

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

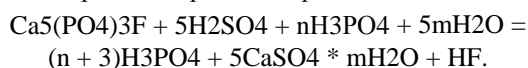
Исследовано влияние технологических параметров процесса получения экстракционной фосфорной кислоты на равновесный состав системы S-Ca-F-P-H-O с помощью программного комплекса «Селектор».

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
H_2SO_4	0,5 – 10
H_2O	5 – 50

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 1.

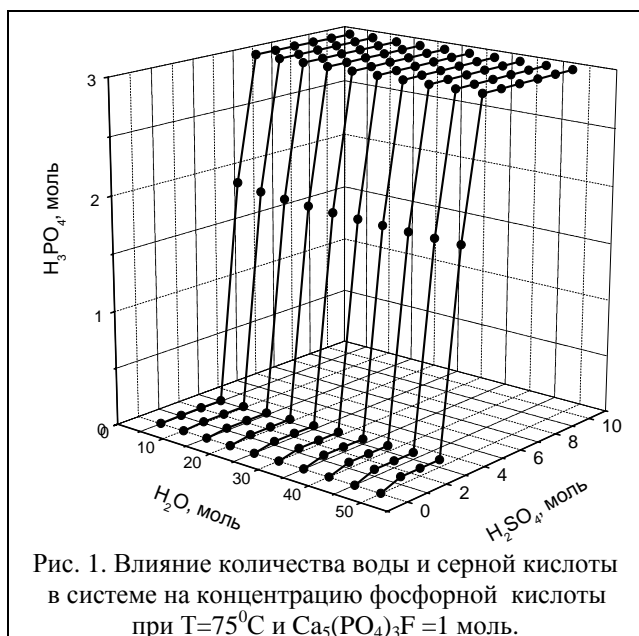


Рис. 1. Влияние количества воды и серной кислоты в системе на концентрацию фосфорной кислоты при $T=75^\circ\text{C}$ и $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} = 1$ моль.

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 H_2SO_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.

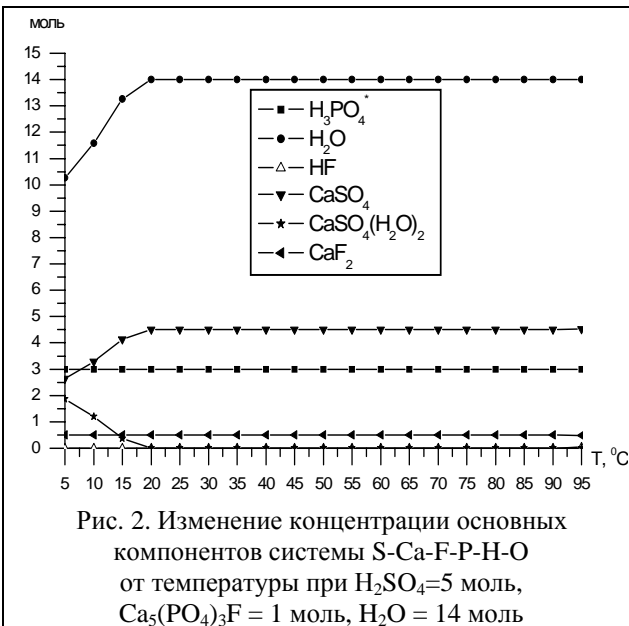


Рис. 2. Изменение концентрации основных компонентов системы S-Ca-F-P-H-O от температуры при $\text{H}_2\text{SO}_4=5$ моль, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} = 1$ моль, $\text{H}_2\text{O} = 14$ моль

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.

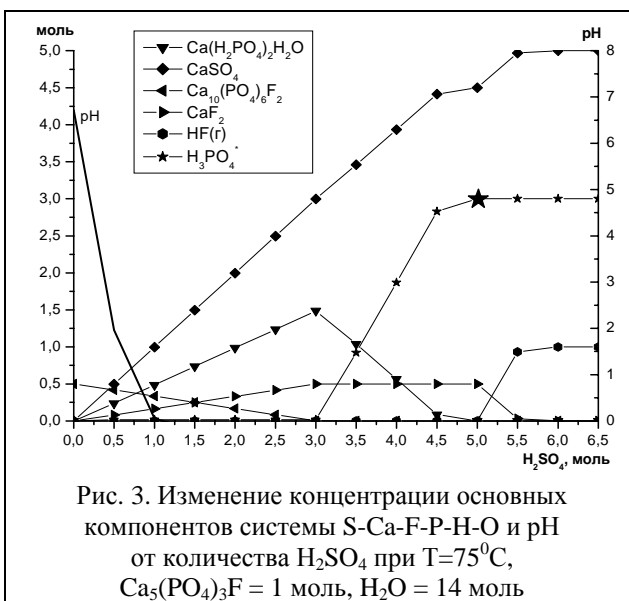


Рис. 3. Изменение концентрации основных компонентов системы S-Ca-F-P-H-O и pH от количества H_2SO_4 при $T=75^\circ\text{C}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} = 1$ моль, $\text{H}_2\text{O} = 14$ моль

Из графика видно, что уменьшение H_2SO_4 на 1% приводит к уменьшению выхода продукта на 0,57%. При этом в системе может быть 1,16% неразложившегося $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Поэтому H_2SO_4 должно быть в избытке.

Дальнейшее увеличение количества серной кислоты не приводит к возрастанию выхода H_3PO_4 , но при этом будет увеличивается количество ангидрида 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.