trukmė esant stechiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,25



12 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 80 °C temperatūrai, stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,25 ir desulfatizaciją vykdant: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60 min



13 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 90 °C temperatūrai, stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,25 ir desulfatizaciją vykdant: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60 min.

11 lentelē. Ekstrakcinēs fosforo rūgšties chatakeristikos (stechiometrinis santykis EFR:KA=1:1,5) 70 °C temperatūroje

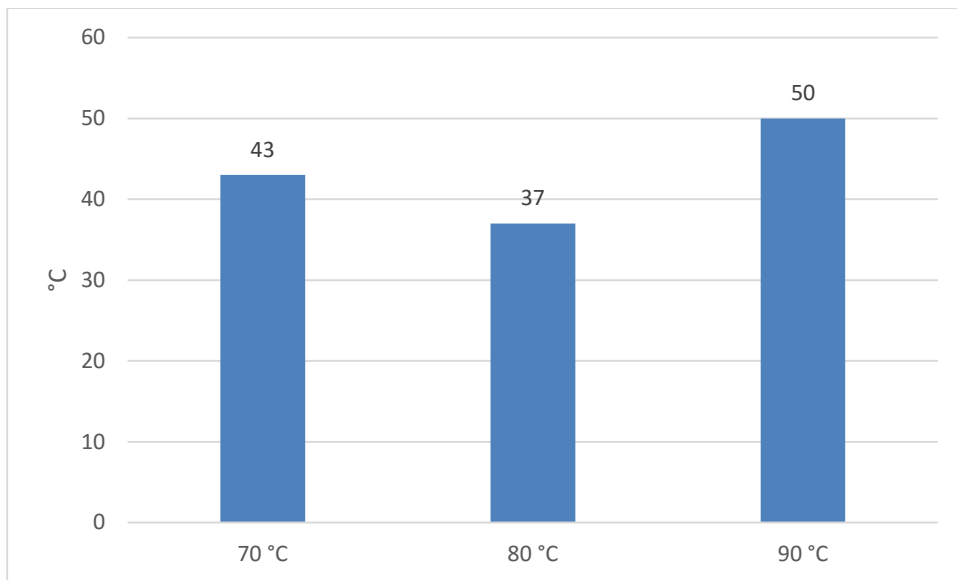
Desulfatizācijas trukmē, min.	Pulpos tankis (g/cm ³)	Pulpos svoris (g)	Pulpos kiekis (ml)	Filtrato temperatūra (°C)	Filtravimo laikas (s)	Filtrato kiekis (ml)	Filtrato svoris (g)
1	1,73	124	100	41	340	87	139
2	1,74	125	100	44	330	90	144
3	1,72	123	100	43	310	87	139
4	1,73	124	100	43	310	93	147
5	1,72	123	100	43	308	92	145
6	1,72	123	100	44	310	92	146
Vidurkis	1,73	124	100	43	318	90	143

12 lentelē. Ekstrakcinēs fosforo rūgšties chatakeristikos (stechiometrinis santykis EFR:KA=1:1,5) 80 °C temperatūroje

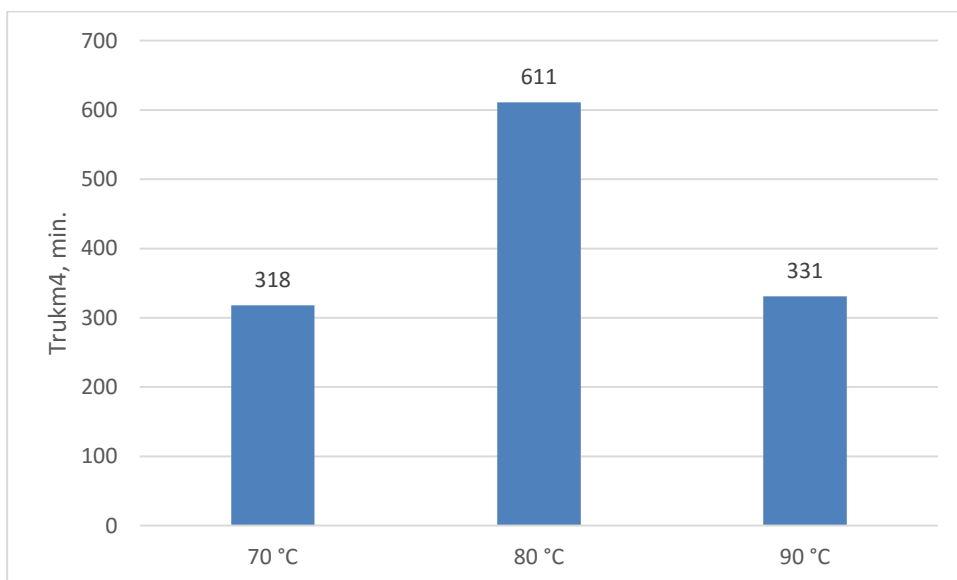
Desulfatizācijas trukmē, min.	Pulpos tankis (g/cm ³)	Pulpos svoris (g)	Pulpos kiekis (ml)	Filtrato temperatūra (°C)	Filtravimo laikas (s)	Filtrato kiekis (ml)	Filtrato svoris (g)
1	1,74	125	100	39	497	77	122
2	1,71	122	100	35	580	82	130
3	1,73	124	100	38	650	78	124
4	1,72	123	100	34	630	81	127
5	1,74	125	100	38	656	81	127
6	1,73	124	100	35	651	75	119
Vidurkis	1,73	124	100	37	611	79	125

13 lentelē. Ekstrakcinēs fosforo rūgšties chatakeristikos (stechiometrinis santykis EFR:KA=1:1,5) 90 °C temperatūroje

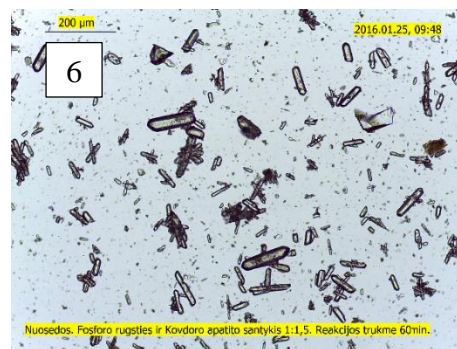
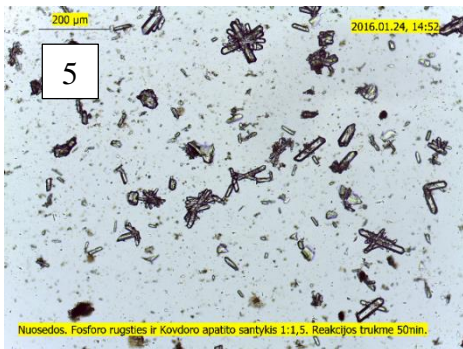
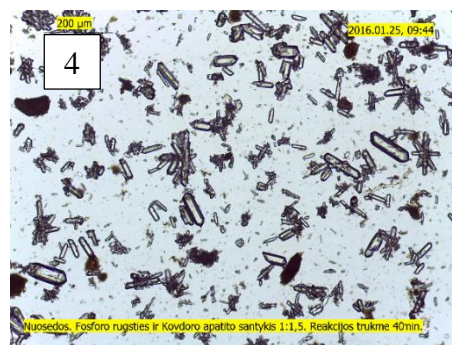
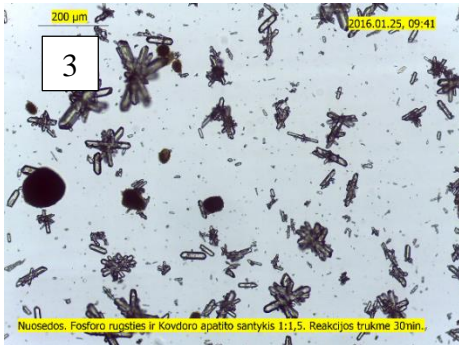
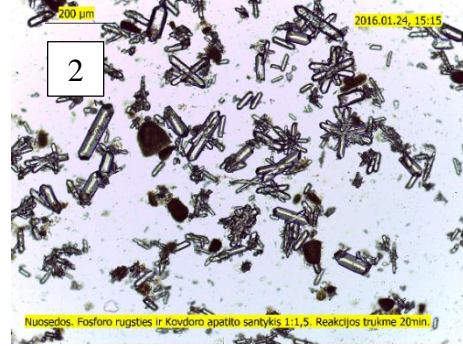
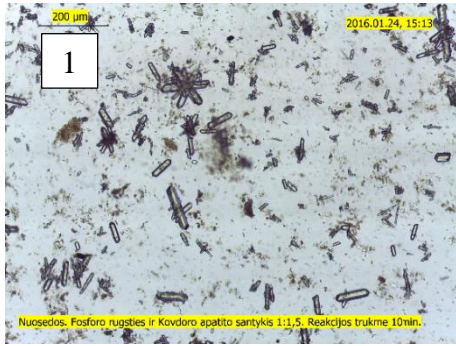
Desulfatizācijas trukmē, min.	Pulpos tankis (g/cm ³)	Pulpos svoris (g)	Pulpos kiekis (ml)	Filtrato temperatūra (°C)	Filtravimo laikas (s)	Filtrato kiekis (ml)	Filtrato svoris (g)
1	1,73	124	100	53	355	87	139
2	1,73	124	100	51	357	85	135
3	1,74	125	100	49	340	90	144
4	1,74	125	100	49	315	93	148
5	1,74	125	100	48	300	90	143
6	1,74	125	100	50	320	90	143
Vidurkis	1,74	125	100	50	331	89	142



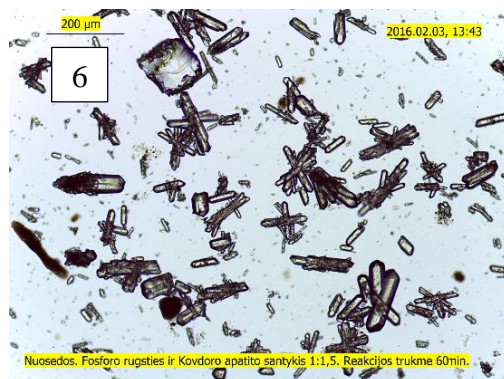
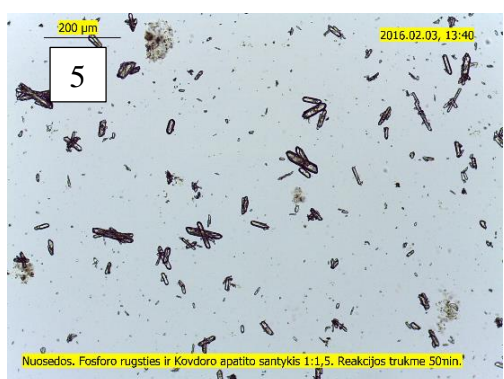
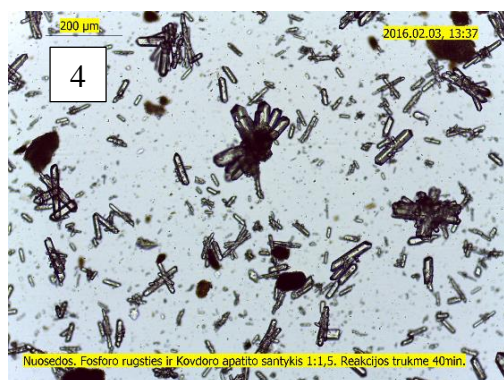
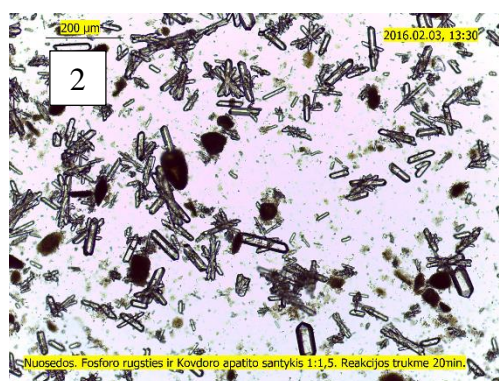
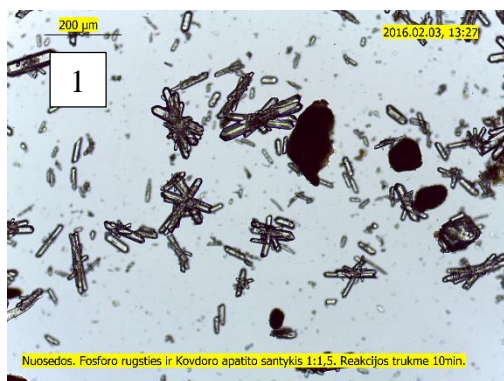
14 pav. Ekstrakcinės fosforo rūgšties vidutinė filtravimosi temperatūra esant stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,5



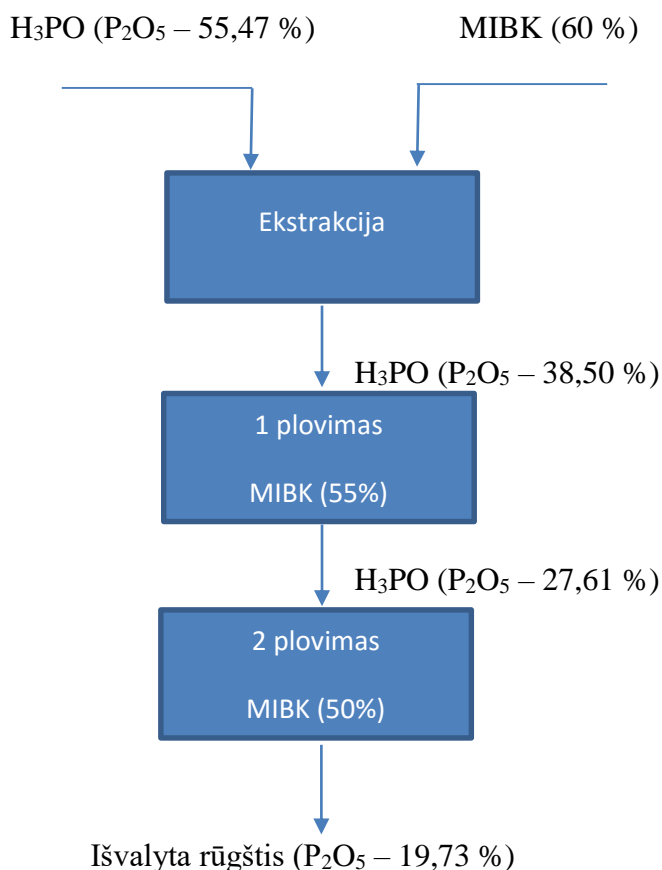
15 pav. Ekstrakcinės fosforo rūgšties vidutinė filtravimosi trukmė esant stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,5



14 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 80 °C temperatūrai, stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,5 ir desulfatizaciją vykdant: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60 min



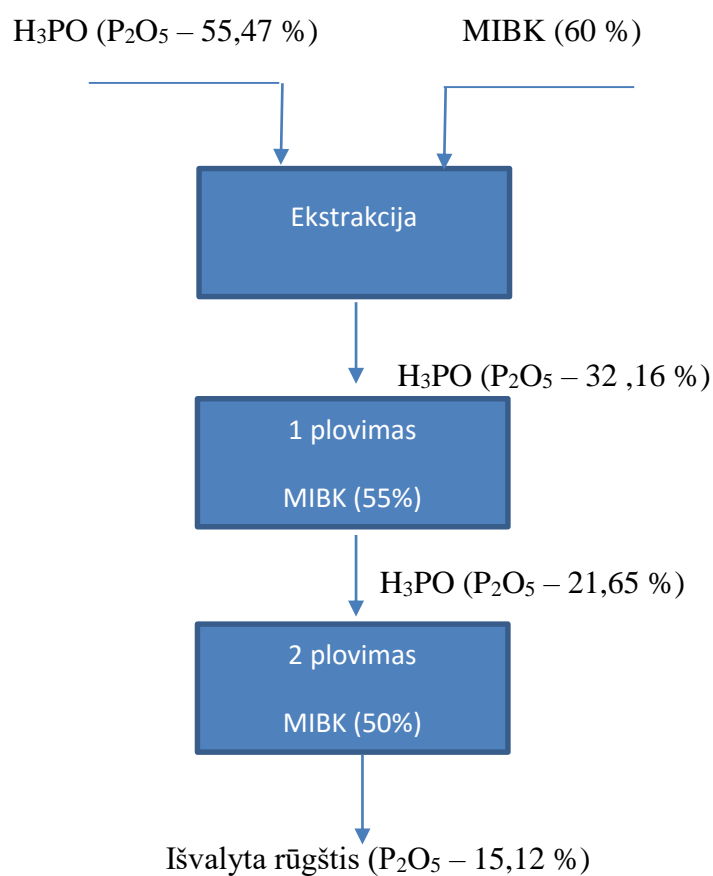
15 pav. Fosfogipso kristalų nuotraukos, esant 90 °C temperatūrai, stochiometriniam santykiui EFR:KA = 1:1,5 ir desulfatizaciją vykdant: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30, 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60 min



16 pav. Ekstrakcijos blokinė schema (stechiometrinis santykis FR:MIBK=1:2)

14 lentelė. Ekstrakcijos proceso charakteristika (stechiometrinis santykis FR:MIBK=1:2)

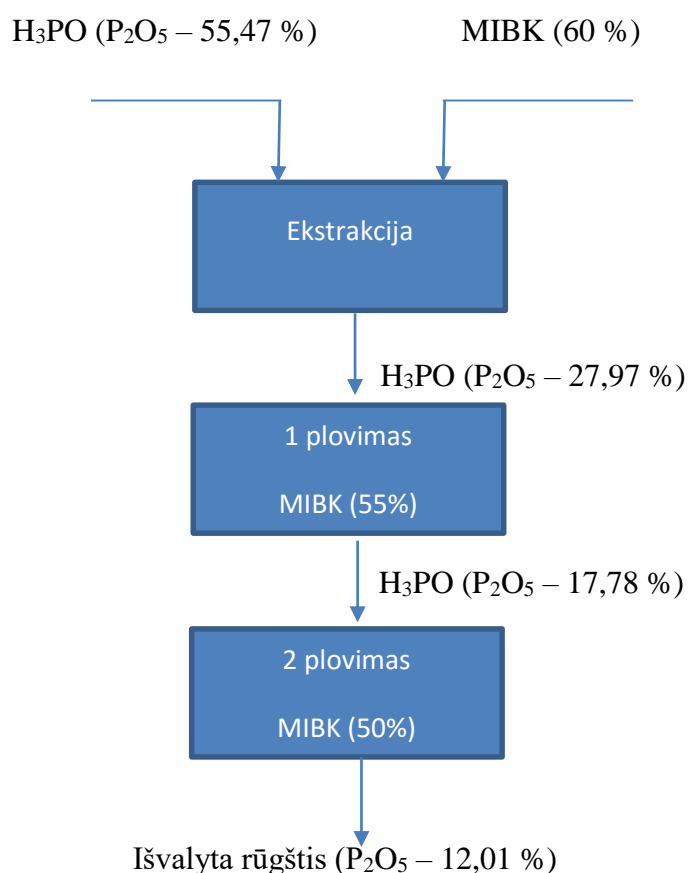
	MIBK kiekis (ml)	MIBK kiekis (g)	H ₂ O kiekis (ml)	H ₂ O kiekis (g)	Gauto rafinato kiekis (g)	Išvalytos rūgštis kiekis (g)
Ekstrakcija	61	47,8	39	39,0	48,2	115,2
1 plovimas	56	44,6	44	44,3	46,7	146,9
2 plovimas	51	41,2	49	49,1	41,9	188,6



17 pav. Ekstrakcijos blokinė schema (stechiometrinis santykis FR:MIBK=1:3)

15 lentelė. Ekstrakcijos proceso charakteristika (stechiometrinis santykis FR:MIBK=1:3)

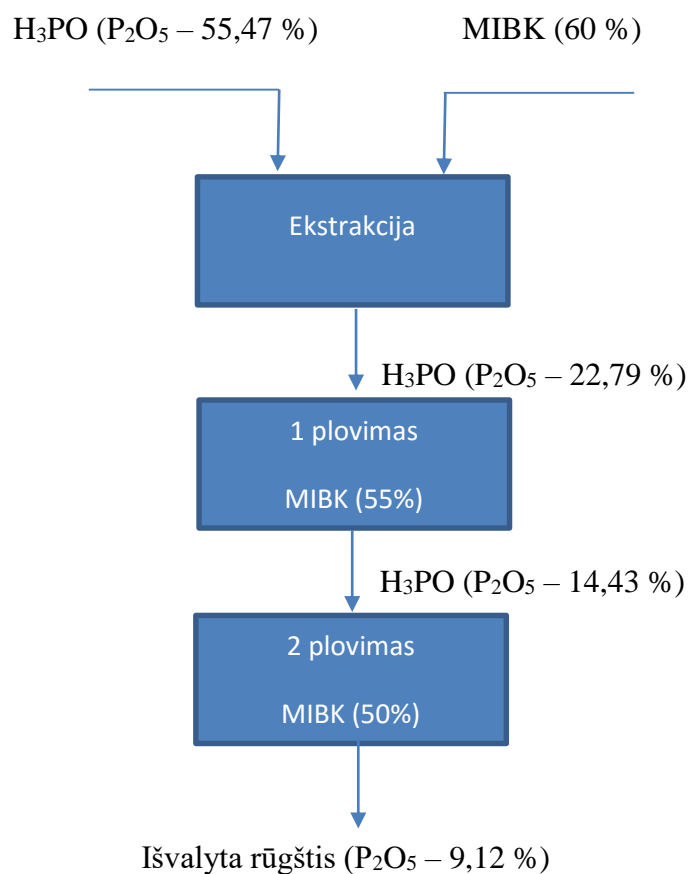
	MIBK kiekis (ml)	MIBK kiekis (g)	H ₂ O kiekis (ml)	H ₂ O kiekis (g)	Rafinato kiekis (g)	Išvalytos rūgšties kiekis (g)
Ekstrakcija	91	71,6	59	59,2	72,50	134,5
1 plovimas	83	65,4	67	66,9	65,48	191,7
2 plovimas	76	59,3	74	73,8	58,98	256,1



18 pav. Ekstrakcijos blokinė schema (stechiometrinis santykis FR:MIBK=1:4)

16 lentelė. Ekstrakcijos proceso charakteristika (stechiometrinis santykis FR:MIBK=1:4)

	MIBK kiekis (ml)	MIBK kiekis (g)	H ₂ O kiekis (ml)	H ₂ O kiekis (g)	Rafinato kiekis (g)	Išvalytos rūgšties kiekis (g)
Ekstrakcija	121	96,2	79	78,9	96,54	150,9
1 plovimas	111	88,2	89	89,1	88,54	225,4
2 plovimas	101	79,9	99	99,6	79,44	314,1



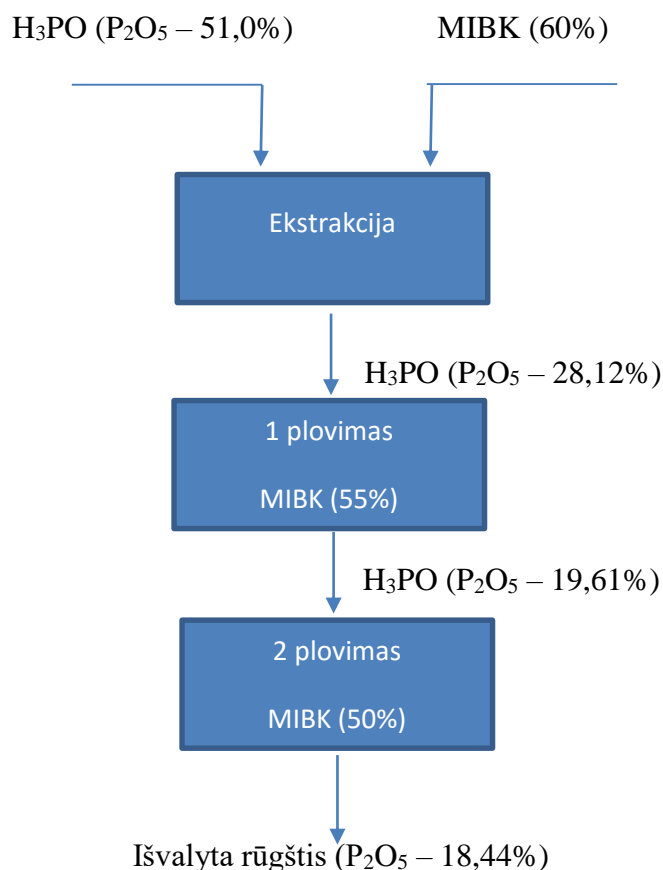
19 pav. Ekstrakcijos blokinė schema (stechiometrinis santykis FR:MIBK=1:6)

17 lentelė. Ekstrakcijos proceso charakteristika (stechiometrinis santykis FR:MIBK=1:6)

	MIBK kiekis (ml)	MIBK kiekis (g)	H ₂ O kiekis (ml)	H ₂ O kiekis (g)	Rafinoto kiekis (g)	Išvalytos rūgštis kiekis (g)
Ekstrakcija	182	140,0	118	117,3	142,71	189,1
1 plovimas	167	134,6	133	132,7	133,67	313,7
2 plovimas	152	120,4	148	147,6	119,02	447,3

18 lentelė. Pradinių fosforo rūgščių, naudotų ekstrakcijos procese, cheminė sudėtis

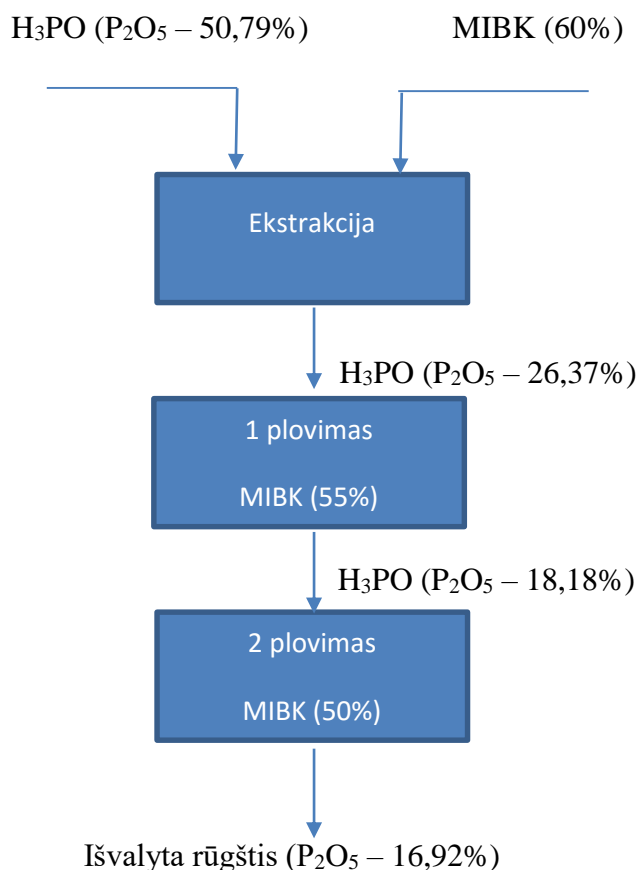
Elementai	Vienetai	70 °C	80 °C	90 °C
Ag	mg/kg	<9	<9	<9
B	mg/kg	<9	<9	<9
Be	mg/kg	0,841	0,702	0,904
Ba	mg/kg	8,082	6,802	8,974
Bi	mg/kg	0	0	0
Co	mg/kg	1,289	1,886	1,207
Ga	mg/kg	7,658	7,839	7,881
In	mg/kg	0	0	0
Li	mg/kg	7,503	14,70	6,153
Mo	mg/kg	0,282	0,321	0,273
Se	mg/kg	<3	<3	<3
Sr	mg/kg	5,542	5,720	6,625
Tl	mg/kg	0	0	0
Cd	mg/kg	<0,5	<0,5	<0,5



20 pav. Ekstrakcijos blokinė schema (stechiometrinis santykis FR:MIBK=1:2), pradinė fosforo rūgštis desulfatizuota 70 °C temperatūroje

19 lentelė. Ekstrakcijos proceso charakteristika (stechiometrinis santykis FR:MIBK=1:2), pradinė fosforo rūgštis desulfatizuota 70 °C temperatūroje

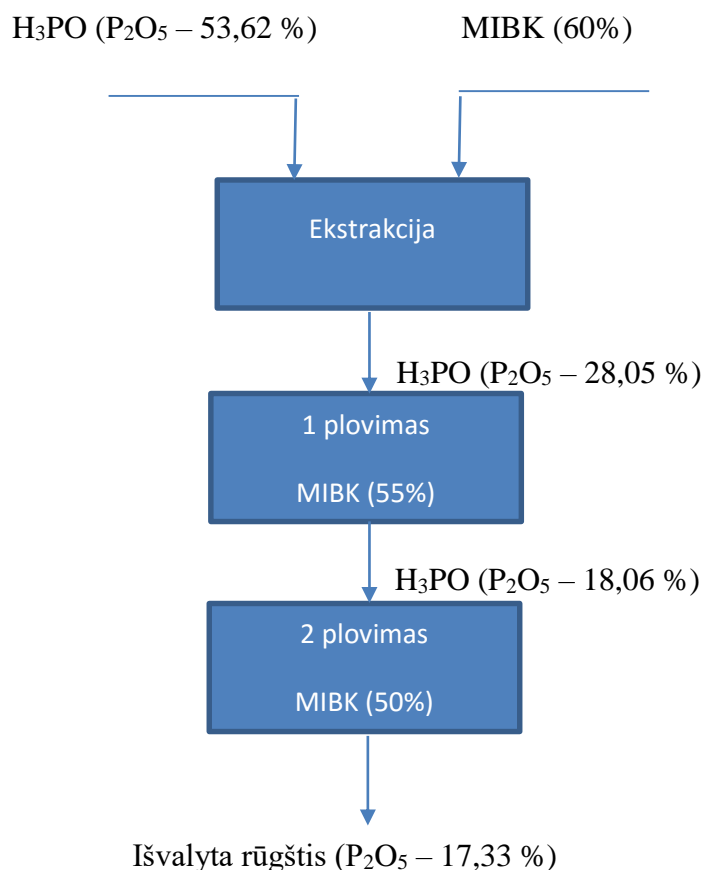
	MIBK kiekis (ml)	MIBK kiekis (g)	H ₂ O kiekis (ml)	H ₂ O kiekis (g)	Rafinato kiekis (g)	Išvalytos rūgšties kiekis (g)
Ekstrakcija	486	381,7	314	313,9	385,5	618,4
1 plovimas	446	354,1	354	353,2	354,8	952,3
2 plovimas	404	319,9	396	395,9	223,3	1026,9



21 pav. Ekstrakcijos blokinė schema (stechiometrinis santykis FR:MIBK=1:2), pradinė fosforo rūgštis desulfatizuota 80 °C temperatūroje

20 lentelė. Ekstrakcijos proceso charakteristika (stechiometrinis santykis FR:MIBK=1:2), pradinė fosforo rūgštis desulfatizuota 80 °C temperatūroje

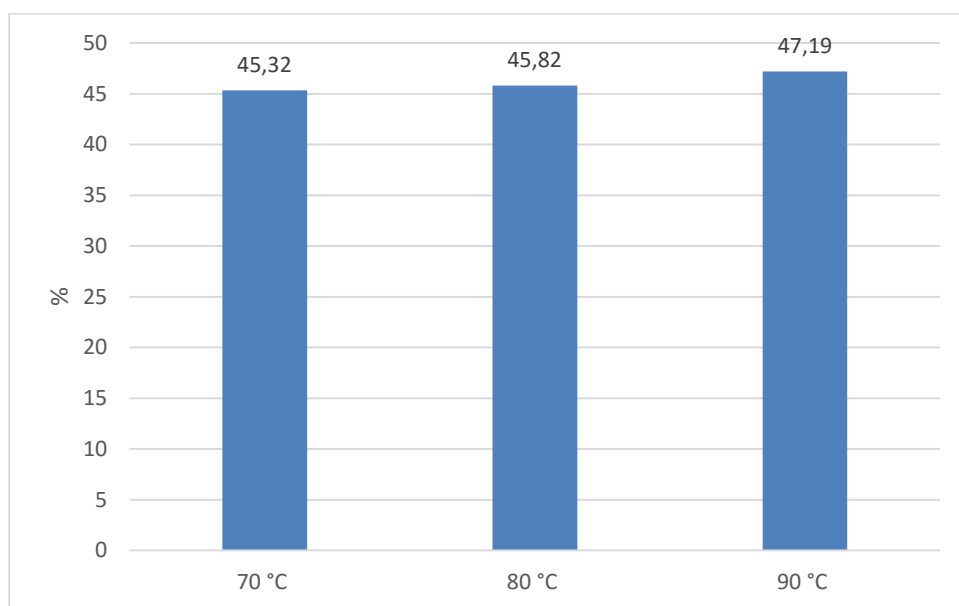
	MIBK kiekis (ml)	MIBK kiekis (g)	H ₂ O kiekis (ml)	H ₂ O kiekis (g)	Rafinato kiekis (g)	Išvalytos rūgšties kiekis (g)
Ekstrakcija	486	383,6	314	313,5	386,2	596,2
1 plovimas	446	351	354	354,1	356,7	932,7
2 plovimas	404	318,1	396	395,8	230,3	1098,8



22 pav. Ekstrakcijos blokinė schema (stechiometrinis santykis FR:MIBK=1:2), pradinė fosforo rūgštis desulfatizuota 90 °C temperatūroje

21 lentelė. Ekstrakcijos proceso charakteristika (stechiometrinis santykis FR:MIBK=1:2), pradinė fosforo rūgštis desulfatizuota 90 °C temperatūroje

	MIBK kiekis (ml)	MIBK kiekis (g)	H ₂ O kiekis (ml)	H ₂ O kiekis (g)	Rafinato kiekis (g)	Išvalytos rūgšties kiekis (g)
Ekstrakcija	486	384,2	314	313,6	386,6	618,8
1 plovimas	446	350,0	354	354,6	351,4	951,6
2 plovimas	404	319,1	396	396,0	223,0	1027,7



23 pav. P_2O_5 koncentracija fosforo rūgštyje po valymo aktyvinta anglimi

GYVENIMO APRAŠYMAS

CURRICULUM VITAE

Vardas/Pavardė		Vaiva Panasevičienė
Gimimo data		1988 – 01 – 08
Adresas		Respublikos g. 46 – 3, Kėdainiai
Telefonas		865190708
El. paštas		vaivagailiunaite@gmail.com
Šeimyninė padėtis		Ištekėjusi
Užsienio kalbos		Anglų - gerai Rusų – pagrindai
Išsilavinimas	1995 – 2001 m.	Gudžiūnų vidurinė mokykla
	2001 – 2007 m.	Akademijos vidurinė mokykla
	2007 – 2011 m.	Vytauto Didžiojo Universitetas Aplinkotyros ir ekologijos fakultetas Aplinkotyros ir ekologijos bakalauras
	2013 – 2014	Kauno Technologijos Universitetas Cheminės technologijos fakultetas Cheminės inžinerijos ir technologijos išlyginamosios studijos
	2014 – iki dabar	Kauno Technologijos Universitetas Cheminės technologijos fakultetas Cheminės inžinerijos magistro studijos
Darbo patirtis	2011 – iki dabar	AB „Lifosa“ Cheminių analizių laborantė