

УДК 661.8.678.652

О.П. Мысов, Н.С. Шевчук

Украинский государственный химико-технологический университет, Днепрпетровск

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ S-Ca-F-P-H-O В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

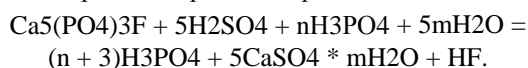
Исследовано влияние технологических параметров процесса получения экстракционной фосфорной кислоты на равновесный состав системы S-Ca-F-P-H-O с помощью программного комплекса «Селектор».

**Ключевые слова:** экстракция, фосфорная кислота, серная кислота, фосфат, термодинамика, исследование.

### Введение

**Постановка проблемы.** Известно, что на процесс получения экстракционной фосфорной кислоты в значительной степени влияют соотношение исходных компонентов раствора, температура, pH, точность поддержания технологических параметров. Определение оптимальных условий синтеза  $H_3PO_4$  в заводских условиях практически невозможно.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Экстракционный метод производства фосфорной кислоты основан на реакции разложения природных фосфатов серной кислотой [1]. Процесс состоит из двух стадий: разложение фосфатов и фильтрование образовавшейся фосфорной кислоты и промывки сульфата кальция водой. Суммарная стехиометрическая реакция приведена ниже.



Часть образовавшейся фосфорной кислоты возвращается в процесс, поэтому фактически фосфат разлагается смесью серной и фосфорной кислот.

В зависимости от температуры и концентрации фосфорной кислоты, находящийся в равновесии с ней в твердой фазе сульфат кальция существует в трех формах: ангидрита  $CaSO_4$ , полугидрата  $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$  и дигидрата или гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ . При осаждении сульфата кальция из фосфорнокислых растворов вначале выделяется наиболее растворимый полугидрат, который затем превращается в стабильную при данных условиях форму, обладающую меньшей растворимостью. Это превращение происходит путем постепенного растворения полугидрата и одновременной кристаллизации из растворов гипса или ангидрита.

Основой для выбора технологических параметров процесса разложения фосфатов серной кислотой являются свойства системы  $CaSO_4-H_3PO_4-H_2O$ , в которой  $CaSO_4$  может существовать в трех формах: безводной и двух кристаллогидратов ( $CaSO_4$ ,  $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$  и  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ).

В соответствии с этим различают три режима экстракции фосфорной кислоты: дигидратный, полугидратный и ангидритный. Наиболее распростра-

нен дигидратный метод, который осуществляют при 65 – 80 °С, получая кислоту с концентрацией до 30 – 32%  $P_2O_5$ . Нашел применение и полугидратный режим, осуществляемый при 90 – 105 °С и позволяющий производить кислоту, содержащую до 50%  $P_2O_5$ . Все шире распространяются комбинированные полугидратно-дигидратные способы экстракции, в которых сначала выделяют полугидрат, а затем, охлаждая и разбавляя суспензию, перекристаллизуют его в гипс. Такие способы позволяют получать концентрированную (до 50%) кислоту при высокой степени использования сырья.

Основным условием успешного существования процесса сернокислотной экстракции является выделение сульфата кальция в виде достаточно крупных, легко отделяемых и хорошо отмываемых от фосфорной кислоты кристаллов [2]. Достигается это поддержанием определенного технологического режима экстракции, т.е. совокупностью концентрационных, температурных и других параметров, обеспечивающих осаждение требуемой формы сульфата кальция (гипса, полугидрата или ангидрита) и получение продукционных растворов фосфорной кислоты заданной концентрации.

В процессе экстракции необходимо получать подвижную суспензию сульфата кальция в фосфорнокислом растворе, которую возможно перемешивать и транспортировать. Между тем при непосредственном смешении природного фосфата с концентрированной серной кислотой образуется густая суспензия, практически не поддающаяся разделению. Для обеспечения ее подвижности массовое соотношение между жидкой и твердой фазами (Ж : Т) поддерживается в пределах от 2 : 1 до 3,5 : 1 благодаря рециркуляции так называемой «оборотной» кислоты – смеси части продукционной кислоты с растворами, образующимися при отмывке сульфатного осадка (фосфогипса) от фосфорной кислоты водой.

**Формулировка цели статьи.** Для определения оптимальных условий синтеза  $H_3PO_4$  целесообразно использование теоретических методов исследования с использованием компьютерных моделирующих программ адекватно описывающих технологический процесс. Одной из таких программ является про-

граммный комплекс (ПК) «Селектор» [3, 4], для термодинамических расчетов. Принцип, заложенный в программе, основывается на минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса.

### Изложение основного материала

Нами исследована реальная система S-Ca-F-P-H-O на основе алжирского фосфорита с компонентным составом, представленным в табл. 1. при 75 °С.

Таблица 1  
Исследуемый компонентный состав системы (в молях)

Состав системы	количество, моль
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	1
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0,5 – 10
$\text{H}_2\text{O}$	5 – 50

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1.

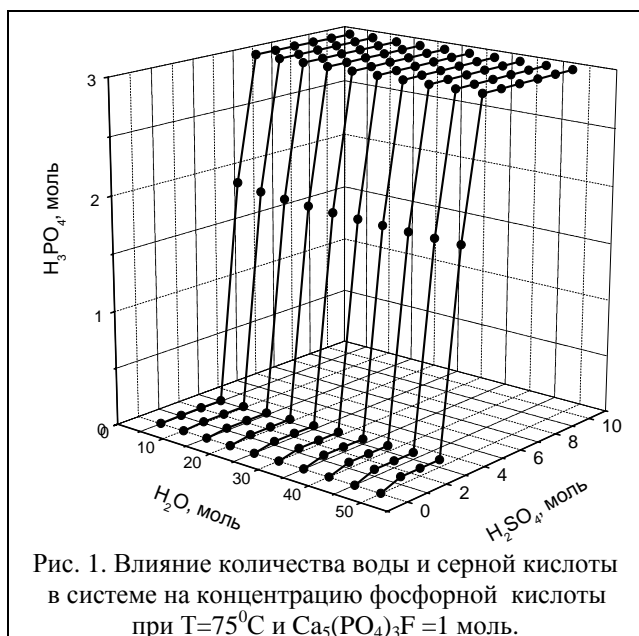


Рис. 1. Влияние количества воды и серной кислоты в системе на концентрацию фосфорной кислоты при  $T=75^\circ\text{C}$  и  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} = 1$  моль.

Из него видно, что количество воды в составе исследуемой системы S-Ca-F-P-H-O, особого влияния на выход фосфорной кислоты не оказывает. В тоже время на выход продукта значительно влияет концентрация серной кислоты.

Полученный график позволяет выбрать оптимальную рабочую точку процесса ~ 5 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В данной точке выход фосфорной кислоты близок к стехиометрическому и составляет 3 моля.

Расчеты показывают (рис. 2), что влияние температуры на выход фосфорной кислоты незначительно, поэтому дальнейшие расчеты проводим при  $T = 75^\circ\text{C}$ , что соответствует технологическим условиям ведения процесса.

Для соблюдения необходимого соотношения ж/тв, согласно технологии процесса, было выбрано количество воды  $\text{H}_2\text{O} = 14$  моль.

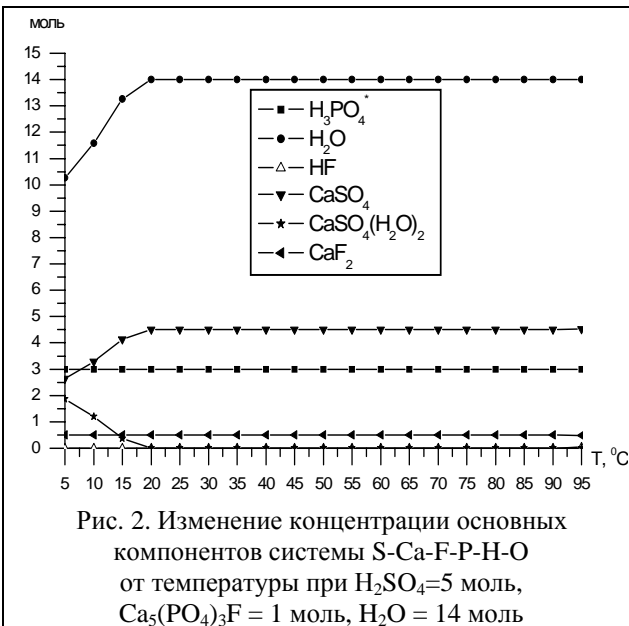


Рис. 2. Изменение концентрации основных компонентов системы S-Ca-F-P-H-O от температуры при  $\text{H}_2\text{SO}_4=5$  моль,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} = 1$  моль,  $\text{H}_2\text{O} = 14$  моль

На рис. 3 представлен график зависимостей, указанных на графике веществ, при изменении серной кислоты от 0 до 10 моль и при указанных технологических параметрах, где ★ – на наш взгляд, оптимальная рабочая точка ведения процесса.

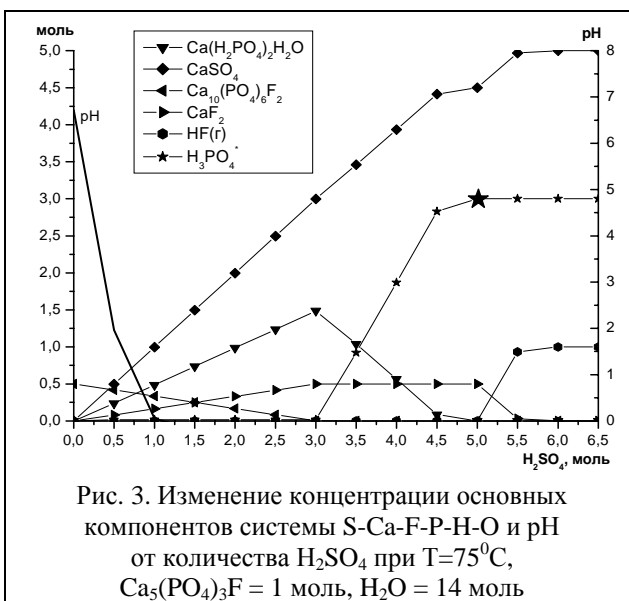


Рис. 3. Изменение концентрации основных компонентов системы S-Ca-F-P-H-O и pH от количества  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $T=75^\circ\text{C}$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} = 1$  моль,  $\text{H}_2\text{O} = 14$  моль

Из графика видно, что уменьшение  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1% приводит к уменьшению выхода продукта на 0,57%. При этом в системе может быть 1,16% неразложившегося  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому  $\text{H}_2\text{SO}_4$  должно быть в избытке.

Дальнейшее увеличение количества серной кислоты не приводит к возрастанию выхода  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , но при этом будет увеличивается количество ангидрида  $\text{CaSO}_4$  и HF, в виде паров газа.

### Вывод

В результате исследований установлено, что изменение количества серной кислоты оказывает большое влияние на концентрацию фосфорной кислоты и

основных компонентов системы. Выбрана рабочая точка исследуемой системы S-Ca-F-P-H-O. Максимальный выход продукта достигается при  $H_2SO_4 \sim 5$  моль. Установлено, что температура в приемлемом с технологической точки зрения диапазоне 0 – 100 °С, а так же количество воды в составе исследуемой системы существенного влияния на выход фосфорной кислоты не оказывает. В процессе анализа полученных данных достигнуто совпадение результатов расчета со стехиометрией реакции, что говорит о применимости данного подхода к анализу технологического процесса. Исследования проводились на простой однорезервуарной модели, и следующим этапом работы является построение модели многорезервуарной динамики, где будет учтено и количество рабочих циклов модели, и количество групп подвижных фаз, режимы работы каждого из резервуаров и многое другое.

## Список литературы

1. *Технология неорганических веществ и минеральных удобрений: курс лекций.* – Великий Новгород, 2007. – 237 с.
2. *Позин М.Е. Технология минеральных удобрений: учебник для вузов / М.Е. Позин.* – Л.: Химия, 1989. – 352 с.
3. *Чудненко К.В. Селектор-Windows. Программное средство расчета химических равновесий минимизацией термодинамических потенциалов / К.В. Чудненко.* – Иркутск, 2005. – 97 с.
4. *Чудненко К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач: дисс. ... д-ра геол. мин. наук / К.В. Чудненко.* – Иркутск: ИрГТУ, 2007. – 385 с.

Поступила в редколлегию 1.04.2010

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф. И.П. Захаров, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков.

### ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ СИСТЕМИ S-CA-F-P-H-O В ПРОЦЕСІ ОТРИМАННЯ ЕКСТРАКЦІЙНОЇ ФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ

О.П. Мисов, Н.С. Шевчук

*Досліджено вплив технологічних параметрів процесу отримання екстракційної фосфорної кислоти на рівноважний склад системи S-Ca-F-P-H-O за допомогою програмного комплексу "Селектор".*

**Ключові слова:** екстракція, фосфорна кислота, сірчана кислота, фосфат, термодинаміка, дослідження.

### THERMODYNAMICS ANALYSIS OF THE SYSTEM OF S-CA-F-P-H-O IN THE PROCESS OF RECEIPT OF EXTRACTION PHOSPHORIC ACID

O.P. Musov, N.S. Shevchuk

*Influence of technological parameters of process of receipt of extraction phosphoric acid is explored on equilibrium composition of the system of S-Ca-F-P-H-O by a programmatic complex «Selector».*

**Keywords:** extraction, phosphoric acid, sulphuric acid, phosphate, thermodynamics, researches.