

Заболотная Н.В., Сальникова Е.В., Осипова Е.А.
Оренбургский государственный университет
E-mail: tsh52@list.ru

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ

Рассмотрены вопросы переработки отходов производства плавиковой кислоты, в частности отбросного гипса. Определены оптимальные параметры получения фторида кальция из отходов производства плавиковой кислоты и маточного раствора фторида натрия на примере ОАО «Южно-Уральский криолитовый завод». Представленные в статье данные по использованию отходов производства плавиковой кислоты, позволят осуществить переработку отбросного гипса, содержащего 10–12% свободной серной кислоты, что значительно снизит экологическую нагрузку на окружающую среду.

Ключевые слова: фторид кальция, маточный раствор фторида натрия, отбросной гипс, замкнутый производственный цикл, экологическая нагрузка.

В процессе производства фтористых солей из плавиковой кислоты в ОАО «Южно-Уральский криолитовый завод» – криолита Na_3AlF_6 , фторида натрия NaF и фторида алюминия AlF_3 – образуется значительное количество маточных растворов, в которых остаточное содержание HF составляет 15–30 г/л. Известны способы использования маточников [1], [2] путем их возврата на одну из стадий производства фтористых солей натрия и алюминия, но отсутствуют данные по утилизации отходов с применением маточных растворов. В связи с этим актуальной является задача переработки отходов с замкнутым производственным циклом, что значительно снизит экологическую нагрузку на окружающую среду.

Объекты и методы исследования

В работе использованы промышленные отходы и маточные растворы ОАО «Южно-Уральский криолитовый завод».

Маточный раствор, анализировали на содержание NaF и Na_2CO_3 , сульфат кальция анализировали на содержание свободной серной кислоты по соответствующим методикам, согласно ТУ 113-08-586-86 ОАО «Южно-Уральский криолитовый завод».

Полученный фторид кальция, анализировали по ГОСТ 29219-91.

Результаты и их обсуждение

Одной из стадий процесса производства криолита является получение плавиковой кислоты из природного минерального сырья – плавикового шпата CaF_2 :



Однако, как видно из уравнения реакции (1), в данном процессе образуется значительное количество сульфата кальция, являющегося отходом производства и, получившего название – отбросной гипс. При получении 1 т 100%-ного HF образуется почти 4 т CaSO_4 , который складывается в отвалах, не находя применения. Причем, экологическая проблема усугубляется тем, что сбрасываемый в отвал CaSO_4 , содержит 10–12% свободной серной кислоты.

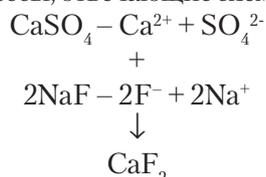
В данной работе приведены результаты исследований по переработке сульфата кальция с целью получения фторида кальция, который затем может использоваться в основном процессе (1), либо для получения других фторсодержащих продуктов. В этой связи предлагается использование маточных растворов производства фтористых солей. Маточные растворы представляют собой растворы фторида натрия, которые получают нейтрализацией плавиковой кислоты содой. В маточном растворе после кристаллизации фторида натрия остается 50–60 г/л NaF . Кроме того, в растворе остается до 15–30 г/л HF . Согласно действующего на ОАО «Южно-Уральский криолитовый завод» регламента, маточный раствор используют для получения криолита.

В предлагаемой технологии CaF_2 образуется при взаимодействии сульфата кальция с маточными растворами, содержащими фторид натрия.



Протекание данной реакции объясняется следующим образом [3]. Раствор над осадком CaSO_4 содержит Ca^{2+} -ионы, которые при добавлении NaF взаимодействуют с F^- -ионами. Поскольку CaF_2 менее растворим, чем CaSO_4 ($\text{PP}_{\text{CaSO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-5}$, $\text{PP}_{\text{CaF}_2} = 4 \cdot 10^{-11}$), концентра-

ция Ca^{2+} оказывается достаточной для превышения произведения растворимости фторида кальция и CaF_2 выпадает в осадок. Но удаление Ca^{2+} из раствора делает этот раствор ненасыщенным относительно CaSO_4 , вследствие чего он растворяется. Вновь появившиеся Ca^{2+} -ионы сейчас же взаимодействуют с F^- -ионами и т. д. Очевидно, что все процессы, отвечающие схеме:



при достаточном количестве NaF приведут к полному превращению CaSO_4 в CaF_2 . Но это возможно при условии, если в реакцию вступают чистые вещества. В нашем случае сульфат кальция является отходом производства плавиковой кислоты и помимо различных примесей содержит свободную серную кислоту. Аналитические данные сульфата кальция представлены в таблице 1.

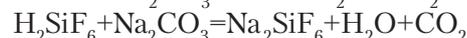
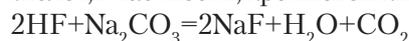
Наличие свободной серной кислоты обуславливает повышенную кислотность при растворении сульфата кальция. Полнота осаждения фторида кальция почти не зависит от величины рН [3], [4]. Однако при значительном избытке кислоты возрастает солевой эффект, т. е. происходит связывание катионов осаждаемой соли анионами кислоты в комплекс, что вызывает повышение растворимости осадка, в результате снижается выход основного вещества, что иллюстрируется рисунком 1.

Снижение выхода фторида кальция обусловлено не только тем, что в значительном избытке кислоты возрастает солевой эффект, приводящий к растворению осадка целевого продукта, но и тем, что растворимость сульфата кальция в нейтральной и щелочной среде снижается, что ведет к уменьшению Ca^{2+} -ионов в растворе.

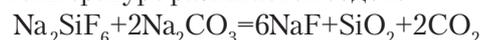
На рисунке 2 представлены результаты исследования влияния соотношения реагирующих веществ на выход фторида кальция. Установлено, что максимальный выход фторида кальция достигается при соотношении NaF/CaSO_4 равном 2.

На выход фторида кальция влияет также качество маточного раствора фторида натрия, аналитические данные которого приведены в таблице 2.

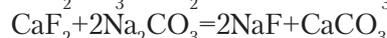
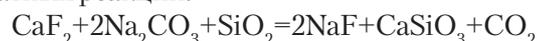
Примеси, содержащиеся в маточном растворе, обусловлены процессом получения фторида натрия путем нейтрализации плавиковой кислоты содой; при этом нейтрализуются и примеси других кислот, в частности, кремневой кислоты:



После нейтрализации кислот образовавшийся кремнефтористый натрий при повышенной температуре разлагается содой:



Так как в маточном растворе осталась непрореагировавшая сода, то в процессе осаждения фторида кальция возможно протекание обратных реакций:



Образование CaCO_3 и CaSiO_3 приводит к уменьшению выхода фторида кальция. Кроме того, растворимость фторида натрия уменьшается с увеличением содержания карбоната натрия. Так, в растворах, содержащих менее 1% Na_2CO_3 , растворимость NaF при 20–100 °С практически равна его растворимости в воде (~ 4%). В более концентрированных растворах, содержащих 10–28% Na_2CO_3 растворимость NaF в указанном интервале температур ~ 1%.

Проведение процесса осаждения фторида кальция при повышенной температуре при прочих равных условиях осаждения повышает полезное использование фторида натрия в качестве осадителя, доказательством чего служит отсутствие ионов кальция в маточном растворе. Повышает степень использования фторида натрия и увеличение продолжительности процесса осаждения, что видно из таблицы 3.

Таблица 1. Аналитические данные сульфата кальция

	Состав сульфата кальция, %				
	CaSO_4	CaF_2	H_2SO_4	SiO_2	Fe_2O_3
Сульфат кальция	83,0	1,65	11,7	0,43	0,50

Таблица 2. Аналитические данные маточного раствора фторида натрия

	Состав маточного раствора, г/л				Плотность, г/см ³	рН
	NaF	Na_2CO_3	Na_2SiF_6	SiO_2		
Фторид натрия	62,5	18	10	6	1,07	9

Исследовано влияние плотности маточного раствора фторида натрия на выход фторида кальция. Установлено (рисунок 3), что максимальный выход фторида кальция достигается при плотности маточного раствора фторида натрия – 1,11 г/см³.

Выход фторида кальция повышается с увеличением продолжительности процесса осаждения. Как следует из рисунка 4, максимальный выход фторида кальция достигается при проведении процесса в течение часа при температуре 90–95 °С.

Таким образом, установлены оптимальные параметры процесса получения фторида кальция: температура осаждения – 90–95 °С, время осаждения – 1 час, рН – 6–7, плотность маточного раствора фторида натрия – 1,11 г/см³.

Результаты анализа целевого продукта, полученного при оптимальных условиях, представлены в таблице 4, из которой следует, что опытный образец не соответствует ГОСТу по основному веществу. Это связано с тем, что плохо растворимый сульфат кальция, переходит вместе с другими примесями – диоксидом кремния и карбонатом кальция в конечный продукт – фторид кальция, тем самым, снижая выход последнего – 55% CaF₂. Однако фтористый кальций с таким содержанием основного вещества может быть использован в производстве фторсодержащих

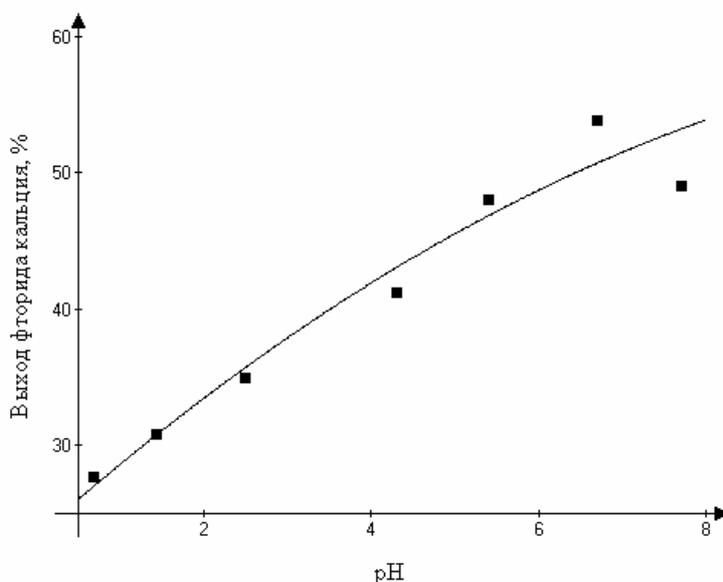


Рисунок 1. Зависимость выхода фторида кальция от рН процесса осаждения

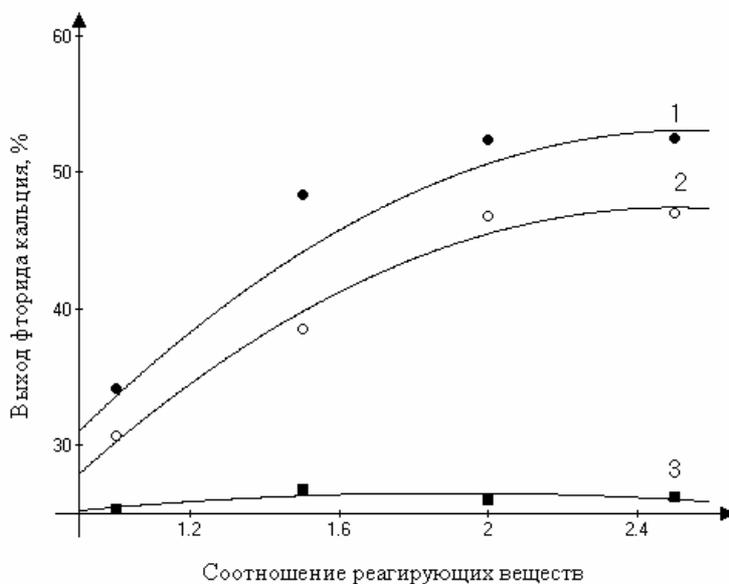


Рисунок 2. Зависимость выхода фторида кальция от соотношения реагирующих веществ при температуре (°С): 1 – 90–95; 2 – 70; 3 – 50.

Таблица 3. Условия процесса осаждения фторида кальция

Температура осаждения, °С	Продолжительность осаждения, мин	Содержание в маточном растворе	
		ионов кальция	Na ₂ CO ₃
70	70	Присутствие	Присутствие
70	70	— " —	— " —
75	80	— " —	— " —
80	80	Отсутствие	— " —
85	80	— " —	Отсутствие
90-95	60	— " —	— " —

продуктов, в частности, для получения «грязной» плавиковой кислоты.

Выводы

С целью утилизации отходов производства плавиковой кислоты – отбросного гипса, установлена возможность получения фторида кальция с использованием маточных растворов производства фтористых солей. Показана предпочтительность применения маточников

фторида натрия с содержанием 50–60 г/л NaF.

Определены оптимальные параметры процесса получения фторида кальция – температура осаждения – 90–95 °С, рН – 6–7, плотность маточного раствора фторида натрия – 1,11 г/см³.

Полученный фторид кальция соответствует требованиям по показателям качества для технических продуктов и может быть использован для получения фторсодержащих соединений.

25.04.2013

Список литературы:

1. Гузь, С.Ю. Производство криолита, фтористого алюминия и фтористого натрия / С.Ю. Гузь, Р.Г. Барановская // М.: Металлургия. – 1964. – С. 159–213.
2. Зайцев, В.А., Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья / В.А. Зайцев // М.: Химия. – 1982. – 248 с.
3. Позин, М.Н. Технология минеральных солей / М.Н. Позин // Л.: Химия. – 1970. – С. 270–315.
4. Ахметов, Т.Г. Химическая технология неорганических веществ / Т.Г. Ахметов // М.: Высшая школа. – 2002. – С. 158–360.

Сведения об авторах:

Заболотная Наталья Владимировна, доцент кафедры химии
Оренбургского государственного университета, кандидат технических наук, e-mail: tsh52@list.ru

Сальникова Елена Владимировна, заведующий кафедрой химии
Оренбургского государственного университета, кандидат химических наук, доцент,
e-mail: salnikova_ev@mail.ru

Осипова Елена Александровна, старший преподаватель кафедры химии
Оренбургского государственного университета, e-mail: kudryavceva.elen@mail.ru
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 3333, тел. (3532)372485