С.П. Кочетков, Н.Н. Смирнов,
А.П. Ильин

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОЧИСТКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Иваново 2007

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

Ивановский государственный химико-технологический университет

С.П. Кочетков, Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОЧИСТКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Иваново 2007

УДК 541.183:66.081.3:661.634.2:546.185

Кочетков, С.П., Смирнов, Н.Н., Ильин, А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты: монография / ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2007. 304с. ISBN 5-9616-0212-5

Рассмотрены технологические и экологические проблемы и задачи переработки фосфатного сырья в концентрированные фосфорные и комплексные удобрения. На основе анализа структуры потребления фосфатного сырья даны прогнозы развития производства фосфорной кислоты на ближайшую перспективу. Проанализированы тенденции развития производства термической, экстракционной и очищенной фосфорной кислот. С учетом изменений структуры мирового производства и потребления технической и пищевой фосфорной кислоты показаны перспективы развития производства очищенной фосфорной кислоты (ОФК). Анализ методов получения ОФК свидетельствует, что основная проблема заключается в очистке от фтора, а также компонентов, связанных с ним в различные комплексные соединения. Показано, что необходимое качество продукта достигается при использовании универсальных методов комплексной очистки экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК). Проведен анализ современных методов очистки ЭФК. Показана перспективность тонкой очистки ЭФК адсорбционными методами.

Книга может быть полезна для читателей, занятых в производстве неорганических веществ и переработке фосфатного сырья на концентрированные фосфорные и комплексные удобрения и чистые фосфорные соли. Она может быть рекомендована для студентов высших учебных заведений.

Библиогр.: 665 назв.

Рецензенты:

кафедра общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, г. Москва;

доктор технических наук, В. Н. Блиничев (Ивановский государственный химико-тех. университет)

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

ISBN – **5-9616-0212-5**

© Ивановский государственный химико-технологический университет, 2007

ПРЕДИСЛОВИЕ

Фосфор и его соединения играют важную роль в жизнедеятельности всех живых организмов и растительного мира наряду с углеродом, кислородом, азотом, водой [1, 2]. С этой точки зрения проблемы и задачи переработки фосфатного сырья в целевые продукты с соблюдением условий выхода из экологического кризиса являются, несомненно, актуальными и представляют большой научный и практический интерес. Условия же общеизвестны: рациональное и комплексное использование фоссырья, а также разработка ресурсо- и энергосберегающих, экологически безопасных технологий его переработки и получения по возможности чистых продуктов.

В сложившихся условиях возникает необходимость пересмотра методов переработки фосфатного сырья в сторону его кислотной переработки с получением экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), её очистки и дальнейшем использовании в крупнотоннажных производствах высококлассных удобрений, триполифосфата натрия (ТПФН), синтетических моющих средств (СМС), фосфатирующих, технических солей и других продуктов. В условиях стран СНГ, где в настоящее время многократно возросла стоимость энергоносителей, этого можно достичь при условии решения задач очистки от тяжёлых металлов, мышьяка, кальция, обезмагнивания и обесфторивания ЭФК [16–23].

Основные методы очистки фосфорнокислых растворов – экстракционная очистка органическими растворителями, ионный обмен, перекристаллизация, метод осаждения и электрохимический метод. Однако, не все перечисленные направления пригодны для их осуществления относительно ЭФК. Так, метод ионного обмена неприемлем из-за высокого содержания примесей в исходной кислоте, метод перекристаллизации - из-за низкой концентрации H_3PO_4, неэффективен и электрохимический метод.

Таким образом, технологически приемлемыми методами для очистки ЭФК являются методы осаждения и экстракции органическими растворителями.

По отдельным вопросам очистки фосфорных кислот и получения

суперфосфорных имеются довольно многочисленные публикации в виде статей, патентов, обзоров и разделов в монографиях и диссертациях. Однако в систематическом изложении такой материал отсутствует. Цель настоящей книги в какой то мере восполнить этот пробел.

Большинство исследований в этой области посвящено очистке кислоты от отдельных элементов. Однако наличие в ЭФК целого ряда примесей определяет необходимость совместного их извлечения. Необходимость очистки экстракционной фосфорной кислоты от примесей как катионного, так и анионного характера, определяет выбор экстрагентов и реагентов, обеспечивающих наиболее полное удаление из нее этих примесей, а также применения химических, физических и физикохимических методов очистки.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время фосфорная кислота имеет широкое применение. Она используется во многих отраслях промышленности, а также в медицине, машиностроении. Но основным ее потребителем является сельское хозяйство. Фосфорная кислота служит для получения концентрированных односторонних и сложных удобрений. На основе H_3PO_4 получают двойной суперфосфат, кормовой монокальцийфосфат, дикальцийфосфат, аммофос, диаммонийфосфат, нитроаммофос. Она является катализатором в процессах дегидратирования, полимеризации и алкилирования углеводородов. Пищевая фосфорная кислота с успехом используется в производстве безалкогольных напитков, фруктовых соков, дрожжей и т.п. Соли фосфорной кислоты широко применяют во многих отраслях промышленности (пищевой, сахарной, керамической, стекольной, текстильной и др.), в строительстве, разных областях техники, в быту для защиты от радиации и коррозии, для очистки и умягчения воды, а также для изготовления синтетических моющих средств [3 – 5].

Фосфорную кислоту получают из природных фосфатов двумя основными методами – термическим (ТФК) и экстракционным (ЭФК) [4, 6, 7].

Количество и соотношение примесей определяется качеством фосфатного сырья и способом производства ЭФК. Суммарное содержание примесей в кислоте составляет до 15 мас.%. Основными из них являются ионы фтора, сульфат-ионы, катионы железа, алюминия, кальция, магния, натрия, калия. Фтористые соединения присутствуют в фосфорной кислоте в виде фтористоводородной, кремнефтористоводородной кислот и в виде их сложных соединений с фосфорной кислотой, алюминием, железом [5, 8, 11]. Наиболее чистым, но дорогостоящим продуктом является ТФК. Однако, в последние годы, как в России, так и за рубежом, наблюдается спад производства ТФК и рост производства очищенной экстракционной фосфорной кислоты (ОФК) [9].

Наряду с низкой себестоимостью, широкому развитию и распространению производства ОФК способствует и низкая энергоёмкость процесса (до 200 кВт·ч на 1 т P_2O_5 против 7500 кВт·ч) [9].

Среди известных методов очистки фосфорной кислоты можно выделить следующие: сорбционные способы очистки ЭФК; осаждение примесей в виде малорастворимых солей; экстракционные способы очистки ЭФК; отдувка летучих компонентов газообразными теплоносителями при интенсивном тепломассообмене, а также комбинированные методы очистки [4, 5, 10 – 13].

Одним из перспективных методов очистки ЭФК является адсорбционный, который обеспечивает высокую степень извлечения примесей. В промышленности чаще всего применяют следующие пористые адсорбенты: активные угли, сульфоугли, силикагели, цеолиты, глинистые минералы и другие. Широкое распространение для очистки жидкостей и растворов получили активные угли, обладающие сильно развитой пористой структурой и способные избирательно поглощать различные соединения. При подборе адсорбента для очистки ЭФК необходимо учитывать его свойства. В данном случае он должен обладать высокой степенью чистоты, термической устойчивостью и способностью к регенерации; проявлять высокую активность и сорбционную емкость по различным соединениям; быть недорогим.

Современное развитие производства фосфорной кислоты переживает значительные технологические изменения. Поэтому разработка технологии тонкой очистки ЭФК, а также исследование и подбор наиболее эффективных адсорбентов для этого процесса на сегодняшний день являются весьма актуальными, экономически целесообразными и востребованы в связи с непрерывным ростом ее производства.

Глава 1

Получение очищенных фосфорных и суперфосфорных кислот

1.1. Тенденции мирового производства фосфорных удобрений и экстракционной фосфорной кислоты

По оценке Международной Ассоциации производителей удобрений (IFA), мировое производство фосфорных концентратов в 2004 г. увеличилось на 5% и составило 32,6 млн т P_2O_5, в то время как их продажи увеличились на 11% и составили 4.9 млн т P_2O_5. Главный вклад в этот рост внесли США, Россия, Тунис, Египет и Китай. Мировой экспорт фосфорных концентратов вырос по сравнению с 2003 г. на 4%. В период 2004-2008 гг. мировые мощности по производству фосфорной кислоты увеличатся на 12% (с 41,8 до 47 на 5,2 млн т P_2O_5). Мировое производство ЭФК составило в 2005 году 42,4 млн т P_2O_5 и по прогнозам увеличится на 5,7 млн т P_2O_5 к 2010 году. Наибольшую долю роста обеспечит Китай. По оценке IFA, потребление фосфорных удобрений в 2003/04 сельскохозяйственном году вырастет на 2.6%, а в 2004/05 г. – более чем на 2.5%. Мировое производство фосфорной кислоты в 2004 г. выросло по сравнению с предыдущим годом на 6%. Загрузка мощностей её производителей составила 79%. Мировая торговля фосфорной кислотой увеличилась более чем на 15% [12 – 15].

Что касается удобрений, то более 85% роста производственных мощностей придётся на диаммофос, 10% – на аммофос и 5% – на суперфосфат. Наиболее значительный рост произойдет в основных странах - потребителях удобрений. Так, Китай в 2004-2008 гг. обеспечит половину мирового прироста производства аммофоса. Крупные мощности предполагается ввести также в Алжире, Бразилии, Марокко, Саудовской Аравии и Вьетнаме.

Потребление фосфорных удобрений в мире будет расти на 2,7% в год и в 2008 г. составит 40,2 млн т P_2O_5. В 2008 г. мировые мощности по производству фосфорной кислоты достигнут 47,6 млн т P_2O_5, а её мировое производство – 40,6 млн т

Промышленность минеральных удобрений является одной из базовых отраслей химического комплекса России. Ее производственный потенциал составляют свыше сорока специализированных предприятий, способных выпускать до 21 млн тонн азотных, калийных и фосфорных удобрений в год.

Проблемы и задачи рациональной переработки фосфатного сырья в целевые продукты с соблюдением условий выхода из экологического кризиса являются, несомненно, актуальными и представляют большой научный и практический интерес. Условия же общеизвестны: рациональное и комплексное использование фосфатного сырья, а также разработка ресурсо- и энергосберегающих, экологически безопасных технологий его переработки и получения по возможности экологически чистых продуктов. К таковым относятся квалифицированные (очищенные) фосфорные кислоты и чистые фосфорные соли на их основе. Сюда же следует отнести суперфосфорную кислоту (СФК)*, получаемую методом термической дегидратации слабой фосфорной кислоты и содержащую значительное количество полиформ P_2O_5 (от 15 до 80% в зависимости от марки).

Ситуация на мировом рынке фосфорной кислоты и фосфорных удобрений в последние несколько лет улучшилась, ввиду роста их глобального потребления [14].

Уровень загрузки производственных мощностей по выпуску фосфорной кислоты в США вырос с 78 % в 2000–2001 сельскохозяйственном году до 92 % в 2004–2005 г. Прогнозируется увеличение уровня загрузки до 93 % в 2005–2006 сельскохозяйственном году. Это вызвано не только ростом объемов производства фосфорных удобрений в стране, но и ростом продаж фосфорной кислоты для использования в других целях [15].

В течение ближайших четырех-пяти лет несколько новых проектов по производству фосфорной продукции будут завершены в Южной Америке (Бразилия), в Северо-Западной Африке (Алжир, Марокко) и Азии (Вьетнам) [16].

* Коммерческое название

Потребление фосфатного сырья в мире в 2001 году составило около 38 млн тонн в расчете на P_2O_5. При этом 87 % сырья идёт на получение удобрений, 7 % – на технические и пищевые соли и 6 % – на кормовые фосфаты [9, 17].

В промышленности фосфорную кислоту производят двумя способами: термическим (из элементарного фосфора); экстракционным (разложением фосфатов серной кислотой). Фосфорная кислота получается также при разложении фосфатов азотной и соляной кислотами [4, 6, 7].

Производство экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) потребляет до 90 % добываемых природных фосфатов. Она содержит до 8–10 % примесей и используется, в основном, для получения концентрированных фосфорных и комплексных удобрений, таких, как диаммонийфосфат, аммофос, полифосфат аммония (ЖКУ).

При получении экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) природные фосфаты разлагаются смесью кислот (H_3PO_4 и H_2SO_4) по общему уравнению:

$$Ca_5(PO_4)_3F+5H_2SO_4+nH_3PO_4+5mH_2O \rightarrow (n+3)H_3PO_4+5CaSO_4\cdot mH_2O+HF \qquad (1.1)$$

На долю термической фосфорной кислоты приходится менее 10% добываемых фосфатов. ТФК перерабатывается в пищевые сорта фосфорных кислот, технические и пищевые фосфаты. Она более чистая по сравнению с ЭФК, но производство ТФК постоянно сокращается, так как представляется весьма энергоёмким, дорогостоящим и экологически опасным [13 – 15].

Другим методом получения технической фосфорной кислоты, а также технических и пищевых фосфатов на её основе, применяемым всё более широко в последние годы, является очистка ЭФК. Преимущества - низкая себестоимость, высокая технологичность процесса и возможность получения фосфорной кислоты любого качества (технического, пищевого, фармацевтического, реактивного) [16].

В настоящее время появились новые тенденции в развитии производства ЭФК, связанные с модернизацией и разработкой новых и более совершенных методов очистки, например органическими растворителями (метод жидкостной экстракции) [22 – 24].

На данный момент производство ОФК организовано на ряде предприятий России. В 1995 г. на основе разработанной технологии в ОАО «Воскресенский НИУиФ» (РФ) было пущено производство ОФК путём очистки экстракционной фосфорной кислоты трибутилфосфатом (ТБФ) проектной мощностью 15 тыс. т P_2O_5/год [25 – 27] (рис. 1.1).

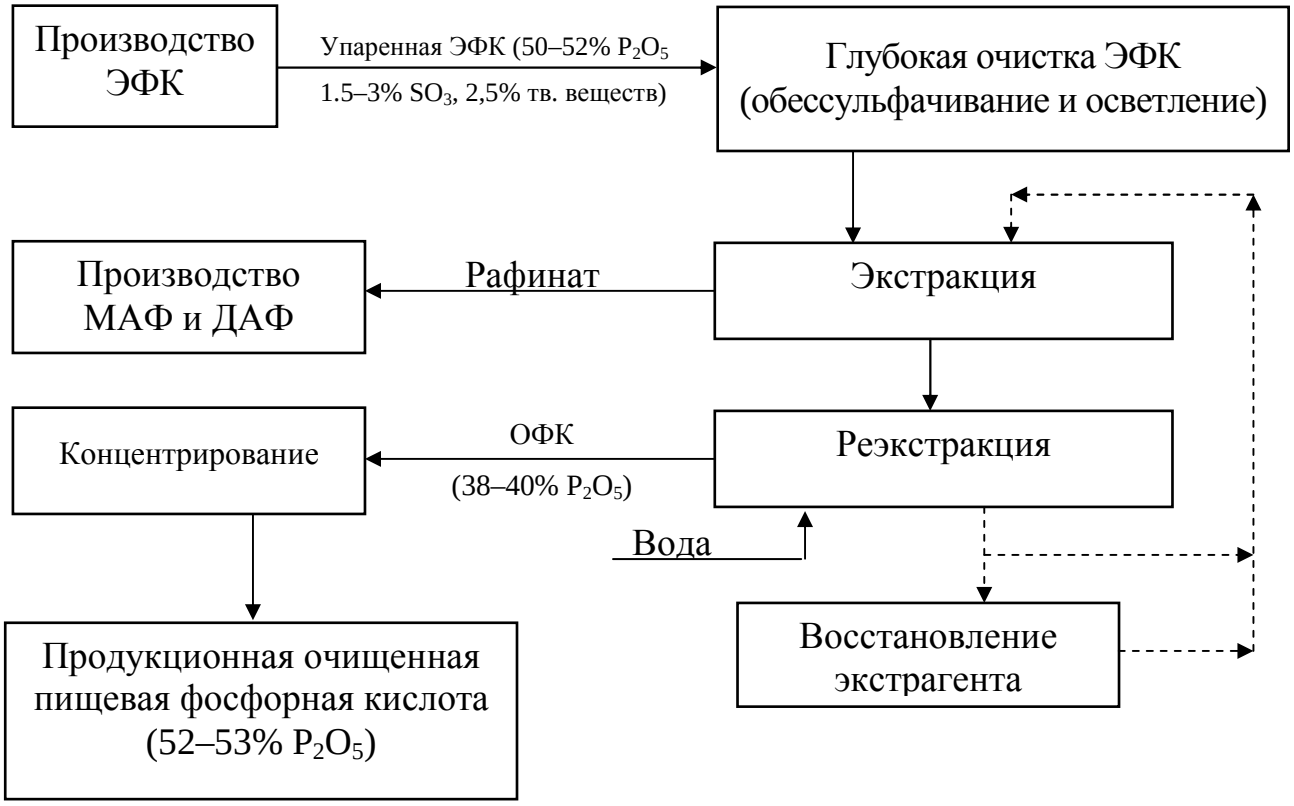


Рис. 1.1. Принципиальная схема производство ОФК

Существующее производство позволяет выпускать ОФК марок «Т2», «Т3» и «Улучшенная». Сравнительные данные о химическом составе ОФК, выпускаемых в России и зарубежом, приведены в таблице 1.1.

В странах Западной Европы производство ТФК сохранилось только на одном предприятии (фирма «Thermphos»). В США производство очищенной фосфорной кислоты растет, а термической снижается, так в 2000 году производство очищенной и термической фосфорных кислот, соответственно, составляло 245 и 275 тыс. т P_2O_5, а в 2005 г. – 425 и 75 тыс. т P_2O_5 [12, 17].

Таблица 1.1

Показатели качества фосфорной кислоты

Наименование показателей	Единицы измерения	Кислота ортофосфорная термическая ГОСТ 10678-74		Кислота ортофосфорная очищенная,фирма Phone Poulenc		Кислота ортофосфорная очищенная, фирма Prayon		Кислота ортофосфорная очищенная (Россия)		Кислота ортофосфорная очищенная (Россия) (планируемое качество)	
		А	Б	техническая	пищевая	техническая	пищевая	техническая (1)	техническая (2)	техническая	пищевая
Массовая доля P_2O_5	%	53	53	54	54	54–58	54–62	53	53	53	53
SO_4^{-2}	ppm	100	200	100	100			3000	3500	400–600	100
Fe	ppm	50	150	20	20	20–40	<20	400	400	50	20
F	ppm		1000	150	20	150–250	<10	500	50	30–50	10
As	ppm	1	80	10	2	0,5	0,5		5	5	1
Тяжёлые металлы сероводородной группы	ppm	5	50	20	20	10	<10		10	10	10
Трибутилфосфат	ppm			<5*	<1*	<5*	<1*	50	5	5	<1

* Органические вещества в пересчете на углерод.

В СССР выпуск ТФК достиг максимального уровня в 1989 году – около 900 тыс. т P_2O_5. При этом вклад России составил 27%, Украины – 19% и Казахстана – 54%. В 2002 году производство ТФК в России составило около 9 тыс. т P_2O_5 (ОАО «Фосфор», г. Тольятти), в 2003 году данное производство было полностью остановлено [12, 18, 19]. В связи с этим можно прогнозировать отсутствие перспективы восстановления производства ТФК в России.

Основной областью применения технической фосфорной кислоты является производство технических и пищевых фосфатов. 70 % технической фосфорной кислоты идёт на производство триполифосфата натрия (ТПФН), из которого получают синтетические моющие средства (СМС) [28, 29].

Структура мирового потребления квалифицированной фосфорной кислоты представлена на рис. 1.2.

Рис. 1.2. Структура потребления технической и пищевой фосфорной кислоты

Основные мировые экспортеры фосфорной кислоты продолжают увеличивать мощность производства ЭФК и расширять ассортимент производимой на ее основе продукции. Введена в эксплуатацию крупнейшая в мире промышленная установка с номинальной производительностью 2650–2700 т/сут.

Получаемая в настоящее время техническая ОФК по содержанию некоторых примесей (сульфатов, железа) уступает очищенным кислотам зарубежных аналогов, что ограничивает рост производства и расширение областей её использования.

Сырьём для получения пищевой фосфорной кислоты является техническая ОФК, которую дополнительно очищают от примесей: катионов металлов, фтористых соединений, сульфатов, органических окрашивающих веществ. Кислота пищевой кондиции используется в производстве различных фосфатных солей, при очистке питьевой воды, сахара, жиров, а также при производстве зубной пасты [16, 37, 38].

В США в 1997 г. потребление пищевых фосфатов на душу населения составило 270 т/год, а в Великобритании 30 т/год. В СССР в 1978–1980 гг. выпуск составлял 15–16 тыс. т P_2O_5 в год. В данный момент в России уровень потребления пищевых фосфатов сохранился [39].

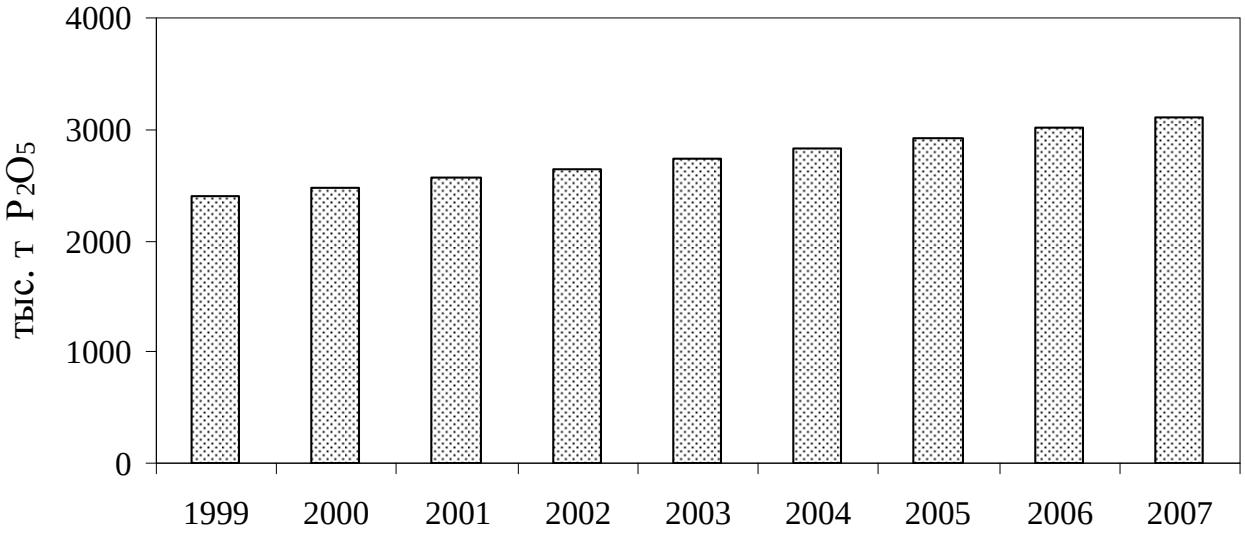


Рис. 1.3. Прогноз потребления квалифицированных марок фосфорных кислот

Объём рынка пищевых фосфатов в мире ежегодно увеличивается на 2%. В России производство пищевой ТФК прекращено, спрос на неё удовлетворяется за счёт зарубежных поставок [40, 41].

Таблица 1.2

Характеристика качества ортофосфорной кислоты

Наименование показателей	Единицы измерения	Кислота ортофосфорная термическая, пищевая			Кислота ортофосфорная очищенная, пищевая				
		марка А, Россия	фирма Budencheim (Германия)	фирма YachatPhosp Fertiliz (Китай)	фирма Rhone Poulenc (Франция)	марка Prayphos PS, Prayon (Бельгия)	марка ALBRITE (США)	марка Rhone Poulenc (США)	фирма Haifa, Израиль
H_3PO_4	%	73	84–90	75–85	75	75–85	75–85	75–85	75–85
SO_4^{-2}, не более	ppm	100	100	30–50	100	350	85	34	350
Fe, не более	ppm	50	100	20	20	20	2	2	5
F, не более	ppm	-	-	10	20	10	10	10	10
As, не более	ppm	1	2	1	2	0,5	3	3	1,5
Pb, не более	ppm	5	10	10	20	10	10	10	10
ТБФ, не более	ppm	-	-	-	1	1	-	-	30
Внешний вид		Бесцветная прозрачная жидкость							
Цветность, ед. АРНА	–	–	–	20–30	Менее 10	Менее 10	Менее 10	–	–

Крупнейшими производителями пищевых марок фосфорных кислот в мире являются «Prayon» (Бельгия), «Thermphos» (Нидерланды), «PCS» (США), «Rhodia» (Франция), «Rotem» и «Haifa Chemicals» (Израиль). Характеристика качества пищевой ортофосфорной кислоты некоторых зарубежных фирм представлена в таблице 1.2 [12, 16, 42].

Анализ современного состояния промышленных методов очистки ЭФК показывает, что ни один из известных способов не позволяет избавляться от всех типов примесей [32, 43].

Выпускаемая промышленно в ОАО «Воскресенский НИУиФ» (РФ) ОФК марок «Т2», «Т3», «Улучшенная» (табл. 1.3) требует дополнительной очистки для достижения квалификации «пищевой» или «технической» и высшего качества получаемых из них чистых фосфорных солей. Так для получения пищевых солей, например, диаммонийфосфата, требуется доочистка от фтористых соединений, мышьяка, тяжелых металлов (Pb). При получении моющих фосфатов из очищенной ЭФК, например, триполифосфата натрия (ТПФН), предусматривается доочистка от железа, алюминия, а также обесцвечивание кислоты для достижения регламентируемой степени белизны фосфатной соли.

С учетом этого ОАО «НИУиФ» разработаны новые марки ОФК на базе ЭФК – «Т4» и «пищевая» ТУ 2121-184-00209438-04 (табл. 1.4) и рекомендована принципиальная схема их получения. Данная схема предусматривает введение дополнительных стадий подготовки ЭФК с введением реагента, содержащего NH_4^+, промывки экстракта, концентрирования и доочистки от фтора и ТБФ и обесцвечивания [44 – 46].

Также в ОАО «НИУиФ» разработана новая технология получения высокочистой ортофосфорной кислоты из неочищенной и очищенной трибутилфосфатом ЭФК реактивных марок (ч., ч.д.а., х.ч.) [27].

Таким образом, становится ясным, что для получения высококачественной фосфорной кислоты на основе ЭФК необходимо применять различные методы очистки.

Таблица 1.3

Идентификация типов используемых кислот ряда марок и способы их получения

Принятое название или марка кислоты	Полугидратная ЭФК (ПГ)	ЭФК марки «Т2»	ЭФК марки «Т3»	ЭФК марки «Улучшенная»
Способ ее получения	Сернокислотное разложение апатита полугидратным способом, экстракция, концентрирование и обессульфачивание апатитом	ЭФК ПГ, прошедшая специальную очистку методом экстракции органическим раство-рителем (ТБФ) – трибутилфосфатом	Кислота «Т2», прошедшая очистку с концентрированием путем однократного упаривания в режиме пенного слоя в колонне-аппарате интенсивного массообмена с дефторированием ЭФК	Получение «Улучшенной» кислоты такое же как и «Т3» из «Т2», только с трехкратной отдувкой
Плотность кислот, г/см^3	1,416	1,389	-	1,571
Составы кислот, %:				
F	1,76	0,072	0,05	0,0043
P_2O_5	35,7	39,8	≈48,0	53,3
SO_3	0,9	0,12	0,3	0,19
CaO	0,2	0,40	-	0,43
Al_2O_3	0,4-1,0	0,30	-	0,32
Fe_2O_3	0,39	0,018	0,03	0,0213
SiO_2	0,68	0,053	-	0,06

Таблица 1.4

Технические характеристики различных фосфорных кислот

Показатели	Исходная кислота («Т2»)	Техническая ОФК («Т4»)		Пищевая ОФК	
		фактически	по ТУ	фактически	по ТУ
Внешний вид	Слабо-желтая, окрашенная жидкость	Бесцветная, прозрачная. Ксв. пр. – 97,5 %	Слабо-желтая или желтая жидкость	Бесцветная, прозрачная. Ксв. пр. – 98,5 %	Бесцветная, прозрачная жидкость
H_3PO_4 (P_2O_5), %	53,0 (38,5)	73,3 (53,1)	н.м. 73 (52,9)	86,7 (62,8)	н.м. 73,0 (52,9)
F, %	0,055	0,002	н.б. 0,005	0,0008	н.б. 0,001
SiO_2, %	0,009	0,0008	–	–	–
SO_4^{2-}, %	0,120	0,010	н.б. 0,08	0,008	н.б. 0,01
Fe, %	0,018/0,006*	0,010	н.б. 0,002	0,005	н.б. 0,002
Al, %	0,020	0,015	–	–	–
Pb, %	0,0005	0,0005	н.б. 0,001	0,0004	н.б. 0,001
As, %	0,00015	0,0001	н.б. 0,0005	< 0,0001	н.б. 0,0001
ТБФ, %	0,0005	0,0003	н.б. 0,0005	0,0001	н.б. 0,0001
Нерастворимый остаток, %	0,001	< 0,001	н.б. 0,001	< 0,001	н.б. 0,001

* В знаменателе – содержание Fe в кислоте «Т2», полученной с отмывкой экстракта, из которой была получена пищевая ОФК.

1.2. Современные методы очистки экстракционной фосфорной кислоты

Анализ развития промышленности фосфорной кислоты в России и за рубежом свидетельствует о росте объёмов производства очищенной экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) [10, 56, 57].

Фосфорная кислота, получаемая сернокислотной экстракцией природных фосфатов, содержит суммарно до 15 мас.% примесей. Основными из них являются:

катионы: Ca^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, Ti^{4+}, Pb^{2+}, NH_4^{+} и др.

анионы: SO_4^{2-}, HSO_4^{-}, F^{-}, SiF_6^{2-}, AsO_4^{3-}, Cl^{-}, NO_3^{-}, CO_3^{2-} и др.

В ряду анионов SO_4^{2-} представляют сульфаты Ca, Mg и других, а HSO_4^{-} - свободную серную кислоту [53].

Из приведённых примесей наиболее токсичными являются соединения фтора, к которым относятся преимущественно кремнефториды, то есть H_2SiF_6, $Fe_2(SiF_6)_3$, $Al_2(SiF_6)_3$ и т.д., а также фториды – HF, CaF_2, AlF_3 и др. Они входят в состав ЭФК и при дефторировании выделяются в газовую фазу в виде летучих соединений: SiF_4 и HF [67].

В ЭФК присутствуют также соединения магния и железа. Катионы этих металлов нейтрализуют фосфорную кислоту и отрицательно влияют на её дальнейшую переработку. В частности, фосфаты железа(III) при отмывке сульфата кальция могут выделяться в твердую фазу в виде $FePO_4 \cdot 2H_2O$, способствуя тем самым увеличению потерь фосфатного сырья. Что касается катионов магния, то они ухудшают фильтрующие свойства сульфата кальция и повышают «захват P_2O_5» в его кристаллическую решетку.

Примеси алюминия и железа образуют трудноразрушаемые комплексные соединения $[AlF_2]^{+}$, $[AlF_6]^{3-}$ и т.п. Примеси серы образуют сульфаты и серную кислоту (SO_4^{2-}, HSO_4^{-}). Присутствие соединений кремния (SiO_2) приводит к инкрустации на внутренней поверхности оборудования при проведении процессов очистки. Кроме того, все примеси влияют на плотность и вязкость ЭФК и другие физико-химические свойства [59].

Окраска ЭФК связана с присутствием в ней органических окрашивающих веществ, попадающих в кислоту с апатитовым сырьем (гуминовые вещества), флотореагентами (производные олеиновой, абиетиновой, стеариновой кислот), а также три-н-бутилфосфатом и полиакриламидом. Суммарное количество органических веществ в ЭФК может достигать 0,05 % [66].

Примеси в ЭФК значительно влияют на её физические и эксплуатационные свойства, а также их изменения в процессах дегидратации (концентрирования и дефторирования) [70 – 72].

Среди известных методов очистки фосфорной кислоты можно отметить следующие:

1) удаление примесей в газовую фазу при концентрировании горячими газообразными теплоносителями;
2) сорбционные;
3) экстракционные;
4) кристаллизационные и криогенные;
5) осаждение примесей в виде малорастворимых солей;
6) осаждение примесей при нейтрализации ЭФК;
7) очистка ЭФК от твердых и взвешенных веществ.

В России получение очищенной ЭФК осуществляется в ОАО "Воскресенские минудобрения" и ОАО "Воскресенский НИУиФ". Технология очистки ЭФК включает стадии концентрирования, обессульфачивания, осветления, очистки органическими экстрагентами, очистки от соединений фтора при контакте кислоты с газообразным горячим теплоносителем.

1.2.1. Очистка от сульфатов, фтора, кремния и катионов металлов

Методы осаждения применяют, прежде всего, для удаления сульфатов (в виде ионов HSO_4^- свободной серной кислоты) из ЭФК и связывания их в виде малорастворимых солей. В качестве реагентов могут быть использованы соединения Ca и Ba [101 – 106]. Практически очистку от сульфатов проводят путем добавки соединений Ca в ЭФК с содержанием 3-5 % SO_4^{2-} (апатит, известь или сода) [108]. При этом используют флокулянты. В результате получают

кислоту с содержанием 0,3-0,5 % SO_4^{2-} [109]. Это далеко от требований, предъявляемых к пищевой кислоте. В работах [34, 54, 58, 100, 110, 111] для обессульфачивания использованы соединения стронция (карбонаты, оксиды), которые более активны и менее токсичны, чем соли Ca и Ba [11, 107]. В результате получена фосфорная кислота, близкая к пищевой, но лишь по содержанию SO_4^{2-}. Следует также отметить, что в этих способах частично снижается и общее содержание фтора за счет соосаждения его избытком стронция в виде SrF_2 [100 – 117].

Для дефторирования ЭФК используются методы осаждения из раствора в виде малорастворимых кремнефторидов солями калия или натрия (хлоридами, нитратами, сульфатами, карбонатами) с образованием H_2SiF_6 [4, 5, 11]. Разработаны способы комплексной очистки ЭФК от SO_4^{2-}, F, Ca, Mg, Fe, Al, Si, As, Pb и др. путём осаждения, которые позволяют снизить их суммарное содержание в 10 раз [122 – 125].

Осуществление промышленной технологии очистки ЭФК методами осаждения весьма затруднительно, так как включает значительное количество стадий: осаждение, осветление с использованием флокулянта, фильтрация, вывод из цикла твёрдой фазы с необходимостью её утилизации [41, 126, 127].

Частичная нейтрализация раствора ЭФК проводится с целью перевода в твёрдый осадок растворимых комплексов фтора с алюминием и железом. ЭФК нейтрализуют K_2CO_3, NH_4OH, NH_4HCO_3, NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ [128, 129]. При этом образуются нерастворимые соединения сложного солевого состава [130 – 137]. При нейтрализации аммиаком при pH от 1 до 1,6 выпадает в осадок соль $(Fe,Al)NH_4H_8(PO_4)_6 \cdot H_2O$, которая при pH 2,2 – 2,5 превращается в аморфное соединение $(Fe,Al)NH_4(HPO_4) \cdot 0{,}5H_2O$ [132 – 133]. При pH 2,35 – 2,40 практически все железо и большая часть алюминия переходят в осадок. В составе выпадающего осадка фтор не обнаруживается. Температура же, которая повышается за счет экзотермичности реакций аммонизации (50 – 60°C), явно недостаточна для разложения фторалюминиевых комплексов и выделения HF в газовую фазу [138 – 139].

При извлечении некоторых примесей из ЭФК весьма эффективными являются *сорбционные методы*. В ряде работ рассматривается возможность извлечения примесей металлов – ионов кальция, магния, железа, алюминия, а также анионных примесей (ионов фторида, кремнефторида, сульфата) с помощью сорбентов и ионообменных смол. Так, в качестве сорбента при очистке ЭФК от примесей металлов могут быть использованы силикагель, двуокись кремния и активированные (активные) угли [141 – 148].

Основой сорбента «МК», предложенного для дефторирования, является дробленая скорлупа абрикоса, персика, сливы и т.п., содержащая 60 – 65 % целлюлозы. Основными его достоинствами являются: сравнительно низкая стоимость, доступность, высокая сорбционная ёмкость по фтору. Применение такого сорбента для извлечения фтора ограничено его невысокой химической стойкостью и механической прочностью [146].

Высокую активность и сорбционную ёмкость по фтору проявили древесные активные угли типа БАУ, выпускаемые Российскими химическими предприятиями [52, 53, 59, 150]. Эти адсорбенты, помимо фтора, позволяют в определенных условиях снижать в ЭФК содержание SO_4^{2-} , органических окрашивающих веществ, а также являются хорошим фильтровальным материалом, задерживая в порах твердые вещества, выпадающие в осадок в процессе сорбционной очистки при разложении комплексных фторидов. Активные древесные угли отличаются высокой степенью чистоты и тонкопористостью. Эти, а также сорбенты на каменноугольной основе, проявляют достаточно высокую стойкость в растворах ЭФК и хорошо регенерируются химическим или термическим способом.

В настоящее время главными производителями активных углей являются компании: Calgon Carbon Corporation (США); Chemviron (Бельгия); American Norit (США); Биотехпрогресс (РФ); Norit (Голландия) и другие.

Общий годовой объём мирового производства активных углей в 1990 и последующих годах был следующий: США – 144 тыс. тонн (34%); страны Европы – 100 тыс. тонн (24%) без России; Азия – 39 тыс. тонн (9%); Китай – 60

тыс. тонн (14%); Япония – 76 тыс. тонн (18%). В СССР в 1990-1991 годах объём выпуска активных углей составлял ~38 тыс. тонн.

Было установлено, что активные угли при очистке ЭФК работают по механизму, близкому к ионному обмену [150 – 151]. Ионообменные методы являются весьма эффективными для очистки ЭФК от фтора, кальция, магния, железа и др. [141, 147, 152]. Среди них наиболее высокой механической и химической прочностью обладают ионообменные смолы. Выбор ионитов обусловлен состоянием примесей в растворах ортофосфорной кислоты [144]. Ионы двухвалентных металлов, в том числе и Fe(II), не образуют прочных фосфатных комплексов и хорошо сорбируются сильнокислотными катионитами, полученными сульфированием сорбентов, например, сульфокатионитом КУ-2 [152]. Достигнуты значительные успехи по очистке ЭФК от железа и магния на сульфоугле [153], на природных алюмосиликатах, активированных слабым раствором H_2SO_4 (степень очистки от Fe(II) ~ 70 %) [154]. Модифицирование или активация угольных адсорбентов для очистки ЭФК от катионов кислотами ведет к получению так называемых «окисленных» углей [157], используемых для очистки от катионов. Для очистки от анионов сорбенты обрабатывают щелочными растворами [47, 118, 147, 148, 188].

Более эффективной в последнее время видится механохимическая активация углей, которая значительно улучшает пористую структуру и количество активных центров сорбентов; Fe^{3+} и Al^{3+} образуют с ортофосфатами в концентрированных растворах ЭФК прочные комплексы катионного или нейтрального вида типа Fe^{3+} [159 – 162]. Поэтому многие известные методы очистки фосфорной кислоты от железа(III) предусматривают введение в раствор ЭФК реагентов (сульфосалициловой и лимонной кислот, роданида и оксалата аммония, солянокислого гидроксиламина и др.), восстанавливающих трехвалентные ионы металлов [142, 144, 163, 164].

Для прямой сорбции ионов трехвалентных металлов рекомендовано использование фосфорилированной целлюлозы или фосфорнокислых катионитов с макропористой структурой КФ-11 и СФ-5 [144].

К сорбционным методам очистки ЭФК можно отнести также использование молекулярных и ионных сит [73], а также электро- и диффузионного диализа с применением ионообменных мембран [146, 169 – 171].

Применительно к исходной неочищенной ЭФК (дигидратной или полугидратной) сорбционные методы не решают самостоятельно вопросы получения кислоты с высокой степенью очистки. На практике для этих целей может использоваться *комбинированная очистка*, включающая жидкостную экстракцию ЭФК органическими растворителями, доочистку от фтористых соединений и остатков органического экстрагента путем отдувки при тепломассообмене, и, наконец, сорбционную очистку [53, 59].

Экстракционные методы очистки основаны на различной растворимости компонентов ЭФК в органических растворителях и проводятся по двум направлениям. По первому способу фосфорная кислота переходит в органическую фазу, а примеси остаются в водной фазе. Достоинствами этого метода являются низкая стоимость и доступность экстрагентов, недостатком – большой расход растворителя. По второму способу, наиболее распространенному и экономичному, из ЭФК извлекают фтор и другие примеси.

Экстракционная фосфорная кислота контактирует с органическим растворителем, который частично или полностью не смешивается с водой. После отстаивания выделяются две фазы: водная фаза (рафинат) и органическая фаза, которая содержит значительное количество H_3PO_4 и небольшое количество примесей.

Основное внимание при разработке способов очистки жидкостной экстракцией уделяется подбору органического экстрагента с высоким коэффициентом распределения.

Исследованы более 40 растворителей, среди которых алифатические и циклические спирты, простые и сложные эфиры, амины, кетоны, альдегиды, углеводороды. Изученные растворители по убыванию коэффициента распределения фосфорной кислоты располагаются в ряд: спирты, кетоны,

эфиры, альдегиды, углеводороды. Установлено, что наличие неорганических кислот (HNO_3, HC1, H_2SO_4), а также соединений Fe, Al и Mg в растворе способствует переходу фосфорной кислоты в органическую фазу [147, 172, 173].

В качестве органических растворителей исследованы водорастворимые спирты. Из них наиболее эффективны метиловый, этиловый, пропиловый и изопропиловый. Однако, при добавлении спирта к ЭФК неорганические примеси выделяются в виде слизистых осадков, отделить которые весьма трудно. Широко используются для очистки ЭФК от катионов металлов и от фтора н-бутанол, изобутанол и изоамиловый спирт [147, 173 – 177].

Эффективным экстрагентом для растворов ЭФК является метилизобутилкетон (МИБК). Количество металлсодержащих примесей в фосфорной кислоте, очищенной с использованием МИБК, не превышает 100 масс. ч. на млн [173, 178, 179].

Определенный интерес для очистки ЭФК от примесей представляют фосфорорганические растворители. В настоящее время одним из наилучших экстрагентов является высококипящий, малорастворимый в ЭФК трибутилфосфат (ТБФ) [22, 30, 32, 33, 57, 181 – 186]. ТБФ обладает высокой селективностью по отношению к фосфорной кислоте в широком интервале ее концентраций, высокой избирательностью по отношению к катионам металлов, сульфатам и фтору. ТБФ не полимеризуется, не окисляется кислородом воздуха, не подвергается гидролизу, но при этом не обеспечивает высокой степени очистки ЭФК [172 – 187].

Несомненный интерес представляют процессы экстракционной очистки, позволяющие эффективно извлекать примеси из раствора ЭФК. В качестве экстрагентов могут быть использованы фосфорорганические, карбоновые и сульфоновые кислоты [189]. Экстракция кислотами проходит по катионному механизму и имеет много общего с процессами сорбции на твердых смолах. Этот способ является более экономичным. Также он достаточно селективен по отношению к примесям. Для очистки ЭФК от фтора и сульфатов могут использоваться и высокомолекулярные амины [190 – 191].

Реализованный в промышленности процесс очистки ЭФК трибутилфосфатом требует доочистки от фтора и остаточного ТБФ. Она осуществляется при концентрировании (дегидратации и дефторировании) в условиях интенсивного тепломассообмена [23, 33, 34].

Для получения концентрированных фосфорных удобрений требуется фосфорная кислота, содержащая 37-56 % и более P_2O_5. Теоретически выпариванием можно получить кислоту очень высокой концентрации. Практически выпарка осложняется коррозией материалов аппаратуры под действием горячей фосфорной кислоты. Особенно затрудняет выпарку выделение осадков из загрязняющих кислоту примесей, растворимость которых с увеличением концентрации кислоты уменьшается. Осадки, обычно состоящие из сульфатов и фосфатов кальция, железа и алюминия, фторида и кремнефторида кальция, инкрустируют греющие поверхности.

Метод удаления фтора при *концентрировании ЭФК* является основным в промышленной практике, позволяющем на первом этапе упарки до 50 – 54 % P_2O_5 в неочищенной кислоте достичь степени дефторирования 65 – 70 %, а на втором этапе до СФК (63 – 66 % P_2O_5) довести этот показатель до 85 – 90 %.

При концентрировании предварительно очищенной трибутилфосфатом ЭФК можно довести степень дефторирования на первом этапе до 92 %, а на втором достичь 98 %. Последующая сорбционная очистка на активных углях позволяет получать пищевую ЭФК со степенью дефторирования 99,5 % и остаточным содержанием фтора ~ 0,001 % [53, 59].

При упарке ЭФК фтор выделяется в газовую фазу в виде тетрафторида кремния и фторида водорода. При изучении кинетики данного процесса установлено, что скорость изменения концентрации фтора в фосфорной кислоте зависит от концентрации P_2O_5.

Вначале (до содержания P_2O_5 38 – 40 %) фтор в газовую фазу выделяется в незначительной степени и концентрация его в кислоте возрастает. При увеличении содержания P_2O_5 до 45 – 47 % концентрация фтора в кислоте быстро убывает, мольное соотношение F:Si в газовой фазе имеет минимальное значение, близкое к

4. По достижении концентрации P_2O_5 47 –51 % скорость выделения соединений фтора резко уменьшается, что связано в основном с нахождением части фтора в кислоте в виде фторфосфорных кислот и комплексов с алюминием. Содержание фтора в ЭФК не падает ниже 0,4–0,5 % (P_2O_5 – 54 %).

Разрушение металлфтор- и фторфосфатных соединений возможно под действием более высоких температур, например температуры упарки (100–120°С). Это достигается введением в кислоту кремнезема с развитой поверхностью, облегчающего улетучивание фтора в виде тетрафторида кремния [69, 192 – 193].

Из многочисленных вариантов отдувки фтористых соединений из ЭФК наиболее приемлемым представляется процесс отдувки фтора воздухом с использованием активных кремнийсодержащих соединений (силикагель, белакс, диатомит, кизельгур, кремнийсодержащие отходы и др.), а также серной кислоты [52, 69].

Лабораторные исследования подтвердили возможность обесфторивания дигидратной ЭФК из хибинского апатитового концентрата методом отдувки воздухом в барботажном или аэрлифтном дефтораторе до остаточного содержания фтора в кислоте менее 0,2 % F, чем было показано, что фтор может отдуваться как в виде SiF_4, так и в виде HF. Наиболее интенсивно процесс отдувки протекал в присутствии фтора в кислоте в виде кремнийфторид-иона. Дополнительное введение в ЭФК активной SiO_2 способствовало более быстрому и глубокому обесфториванию [194 – 196].

Установлено, что отдувку фтора целесообразно проводить при 70 – 80 °С с использованием апатитовой ЭФК концентрацией около 50 % P_2O_5 , в которую добавлен диатомит в количестве 0,4 – 1,2 % к массе исходной кислоты. Расход воздуха при этом составил 300 – 600 л/ч на 1 кг кислоты.

Достоинством этого метода является то, что он позволяет очистить фосфорную кислоту не только от соединений фтора, но и ряда других примесей, таких как алюминий, железо, кальций, которые при взаимодействии с фтором дают сложные комплексные соединения.

1.2.2. Очистка от тяжёлых металлов и мышьяка

Содержание мышьяка (As) и тяжёлых металлов, таких как кадмий (Cd), свинец (Pb) и др., регламентируется в реактивных фосфорных кислотах, пищевой ОФК, а также в технической фосфорной кислоте, идущей на производство кормовых фосфатов и СМС. Кроме того, весьма низкие значения указанных примесей представлены в нормативных документах на чистые фосфорные соли: пищевой и технический триполифосфат натрия; пищевой диаммонийфосфат [208 – 212]. Снижения содержания в ЭФК тяжёлых металлов и мышьяка можно добиться за счёт сорбционных методов, методов осаждения и экстракции [58, 144, 162, 166, 213 – 215].

Комбинирование осадительного, сорбционного и экстракционного методов позволяет получить ОФК пищевой кондиции. При этом удаление тяжёлых металлов и мышьяка из исходной кислоты осуществляется перед стадией экстракционной очистки обработкой эфиром диорганилдитиофосфорной кислоты и адсорбентом [59, 144, 216].

Авторами трёхстадийной очистки [124] экстракционной фосфорной кислоты (до 80 мас.% H_3PO_4), полученной из Кольского апатита на одном из польских заводов, был получен продукт с содержанием свинца и тория – менее 10^{-4} %; хрома, кобальта и никеля – менее 10^{-5} %; SO_4^{2-} – около 0,003 мас.%; железа и алюминия – на уровне 0,01–0,005 мас.% каждый; мышьяк и кадмий не были обнаружены. Очистка кислоты проходила в следующей последовательности: 1) осаждение SO_4^{2-} с использованием $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$; 2) десорбция фтора в виде летучих компонентов (SiF_4, HF); 3) жидкостная экстракция металлов с использованием 4-метил-2-пентанола [217 – 222].

Удаление кадмия (Cd), как и As, Pb из ЭФК также крайне необходимо, так как этот металл является нежелательным и токсичным элементом. Существуют различные методы очистки ЭФК от кадмия: осаждение, ионный обмен, экстракция растворителем, мембранный способ. Из представленных выше методов высокую эффективность при очистке ЭФК от Cd показала экстракция растворителем. В качестве экстрагентов использовались амины,

преимущественно «Аламин 336» (третичный амин). В комплексных испытаниях степень извлечения кадмия из ЭФК при оптимальных условиях (τ=5 мин, температура окружающей среды) была рассчитана как 74±2,54 %. Получено, что органическая фаза, содержащая 1 об.% аламина 336 + 1,5 об.% изододеканола в керосине Б-65, имеет высокую производительность при удалении кадмия из ЭФК. Средняя степень экстракции кадмия с 20-ю рециклами органической фазы в процессе экстракции была рассчитана как 68,57 %.

Новый метод очистки позволил снизить концентрацию неорганических примесей (в основном металлов), присутствующих в фосфорной кислоте, производимой в Тунисе. Этот метод базируется на способности активного угля (У), модифицированного додецилсульфонатом натрия (ДСН), к ионному обмену.

Предварительные результаты проведенных опытов оказались положительными: концентрация кадмия (Cd) в кислоте была снижена почти до нуля, ванадия (V) – на 86 %, цинка (Zn), бора (B) и хрома (Cr) – на 50 %. Также в процессе очистки фосфорной кислоты была испытана другая система: активный уголь – диэтилдитиокарбамат натрия (ДДКН). Были получены хорошие результаты по удалению никеля (Ni) и ванадия из фосфорной кислоты низкой концентрации. При очистке фосфорной кислоты высокой концентрации происходило удаление бора – система У-ДСН и удаление никеля – система У-ДДКН.

Для получения фосфорной кислоты высокой чистоты учеными Takigawa Yoshihiro и Sone Hironobu (Япония) предложен метод очистки ЭФК от мышьяка и сурьмы. Мышьяк и сурьма, находящиеся в фосфорной кислоте в качестве примесей, устраняются гидрированием на катализаторе с образованием их газообразных гидридов – арсина и сурьмянистого водорода.

Термическая фосфорная кислота очищается от тяжёлых металлов и мышьяка, как правило, *осадительными методами* [225 – 227] с применением сульфидов щелочных металлов или галогенидами и сульфидами водорода. Тонкую очистку ТФК до содержания As и тяжёлых металлов, соответствующую марке «осч», можно осуществить *методом перекристаллизации* [58, 223, 224].

1.2.3. Очистка от органических примесей

Комплексная очистка ЭФК с получением пищевых, технических и реактивных марок, используемых для получения СМС, включает также обесцвечивание (осветление). Ответственными за окрашивание ЭФК являются органические вещества, попадающие в кислоту с фосфатным сырьем, с флотореагентами при обогащении и флокулянтами, интенсифицирующими осветление [168, 197, 198]. В меньшей степени цветность кислоты связана с содержанием железа [164, 199].

При очистке фосфорной кислоты органическими растворителями примеси в исходной ЭФК вступают во взаимодействие с экстрагентами, снижая эффективность очистки [197, 198]. При очистке ЭФК, полученной из апатитового концентрата, трибутилфосфатом в кислоте обнаружены следующие органические примеси: олеиновая, абиетиновая, стеариновая кислоты, а также бутанол, три-н-бутилфосфат и полиакриламид. При этом в экстрагенте присутствуют также дибутилфосфорная кислота, нафтеновые кислоты, оксиэтилированные алкилфенолы и их фосфаты, амины [48, 57, 200, 201].

Такая очистка не обеспечивает той степени осветления, которая необходима для обеспечения нормируемой степени белизны чистых фосфорных солей, используемых в качестве пищевых ингредиентов и СМС. В этом случае очистке от органических примесей целесообразно подвергать предварительно очищенные кислоты таких марок, как «Т2», «Т3» и «Улучшенная» [48, 53, 59].

В качестве показателей качества обесцвечивания фосфорной кислоты используются оптическая плотность или коэффициент светопропускания. Так, для пищевой термической фосфорной кислоты марки А регламентируется коэффициент светопропускания не менее 95 % [16, 35, 36, 48].

Методы обесцвечивания ОФК классифицируются на *физические*, *химические* и *комбинированные*. В химических способах кислоту обрабатывают реагентами, являющимися окислителями, например, азотной кислотой или её

солями, перекисью водорода и др. [202 – 207]. В комплексе с обработкой раствором H_2O_2 используется пропускание через слой активированного угля при высоких температурах 90–130°С; [33 – 34]; обесцвечивание ЭФК до оптической плотности, соответствующей пищевым маркам, достигается комбинированием интенсивного тепломассообмена с очисткой на активных углях.

В работе [48] наилучшие результаты по очистке от органических примесей достигаются при использовании активных углей общей серии «Filtrasorb» фирмы «Chemviron Carbon» марок F300, F400 и 207С, 607С. Например, на угле марки «607 С» (pH–6,9, содержание Fe – 0,01%) при шестикратной циркуляции через колонку кислоты марки «Т3», имеющей исходную оптическую плотность $D_{исх}$=0,15–0,20, и соотношении уголь : кислота – 1 : 15 достигнута оптическая плотность $D_{дост}$=0,012–0,005, что соответствует коэффициенту светопропускания $К_{св.пр.}$=97–99 % и степени обесцвечивания n=93–95 %. Сорбция органических кислот и солей на активных углях протекает как по молекулярному, так и по электрохимическому ионообменному механизмам. Наряду с органическими примесями происходит также очистка адсорбентом кислоты от сульфатов и фтора, чего нельзя сказать о примесях железа.

Однако, очистка от соединений Fe(III), преобладающих в апатитовых ОФК марок «Т2», «Т3», «Улучшенная», может осуществляться при соблюдении следующих условий: 1) растворимые комплексы трехвалентного железа в ОФК должны быть восстановлены до Fe(II); 2) угольные адсорбенты должны быть предварительно окислены при высоких температурах такими окислителями как HCl, HNO_3, чистая H_3PO_4, H_2O_2. При этом катионы из раствора сорбируются по катионообменному механизму.

Глава 2

Физико-химические основы концентрирования и очистки экстракционной фосфорной кислоты

Экстракционная фосфорная кислота является сложной многокомпонентной системой, из которой на различных этапах переработки труднорастворимые соединения выделяются в осадок, а летучие компоненты раствора переходят в газовую фазу. Анализ технологии получения и очистки ЭФК показывает, что эти процессы взаимосвязаны и чаще всего протекают либо одновременно, либо последовательно. Как показывает анализ литературы, для их количественного описания необходимо учитывать весь комплекс взаимодействий, проявляющихся в растворах, обусловленных природой и строением индивидуальных компонентов, а также тех структурных изменений, которые происходят при изменении концентрации, температуры и давления.

Таким образом, для моделирования переработки растворов ЭФК необходима не только качественная база термодинамических данных компонентов, но и система модельных уравнений, одновременно описывающая всю совокупность протекающих процессов.

2.1. Термодинамические свойства ортофосфорной кислоты и ее растворов

Безводная ортофосфорная кислота представляет собой светлые прозрачные гигроскопические кристаллы, при комнатной температуре расплывающиеся на воздухе. Расплав фосфорной кислоты (температура плавления 315,6 К) легко переохлаждается. В переохлажденном состоянии (288 К) она представляет собой густую маслянистую жидкость, из которой при охлаждении можно выделить кристаллический продукт. Во многих случаях кристаллизация происходит только при внесении затравки. При небольшом охлаждении (до 13°С) она представляет собой густую маслянистую жидкость с плотностью 1,88 г/см^3. Жидкая фосфорная кислота имеет плотность 1,874 г/см^3 при 25°С, она кипит при 261°С. Вязкость ее резко уменьшается с повышением температуры - от 263 спз при 20°С до 4,7 спз при 180°С.

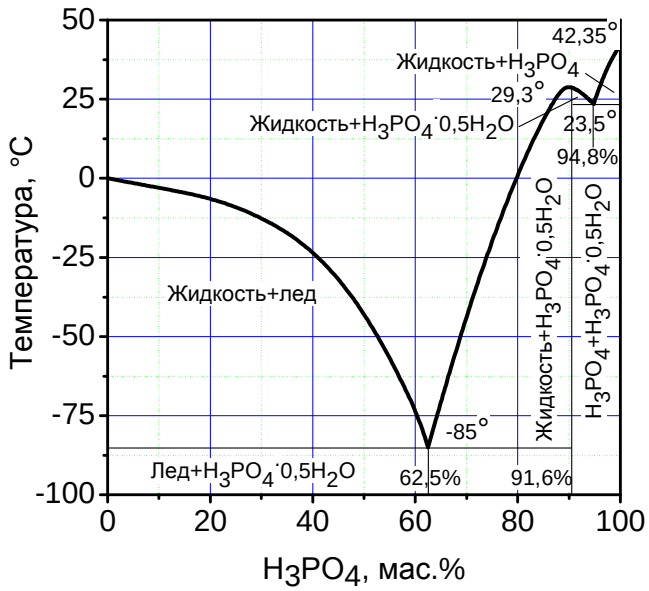


Рис. 2.1. Фазовая диаграмма системы H_3PO_4-H_2O

В присутствии небольших количеств воды температура плавления кислоты понижается и кристаллизация ее замедляется. Она ускоряется при образовании полугидрата $H_3PO_4 \cdot ½H_2O$, плавящегося при $T_{пл}$ =302,4 К, теплота плавления 107,3 кДж/кг [1].

Фосфорная кислота образует водные растворы любых концентраций. При 0,5°С в воде растворяется 78,7% H_3PO_4, а при 29,3°С конгруэнтно плавится гидрат $H_3PO_4 \cdot ½H_2O$, содержащий 91,6% H_3PO_4 (рис. 2.1). На фазовой диаграмме видны также условия образования эвтектики из H_3PO_4 и $H_3PO_4 \cdot ½H_2O$, а также криогидрата.

По результатам рентгеноструктурного исследования кристаллической ортофосфорной кислоты [2] установлено, что геометрически молекула представляет собой «искривленный» тетраэдр. Эта деформация обусловлена тем, что в молекуле кислоты одна из P-O связей близка по характеру к прочной двойной связи. Таким образом, структурная формула молекулы фосфорной кислоты может быть приблизительно записана в виде O=P–$(OH)_3$. Сингония моноклинная. Класс симметрии 2/m. Группа симметрии $P2_1/c(C_{2h}^5)$ [2]. Три атома кислорода PO_4–группы связаны с атомами водорода, которые, в свою очередь, могут

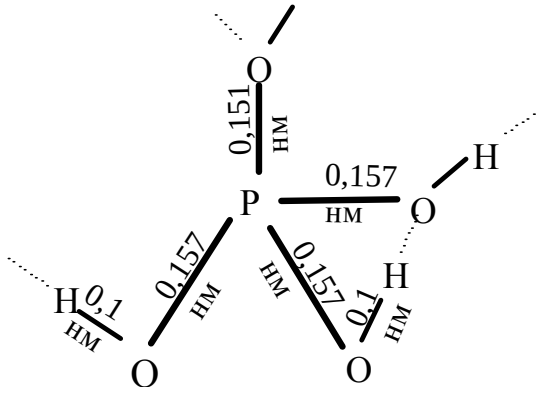


Рис. 2.2. Структура молекулы ортофосфорной кислоты в кристаллической фазе

образовывать внутри– и межмолекулярные водородные связи (рис. 2.2). Длина водородной связи составляет около 0,250 нм.

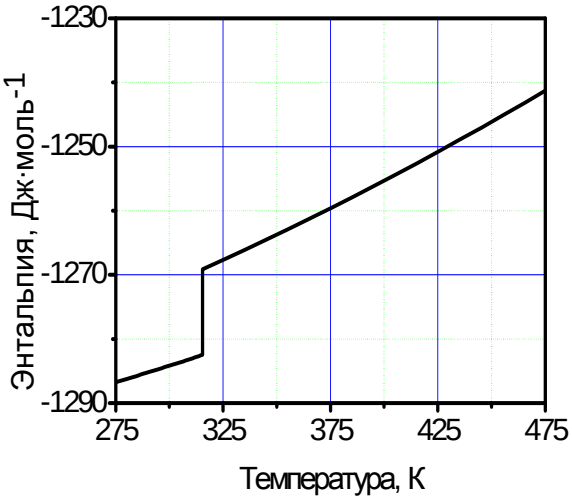


Рис. 2.3. Зависимость энтальпии $H°_f$ фосфорной кислоты H_3PO_4 от температуры

Расстояние P–O до атома кислорода близко ~0,151 нм связи P–O с атомами кислорода гидроксильных групп, лежащих в интервале 0,155–0,158 нм. Установлено, что три валентных угла HO–P–OH одинаковы (105–106°C) и меньше равных между собой (112°C) валентных углов HO–P–O [4]. Эта структура определяет сиропообразное состояние концентрированных растворов H_3PO_4.

В растворах, содержащих менее 50% H_3PO_4, фосфат–анионы связываются с водой легче, чем друг с другом. Отличие в длине связей в молекулах фосфорной кислоты в газовой, кристаллической и конденсированных фазах, очевидно, вызвано действием внутрикристаллических сил.

Термодинамические параметры твердой и жидкой фосфорной кислоты представлены как функция температуры в виде полинома [3]

Таблица 2.1

Коэффициенты для расчета термодинамических свойств

Коэффициенты	Твердая фаза	Жидкая фаза
A	15.48331	55.20955
B	303.7442	301.3204
C	–0.968190	–0.095194
D	0.386907	0.042310
E	0.007645	0.000512
F	–1302.458	–1301.517
G	38.80221	127.7551
H	–1284.375	–1271.664
Температура (K)	298. – 315.5	315.5 – 1000

Теплоемкость, Дж/(моль·К) $C_p° = A + B·t + C·t^2 + D·t^3 + E/t^2$

Энтальпия, кДж/(моль) $H° – H°_{298.15} = A·t + B·t^2/2 + C·t^3/3 + D·t^4/4 – E/t + F – H$

Энтропия, Дж/(моль·К) $S° = A·\ln(t) + B·t + C·t^2/2 + D·t^3/3 – E/(2·t^2) + G$,

где t – температура, $К·10^3$.

Результаты расчета термодинамических параметров твердой и жидкой фосфорной кислоты представлены на графиках (рис. 2.3–2.5).

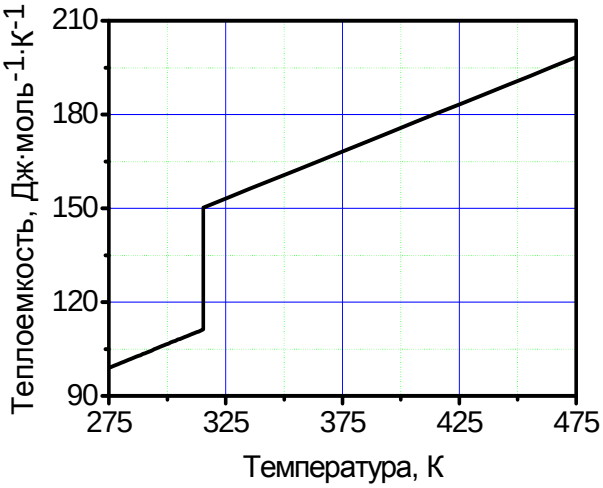


Рис. 2.4. Зависимость теплоемкости Ср° фосфорной кислоты H_3PO_4 от температуры

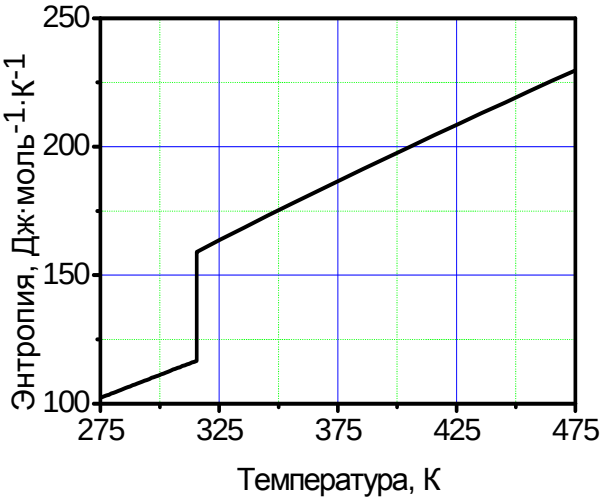


Рис. 2.5. Зависимость энтропии S° фосфорной кислоты H_3PO_4 от температуры

Конденсированные фосфорные кислоты. Водные растворы фосфорных кислот с концентрацией более 72,4% P_2O_5 (т. е. большей, чем в ортофосфорной кислоте) содержат полианионные агрегаты. Поэтому они называются конденсированными фосфорными кислотами, а их соли—полимерными или конденсированными фосфатами, а также (по способу получения) дегидратированными фосфатами.

В настоящее время наряду с ортофосфорной кислотой выпускают также суперфосфорную или полифосфорную кислоту, представляющую собой смесь орто-, пиро-, триполи-, тетраполи- и других вплоть до октаполи- и нонаполифосфорных кислот [4, 5]. Суперфосфорная кислота (~76% P_2O_5; ~105% H_3PO_4), содержит 49% P_2O_5 в виде ортофосфорной, 42% — в. виде пирофосфорной, 8% — в виде триполифосфорной и 1% — в виде

тетраполифосфорной кислот [8].

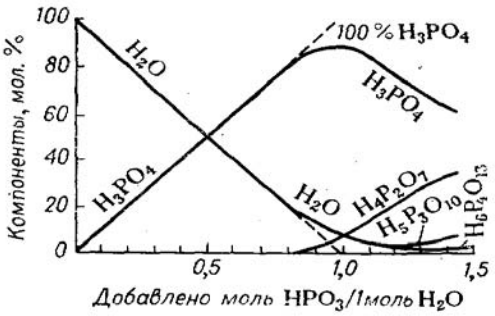


Рис. 2.6. Равновесный состав кислот в системе H_3PO_4 — H_2O

На рис. 2.6 приведено [4] содержание различных кислот в системе H_2O—H_3PO_4 разных концентраций. В растворах с концентрацией <95% H_3PO_4 (HPO_3/H_2O < 0,8) пирофосфорная кислота практически отсутствует. При содержании в растворе более 74% P_2O_5 (102% H_3PO_4 и HPO_3/H_2O ~ 1,2) появляются возрастающие количества $H_5P_8O_{10}$, а при содержании более 75,5% P_2O_5 (~ 105% H_3PO_4 и HPO_3/H_2O > 1,3)— тетраполифосфорная кислота $H_6P_4O_{13}$.

Показано [2], что распределение атомов фосфора между разными полифосфорными кислотами можно рассчитать статистическими методами в предположении, что единственным структурным элементом является ортофосфорная кислота.

При существующих равновесных соотношениях между разными кислотами в системе H_2O—P_2O_5 невозможно получить дегидратацией ортофосфорной кислоты одну какую–либо полифосфорную кислоту. Поэтому в чистом виде полифосфорные кислоты получают действием на соответствующие соли кислотой и осторожным упариванием полученных растворов.

В свободном виде многие полифосфорные кислоты, как высоко-полимеризованные продукты, кристаллизуются с трудом и выделяются в стекловидном состоянии. Кристаллизация этих кислот происходит тем труднее, чем сложнее их состав. При определенных условиях пирофосфорная кислота может быть получена в двух кристаллических модификациях, плавящихся при 54 и при 71,5°С. В смеси H_3PO_4 с $H_4P_2O_7$ существует простая эвтектика при 16°С и содержании 62% $H_4P_2O_7$ (76% P_2O_5). В то же время метафосфорную кислоту можно получить лишь в стекловидном состоянии. Это объясняется образованием при полимеризации продуктов различного молекулярного веса и строения [1, 6].

Образование аморфных стеклообразных соединений является характерным свойством системы H_2O–P_2O_5 в широком диапазоне составов — от чистой воды до стекловидной пятиокиси фосфора.

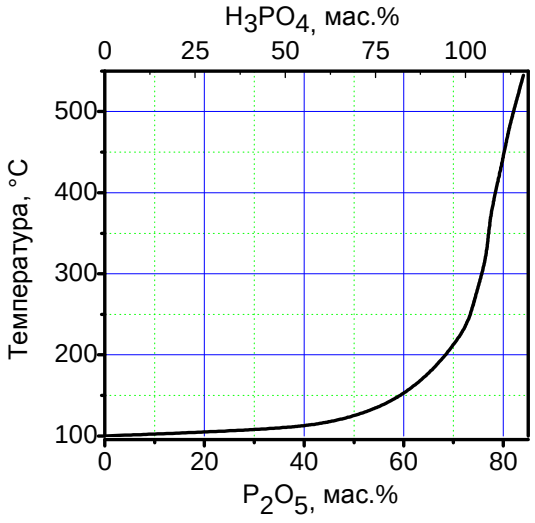


Рис. 2.7. Зависимость температуры кипения от состава для системы P_2O_5 — H_2O при 1 атм

Конденсированные фосфорные кислоты представляют собой различные по своей структуре вещества [7], от сиропообразных жидкостей до стекол с вязкостью при 25°С от 10^8—10^9 пз и выше. Некоторые из них способны растекаться при комнатной температуре, другие обладают достаточно заметной хрупкостью и разбиваются от удара, а третьи, состав которых близок к отношению H_2O:P_2O_5 = ~ 0,7, растрескиваются при соприкосновении с водой.

В чистом виде конденсированные фосфорные кислоты бесцветны. Технические продукты, содержащие до 91 % P_2O_5, получают из растворов ортофосфорной кислоты упариванием или добавлением к ней фосфорного ангидрида. В зависимости от примесей, содержащихся в исходной кислоте и частично переходящих в жидкость вследствие коррозии аппаратуры, кислоты бывают окрашены от светло–коричневого до темно–бурого или красного цвета. Интенсивность окраски зависит также от метода производства, т. е. от продолжительности и температуры процесса.

Имеются данные о температурах кипения растворов конденсированных фосфорных кислот разных концентраций [8—12] при 1 атм. Для растворов ортофосфорной кислоты, т. е. до содержания 72,4% P_2O_5, данные разных авторов хорошо согласуются. Некоторые различия имеются только для 100% H_3PO_4 и растворов, содержащих > 72,4% P_2O_5. По мере увеличения содержания фосфорного ангидрида (>65% P_2O_5) резко повышается температура кипения растворов (рис. 2.7). На кривой зависимости температуры кипения от состава

раствора отмечается перегиб, соответствующий 100%–й ортофосфорной кислоте. За перегибом повышение температуры кипения несколько замедляется.

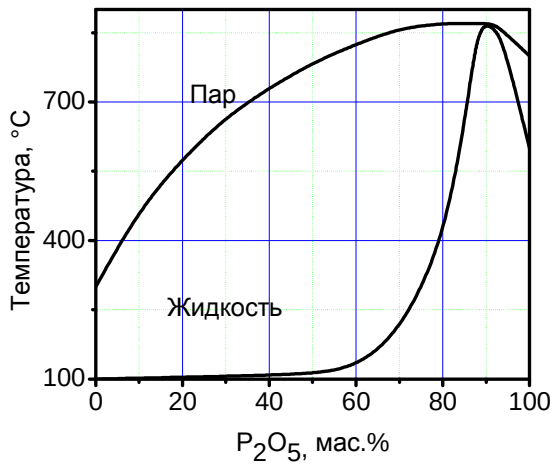


Рис. 2.8. Фазовое равновесие жидкость — пар в системе P_2O_5 — H_2O при 1 атм

До 300—350°С в газовой фазе над растворами фосфорной кислоты [8] находится в основном водяной пар (рис. 2.8). При 300°С паровая фаза содержит 0,47%, а при 385°С — 1,96% P_2O_5. Эти температуры соответствуют точкам кипения растворов, содержащих 74,5 и ~80% P_2O_5. Паровая фаза, образующаяся при кипении растворов с концентрацией более 80% P_2O_5 и температурах выше 400°С, содержит значительные количества фосфорного ангидрида. Азеотропный состав в системе H_2O–P_2O_5 при 760 мм рт. ст. отвечает содержанию 92,4% P_2O_5 и температуре 864°С а при 104 мм рт. ст.–91,1% P_2O_5 [12].

Таблица 2.2

Давление пара над конденсированными кислотами

Концентрация H_3PO_4,%	Температура, К	Давление пара Р, мм рт. ст.
99,99	373,15	12
	473,15	160
	523,15	750
	573,15	970
105,81	573,15	745
	673,15	1020
111,53	473,15	20
	523,15	75
	673,15	425
	703,15	748
	773,15	1175
114,7	573,15	29
	673,15	75
	773,15	435
	803,15	740

В табл. 2.2 приведены данные НИУИФ [13] о давлении пара над конденсированными кислотами при разных температурах.

Давление пара (Р, атм) растворов фосфорных кислот при концентрациях 70–77% P_2O_5 и 200–350°С могут быть вычислены по уравнению [14]

$$\lg\frac{P}{P_o} = -K \cdot B,$$

где P_o—давление водяного пара над чистой H_3PO_4 (72,4% P_2O_5) при данной температуре, атм; $K = \frac{500}{T} - 0{,}671$ (Т – абсолютная температура, К); В—разность между количеством воды в H_3PO_4 и кислоте данного состава.

В табл. 2.3 [14] приведены значения pH для фосфорной кислоты разных концентраций, измеренные при помощи лабораторного pH–метра со стеклянным и хлорсеребряным электродами в термостатированной ячейке.

Таблица 2.3

pH растворов фосфорной кислоты

Концентрация кислоты, % H_3PO_4/P_2O_5	Температура, °С			
	25	40	60	80
1,46/1,06	1,46	1,48	1,53	1,60
4,14/3,0	1,16	1,19	1,28	1,31
6,9/5,0	0,98	1,0	1,08	1,13
13,9/10,1	0,67	0,68	0,76	0,85
20,7/15,0	0,44	0,47	0,53	0,58
27,7/20,1	0,21	0,24	0,31	0,46
34,5/25,0	0,04	0,6	0,15	0,29
41,4/30,0	–0,25	–0,21	–0,11	0,04
48,3/35,0	–0,4	–0,36	–0,30	–0,1
55,2/40,0	–0,79	–0,77	–0,72	–0,46
69,1/50,1	–0,96	–0,91	–0,96	–0,58
75,9/55,0	–1,12	–1,09		

В водных растворах фосфорная кислота трехосновна и теоретически может диссоциировать по трем ступеням [1, 2, 16]:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_3O^- + H_2PO_4^- \rightleftharpoons 2\,H_3O^- + HPO_4^{2-} \rightleftharpoons 3\,H_3O^- + PO_4^{3-}$$

Она является сильной кислотой по первой константе диссоциации, средней силы—по второй и очень слабой—по третьей.

Константы диссоциации фосфорной кислоты в ее 0,1—0,01 н. растворах при 25°С равны [13]:

$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ $pK_1 = 2{,}148 \pm 0{,}001$

$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$ $pK_2 = 7{,}199 \pm 0{,}002$

$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$ $pK_3 = 12{,}35 \pm 0{,}02$

Несмотря на то, что фосфорная кислота – относительно слабый электролит, ее концентрированные водные растворы характеризуются [15, 16] высокой активностью водородных ионов, т. е. низкими значениями pH (табл. 2.3). Степень диссоциации H_3PO_4 проходит через минимум при концентрации ~9 % и затем возрастает за счет образования димера H_3PO_4, являющегося более сильным электролитом [16]. Например, рассчитанный по данным об электрической проводимости и активности водородных ионов ионно–молекулярный состав раствора фосфорной кислоты с содержанием H_3PO_4 42,36 % (или 30,7 % P_2O_5) при 25 °С включает (в молях на 1000 г воды): H^+ – 2,4293, $H_2PO_4^-$– 0,0785; $H_5P_2O_8^-$– 2,3508; H_3PO_4–1,1117; $H_6P_2O_8$–0,8041. При содержании в растворе более 6,5% P_2O_5 ортофосфорная кислота частично образует димер $H_6P_2O_8$, который обладает более кислыми свойствами, чем мономер H_2PO_4 [19]. Так, в 10 М растворе H_3PO_4 (~36% P_2O_5) содержится (в г-ион/л): 3,755 H^+, 0,0598 $H_2PO_4^-$, 3,6955 $H_5P_2O_8^-$ и (в моль/л) 0,6393 H_3PO_4 и 0,9549 $H_6P_2O_8$. Как видно, в результате диссоциации мономера ортофосфорной кислоты образуется лишь ~1,6% ионов водорода от общего их количества (судя по соотношению между содержанием $H_2PO_4^-$ и H^+). Как видно, за счет первой ступени диссоциации H_3PO_4 образовалось лишь около 3,2 % водородных ионов раствора, и их высокая активность в данном растворе (pH = – 0,32) обусловлена, главным образом, диссоциацией димера $H_6P_2O_8$.

Выше 300°С фосфорная кислота является слабым окислителем, а также чрезвычайно агрессивна по отношению к металлам и к керамическим материалам. Эта агрессивность при комнатной температуре заметно ослабевает при защите поверхности металлов от доступа воздуха. Графит стоек при температурах не выше 350°С, при которой кислота начинает восстанавливаться

до элементарного фосфора. В расплавленном состоянии она обладает заметной электропроводностью [17], вследствие протекания реакции диссоциации с образованием иона тетрагидроксифосфония, т.е. процесса автопротолиза, по уравнению (pK_a=0,8):

$$2\ H_3PO_4 \rightleftharpoons P^+(OH)_4 + H_2PO_4^-$$

В таблицах 2.4 и 2.5 приведены значения и уравнения для расчета констант диссоциации фосфорной кислоты в водном растворе в зависимости от температуры и ионной силы.

Таблица 2.4

Константы диссоциации фосфорной кислоты при 298 К

pK_1	pK_2	pK_3	Литература	Примечание
2,148	7,097	12,319	[2]	H_2O
1,748±0,016	6,157±0,008	–	[18]	1m NaCl, эдс
1,667±0,019	6,028±0,019	–	[18]	3m NaCl, эдс
1,784	6,334	11,047	[19]	1m NaCl, эдс
1,705	6,177	10,846	[19]	3m NaCl, эдс
–	–	11,962±0,008	[20]	0,03–0,1m NaCl
1,70±0,02	6,36±0,02	–	[21]	1m NaCl, pH – титр
2,148±0,001*	7,199±0,002*	12,35±0,02*	[22]	H_2O
2,16	7,21	12,35	[23]	H_2O

* Рекомендованны как наиболее надежные.

Таблица 2.5

Уравнения для концентрационных и температурных зависимостей констант диссоциации фосфорной кислоты

pK_1	pK_2	pK_3	Литература
pK_1= 799,31/T – 4,5535 – 0,013486T	pK_2=2073,0/T– 5,2884–0,020912T		[2]
pK^*= 3186,47/T– 71,5327+10,9861ln(T)	pK^*=3057,74/T– 55,4475 +9,0114ln(T)		[18]
pK^*=–3702,49/T + 84,5469–12,3689ln(T)	pK^*=2290,75/T – 36,065 + 6,03790ln(T)		[18]
pK^*_1=2,146–0,5136$\sqrt{I}$ + 0.1606I	pK^*_2=7,198–1,4040$\sqrt{I}$ + 0,6168 I–0,08114$I^{3/2}$	pK_3=12,35–2,0992 + 0,9318I – 0,1291$\cdot I^{3/2}$	[19]
		pK_3 = 2397,4/T + 4,2364 – 2,6061$\cdot 10^{2}$T + 8,3834$\cdot 10^{-5}$T^2	[20]

Знание pK при различных температурах позволяет рассчитать термодинамические характеристики диссоциации.

В таблице 2.6 приводятся значения теплот диссоциации фосфорной кислоты в водном растворе.

Таблица 2.6

Тепловые эффекты диссоциации фосфорной кислоты в водном растворе при 298 K

$\Delta_{дис}H_1$, кДж/моль	$\Delta_{дис}H_2$, кДж/моль	$\Delta_{дис}H_3$, кДж/моль	Литература
–7,87	3,35	14,64	[24]
–7,95	2,51	10,88	[25]
–6,02	4,81	14,9	[26]
–7,74	3,6	17,2	[27]
–7,65	4,11	27,8	[28]

Энтальпия диссоциации фосфорной кислоты по первой ступени — отрицательная величина, а по второй и третьей – положительная. Обычно нейтральные молекулы сольватированы слабее, чем ионы. Из таблицы 2.6 видно, что литературные данные по теплотам диссоциации фосфорной кислоты по 1 и 2 ступени удовлетворительно согласуются между собой, в то время как результаты измерения теплоты диссоциации иона HPO_4^{2-} довольно противоречивы. Такой разброс в данных, возможно, связан с тем, что реакции кислотно–основного взаимодействия в растворах фосфата могут осложняться образованием ассоциатов. Подобные эффекты особенно существенны в случае высокозарядных анионов, к которым можно отнести фосфат–ион. Также в литературе отсутствуют данные по температурной зависимости тепловых эффектов ионизации H_3PO_4.

Согласно [18], с ростом температуры происходит незначительное уменьшение константы диссоциации по первой ступени и увеличение по второй. Следует отметить, что в рассматриваемом интервале значений ионной силы (I), величины обеих констант несколько возрастают. Авторами [19]

наблюдалось некоторое уменьшение константы диссоциации по трем ступеням в том же интервале значений ионной силы. Однако величина ионной силы раствора незначительно влияет на константы диссоциации.

Из рассмотренных литературных данных видно, что исследованию диссоциации H_3PO_4 в водных растворах посвящено много работ, однако влияние ионной силы и температуры на эти величины изучено недостаточно.

Гораздо меньше работ посвящено определению ион–молекулярного состава водных растворов фосфорной кислоты, особенно при высоких концентрациях последней, т.к. для этого необходимо знать, как изменяются в зависимости от концентрации степень диссоциации кислоты и коэффициенты активности ее ионных и молекулярных форм, присутствующих в растворе.

Одной из важнейших задач теории растворов электролитов является установление количественных закономерностей между значениями величин термодинамических свойств (коэффициенты активности и осмотический, энтальпия и энтропия, удельный объем и теплоемкость, сжимаемость и тепловое расширение) концентрированных водных растворов и концентрацией электролита. Решение этой задачи значительно бы продвинуло вперед представления о природе растворов и позволило предвычислять свойства смешанных растворов, что имеет важное практическое значение для технологии переработки водных и неводных растворов минеральных веществ.

Основа любой количественной теории растворов электролитов – формула, выражающая функциональную зависимость свободной энтальпии (изобарный потенциал) раствора от концентрации электролита. Из этой основной формулы легко вывести производные формулы для различных других термодинамических свойств – коэффициентов активности электролита и давления пара растворителя, объемных и тепловых свойств раствора.

Свойства раствора всегда отличаются от свойств каждого из его компонентов. Это изменение обусловлено, с одной стороны, взаимодействием между компонентами и, с другой стороны, уменьшением концентрации молекул каждого из веществ при распределении в нем другого вещества.

Влияние этих факторов усиливается с ростом концентрации растворяемого вещества. В соответствии с этим растворы подразделяются на идеальные (свойства раствора определяются как сумма свойств чистых компонентов) и реальные [29].

Для расчета ионного состава при диссоциации фосфорной кислоты выразим константы диссоциации по ступеням.

Диссоциация фосфорной кислоты по первой ступени протекает по реакции

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^- \qquad K_1 = \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[H_2PO_4^-\right]}{\left[H_3PO_4\right]}$$

$$K_1(T) = 10^{\left(4{,}5535 - \frac{799{,}31}{T} - 1{,}3486\cdot 10^{-2}\cdot T\right)}$$

Диссоциация фосфорной кислоты по второй ступени

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_2 = \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[HPO_4^{2-}\right]}{\left[H_2PO_4^-\right]}$$

$$K_2(T) = 10^{\left(5{,}2884 - \frac{2073{,}0}{T} - 2{,}0912\cdot 10^{-2}\cdot T\right)}$$

Диссоциация фосфорной кислоты по третьей ступени протекает по реакции

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_3 = \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[PO_4^{3-}\right]}{\left[HPO_4^{2-}\right]}$$

$$K_3(T) = 10^{\left(4{,}2364 + \frac{2397{,}4}{T} - 2{,}6061\cdot 10^{-2}\cdot T + 8{,}3834\cdot 10^{-5}\cdot T^2\right)}$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$K_W(T) := \left(10^{\frac{-4780.13}{T} - 0.019559\cdot T + 7.8560}\right)$$

В концентрированных растворах ортофосфорная кислота образует димер $H_6P_2O_8$ по реакции $2H_3PO_4 = H_6P_2O_8$, характеризующейся константой равновесия

$$\left[H_6P_2O_8\right] = K_5\cdot\left[H_3PO_4\right]^2$$

Диссоциация димера протекает по реакции $H_6P_2O_8 = H_5P_2O_8^- + H^+$ и характеризуется константой диссоциации:

$$K_4 = \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[H_5P_2O_8^-\right]}{\left[H_6P_2O_8\right]}$$

Общая концентрация молекул и ионов фосфорной кислоты находится как сумма концентраций недиссоциированной H_3PO_4 и ионов $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $H_6P_2O_8$, $H_5P_2O_8^-$

$P_{общ} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + 2\cdot[H_6P_2O_8] + 2\cdot[H_5P_2O_8^-]$

На основании решения системы полученных уравнений с учетом принципа электронейтральности рассчитан ионный состав растворов в зависимости от концентрации и температуры. Полученные данные по распределению ионов при диссоциации фосфорной кислоты справедливы лишь для разбавленных растворов.

В работе [30] методом рентгеновского рассеяния были изучены водные растворы фосфорной кислоты с содержанием H_3PO_4 0,51 м.д. Результаты показали, что в растворах данной концентрации молекулы кислоты находятся в виде кольцевых димеров (рис. 2.9). Присутствие других ассоциатов не обнаружено.

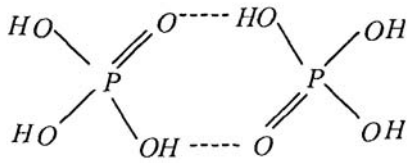


Рис. 2.9. Схема кольцевых димеров фосфорной кислоты

Строение, структура и свойства растворов электролитов в воде во многом зависят от взаимодействия ионов с молекулами растворителя, т. е. от сольватации. Структуру раствора описывают, используя различные представления. Одно из них базируется на модели строения сольватированного иона в растворе. Другое — на основе представлений о доминирующем значении структур компонентов раствора. Указанные подходы не являются взаимоисключающими, а дополняют друг друга.

Термодинамическая модель системы H_3PO_4–H_2O исследована многими авторами [7, 13]. Повышенный интерес связан с важностью промышленных приложений этой системы (производство фосфорной кислоты, удобрений и т.д.). Растворы ЭФК представлены множеством взаимодействующих молекул и

ионов согласно различным химическим реакциям. Термодинамическое моделирование такой электролитической системы основано на выборе химических реакций и доступных экспериментальных данных для испытания. Многие термодинамические модели принимают во внимание неидеальность водных электролитических растворов, что позволяет использовать их для описания концентрированных систем.

В общем случае сольватационные процессы делят на физические, присущие всем системам, и химические, обусловленные свойствами данной конкретной системы. Степень протекания физических сольватационных процессов зависит от свойств растворителя и таких свойств растворенных частиц, как их заряд, дипольный момент, масса, магнитный момент, а также от кинетических параметров.

Степень протекания химических сольватационных процессов зависит от электронной структуры молекул и частиц компонентов растворителя и растворенного вещества, способности частиц к комплексообразованию, диссоциации, ассоциации, образованию ионных пар и т. д.

Регулирование давления пара воды над водными растворами электролитов является важным физико–химическим методом улучшения технологических результатов. Процесс гидратации приводит к связыванию частиц воды в гидратные структуры, добавляя вещества, которые мало изменяя концентрацию растворенного вещества, видоизменяют строение таких структур. Изменение строения структур может сопровождаться либо увеличением, либо уменьшением давления водяного пара над раствором, что отражается на значении коэффициента активности воды. Например, добавление соединений кальция, фтора (HF или H_2SiF_6) к раствору фосфорной кислоты повышает активность воды, в присутствии соединений алюминия и серной кислоты давление пара уменьшается. Для типичных смесей закон Рауля представляет собой не более чем грубую аппроксимацию, поэтому коэффициент активности играет ключевую роль в расчетах равновесия пар – жидкость.

По данным о давлении паров [31], об осмотическом коэффициенте определена активность воды (α H_2O) рис. 2.10, а в [32] рассчитаны эти же величины и коэффициенты активности различных ион–молекулярных форм фосфорной кислоты H_3PO_4 (γ) в водных растворах с концентрациями до 24 моль/кг (x=0,302) (стандартное отклонение между экспериментальными и рассчитанными значениями составляло менее 0,01).

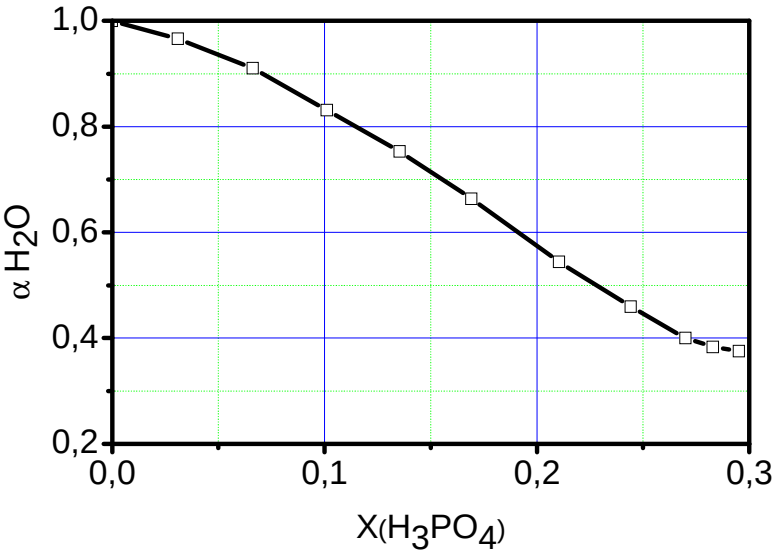


Рис. 2.10. Активность воды в растворах фосфорной кислоты [31]

Классическая термодинамика не дает нужной экспериментальной величины коэффициента активности, а только соотносит ее с другой экспериментальной величиной. Так, термодинамика связывает влияние давления на коэффициент активности с парциальным мольным объемом, а влияние температуры на коэффициент активности – с парциальной мольной энтальпией. Тем не менее, есть одно термодинамическое соотношение, дающее возможность коррелировать и обобщать ограниченные экспериментальные данные, – это уравнение Гиббса–Дюгема. По уравнению Гиббса–Дюгема, коэффициенты активности индивидуальных компонентов не являются независимыми один от другого и связаны между собой. Для бинарной смеси уравнение имеет вид

$$x_1 \cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right)_{T,P} = x_2 \cdot \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right)_{T,P}$$

Единой интегральной формы уравнения не существует. Для того чтобы получить конкретное соотношение между коэффициентом активности γ и мольной долей *x*, нужно разработать модель, которая была бы совместимой с уравнением Гиббса – Дюгема.

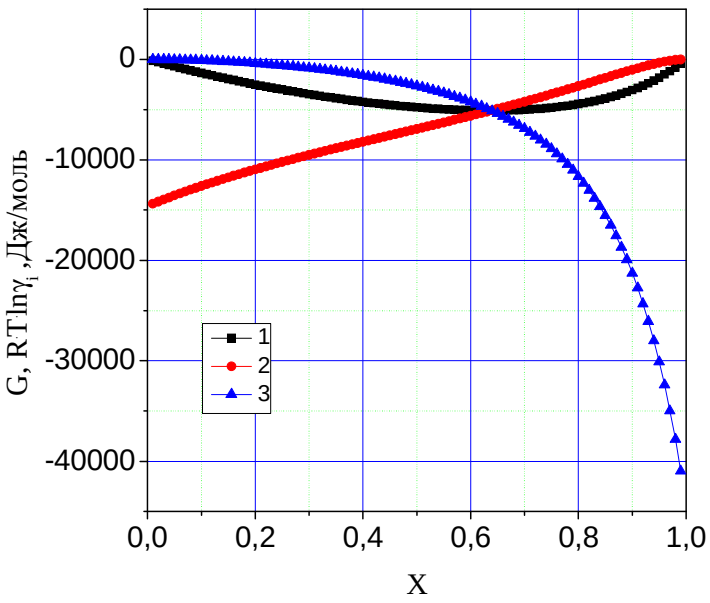


Рис. 2.11. Избыточные энергия Гиббса (1) и коэффициенты активности (2, 3) двухкомпонентной смеси

С практической точки зрения полезность уравнения Гиббса–Дюгема лучше всего может быть реализована посредством концепции избыточной энергии Гиббса, т.е. превышения наблюдаемого уровня энергии Гиббса для смеси по отношению к величине, характерной для идеального раствора при тех же значениях температуры, давления и состава. Свойства идеальной смеси находятся как аддитивные свойства чистых компонентов. Поскольку в реальном растворе протекают процессы диссоциации, ассоциации, сольватации и др., то свойства реального раствора будут отличаться от идеального на некоторую величину, называемую избыточностью. Идеальную смесь можно рассматривать как смесь, избыточные свойства которой равны нулю. Избыточные свойства реальных смесей могут иметь как положительную, так и отрицательную величину в зависимости от диапазона концентрации и химической природы смеси. Графически избыточные свойства можно изобразить следующим образом (рис. 2.11): пусть раствор состоит из двух компонентов A и B, в идеальном состоянии его свойства будут определяться прямой AB в зависимости от состава, в реальном состоянии раствор обладает избыточными свойствами (в примере положительными), определяемыми кривой AOB.

Полная избыточная энергия Гиббса G^E для бинарного раствора, содержащего n_1 молей компонента 1 и n_2 молей компонента 2, определяется соотношением

$$G^E = R \cdot T \cdot (n_1 \cdot \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2)$$

Уравнение определяет G^E как функцию двух величин: γ_1 и γ_2. Применяя уравнение Гиббса–Дюгема, можно связать индивидуальные коэффициенты активности γ_1 или γ_2 с величиной G^E:

$$RT \ \ln \ \gamma_1 = \left(\frac{\partial G^{\ E}}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2}$$

Уравнения позволяют интерполировать и экстраполировать по координате состава ограниченные данные. Для того, чтобы осуществить эти действия, необходимо, во–первых, выбрать определенную математическую модель для G^E, которая имела бы вид функции состава. Во–вторых, необходимо по ограниченным данным найти фиксированные значения констант такой модели. В–третьих, надо рассчитать коэффициенты активности для любого желаемого состава путем дифференцирования.

Предлагаются многочисленные модельные уравнения, связывающие G^E и состав раствора. Все эти выражения включают параметры; чем больше число констант, тем лучшим будет представление экспериментальных данных, однако в то же время потребуется большее количество надежных экспериментальных данных для определения констант.

Модель НРТЛ электролит была первоначально предложена Ченом и др. для водных систем электролита. Она была позже расширена на смешанные системы растворитель – электролит. Модель использует бесконечное разбавление водных растворов как чистое состояние для ионов. Она применяет уравнение Борна, чтобы объяснять преобразование чистого состояния ионов из бесконечного разбавления смешанного раствора растворителя в бесконечное разбавление водного раствора.

Уравнение НРТЛ (nonrandom two–liquid) для избыточной энергии Гиббса выводят, основываясь на теории, согласно которой жидкость в

двухкомпонентной смеси имеет ячеистую структуру, причем эти ячейки (кластеры) состоят из молекул типа 1 и 2, каждая из которых окружена такими же молекулами, которые в свою очередь имеют аналогичное окружение, и т. д. (рис. 2.9). Гиббсовы энергии взаимодействий между молекулами обозначают символом g_{ij}, где подстрочным индексом j указывают центральную молекулу; таким же образом обозначают и мольные доли в окружающих зонах x_{ij}. Вблизи молекулы типа 1 вероятность нахождения других молекул того же типа равна g_{11}, а вероятность нахождения молекул другого типа составляет g_{21}. Такие вероятности называются абсолютными и подчиняются распределению Больцмана

$$G_{ji} = \exp(-\alpha \cdot \tau_{ji})$$

Параметр τ_{ji} определяется разностью энергий взаимодействия какой–либо частицы j с частицей i и энергией взаимодействия между частицами i:

$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/ R \cdot T$$

Относительная вероятность определяется как вероятность обнаружения частицы вида j около i по сравнению с этим обнаружения k около i, она подчиняется распределению Больцмана

$$G_{ji,ki} = \exp(-\alpha \cdot \tau_{ji,ki})$$

Параметр $\tau_{ji,ki}$ определяется разностью энергий взаимодействия какой–либо частицы j с частицей i и энергией взаимодействия между частицей k и частицами i:

$$\tau_{ji,ki} = (g_{ji} - g_{ki})/ R \cdot T$$

В этих уравнениях α, является так называемым параметром нехаотичности.

Ренон и Праусниц установили приближенную зависимость параметра α от обратной величины координационного числа, т. е. числа молекул, соприкасающихся с центральной молекулой, однако диапазон экспериментально полученных численных величин свидетельствует о том, что данный параметр является чисто эмпирическим и что между его величиной и каким–либо механизмом не существует сколько–нибудь определенной зависимости. Предлагается пользоваться диапазоном величин от 0,2 до 0,47 в

зависимости от химической природы.

Для бинарной смеси параметры τ_{12} и τ_{21} вычисляются по коэффициентам активности бесконечного разбавления. При бесконечном разбавлении уравнения для коэффициентов активности можно привести к уравнению с одной переменной, которое легко разрешимо. Если τ_{21} из уравнения

$$\tau_{21} = \ln\gamma_1^{\infty} - \tau_{12}\cdot\exp(-\alpha_{12}\cdot\tau_{12})$$

подставить в

$$\tau_{12}=\ln\gamma_2^{\infty} - \tau_{21}\cdot\exp(-\alpha_{12}\cdot\tau_{21})$$

получим требуемое уравнение с одной переменной.

В растворе существуют следующие виды взаимодействий: катион – анион, катион – молекула, анион – молекула, молекула – молекула. Существуют три различных типа комбинации, которые соответствуют центральному катиону, аниону, молекуле (рис. 2.9). Ионы подобного заряда (катион – катион, анион – анион) не могут присутствовать в одной ячейке. Взаимодействие ион – молекула доминирует над взаимодействием молекула – молекула, так как оно соответствует силам притяжения, поэтому величины τ_{cm} и τ_{am} будут отрицательными. Причем значения τ_{am} меньшие, чем значения τ_{cm}, поскольку анионы сопоставимого размера менее гидратированы, чем катион в воде. Притяжение анион – катион более сильно, чем катион – молекула, анион – молекула [4, 11].

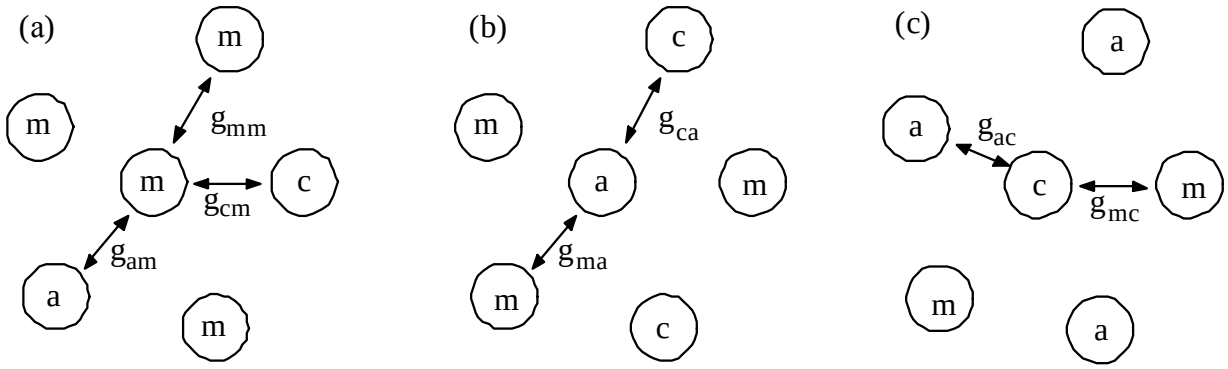


Рис. 2.12. Три типа ячеек. a – ячейка с растворяющей центральной частицей; b – ячейка с анионом центральной частицей; c – ячейка с катионом центральной частицей

Чен предложил выражение избыточной энергии Гиббса, которое содержит два вклада: один для взаимодействий ион-ион дальнего действия, которые существуют вне непосредственного соседства с центральной частицей, и другой, связанный с локальным взаимодействием, которые существуют в непосредственном соседстве с центральной частицей.

Несимметрическая модель Питцера-Дебая-Хюккеля и уравнение Борна используются, чтобы представить вклад дальнего ион-ион взаимодействия, и NRTL теория используется, чтобы представить локальные взаимодействия. Модель локального вклада взаимодействия развита как симметричная модель, базировавшаяся на состояниях чистого растворителя и чистого, полностью диссоциировавшего электролита. Модель нормализована к коэффициентам активности для бесконечного разбавления, чтобы получить несимметрическую модель. Уравнение NRTL для локальных взаимодействий, выражения Питцера-Дебая-Хюккеля, и уравнения Борна суммируются, чтобы дать уравнение для избыточной энергии Гиббса.

$$\frac{G_m^{*E}}{R\cdot T}=\frac{G_m^{*E,PDH}}{R\cdot T}+\frac{G_m^{*E,Born}}{R\cdot T}+\frac{G_m^{*E,lc}}{R\cdot T}$$

Это ведет к

$$ln\,\gamma_i^{*}=ln\,\gamma_i^{*PDH}+ln\,\gamma_i^{*Born}+ln\,\gamma_i^{*lc}$$

Вклад взаимодействия дальнего действия

Формула Питцера-Дебая-Хюккеля, нормализованная к мольным долям, чтобы представить вклад взаимодействия дальнего действия.

$$\frac{G_m^{*E,PDH}}{RT}=-\left(\sum_k x_k\right)\cdot\left(\frac{1000}{M_B}\right)^{1/2}\cdot\left(\frac{4\cdot A_\varphi\cdot I_x}{\rho}\right)\cdot ln\left(1+\rho\cdot I_x^{1/2}\right),$$

где x_k – мольная доля компонента k; M_B – молекулярный вес растворителя B; A_φ – параметр Дебая-Хюккеля:

$$A_\varphi=\frac{1}{3}\cdot\left(\frac{2\cdot\pi\cdot N_A\cdot d}{1000}\right)^{1/2}\cdot\left(\frac{Q_e^2}{\varepsilon_w\cdot k\cdot T}\right)^{3/2},$$

где N_A – число Авогадро; d – плотность растворителя; Q_e – заряд электрона; ε_w – диэлектрическая постоянная воды; T – температура; k – константа Больцмана; I_x – ионная сила:

$$I_x = \frac{1}{2}\sum_i x_i \cdot z_i^2 ,$$

x_i – мольная доля компонента i;

Z_i – заряд иона i.

Беря соответствующую производную, выражение для коэффициента активности может тогда быть получено.

$$ln\,\gamma_i^{*PDH} = -\left(\frac{1000}{M_B}\right)^{1/2} \cdot A_\varphi \cdot \left[\left(\frac{2 \cdot z_i^2}{\rho}\right) \cdot ln\left(1 + \rho \cdot I_x^{1/2}\right) + \frac{z_i^2 \cdot I_x^{1/2} - 2I_x^{3/2}}{1 + \rho \cdot I_x^{1/2}}\right]$$

$$\frac{G_m^{*E,Born}}{R \cdot T} = \frac{Q_e^2}{2 \cdot k \cdot T} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_w}\right) \cdot \left(\frac{\sum_i x_i \cdot z_i^2}{r_i}\right) \cdot 10^{-2} ,$$

где r_i – радиус Борна.

Выражение для коэффициента активности может:

$$ln\,\gamma_i^{*Born} = \frac{Q_e^2}{2 \cdot k \cdot T} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_w}\right) \cdot \left(\frac{z_i^2}{r_i}\right) \cdot 10^{-2}$$

Уравнение НРТЛ для избыточной энергии Гиббса для многокомпонентных смесей имеет следующий вид

$$\frac{G^{ex}}{R \cdot T} = \sum_i x_i \cdot \left[\sum_j \tau_{ji} \cdot G_{ji} \cdot x_j \Big/ \sum_k G_{ki} \cdot x_k\right].$$

Избыточную энтальпию раствора определяют как разность между теплосодержанием раствора и средневзвешенной суммой компонентов. $H^{ex} = H^{эксп} - \sum_i x_i \cdot H_i$

Таким образом, H^{ex} характеризует изменение энтальпии при взаимодействии компонентов раствора. Оба компонента этой системы H_3PO_4—H_2O смешиваются в любых отношениях, поэтому при расчете относительной парциальной мольной энтальпии компонентов во всей области концентраций от 0 до 100% H_3PO_4 целесообразно подходить с точки зрения симметричной системы стандартных состояний, т. е. принять в качестве стандартного состояния для H_2O чистую воду, а для H_3PO_4—чистую 100 %–ю фосфорную кислоту.

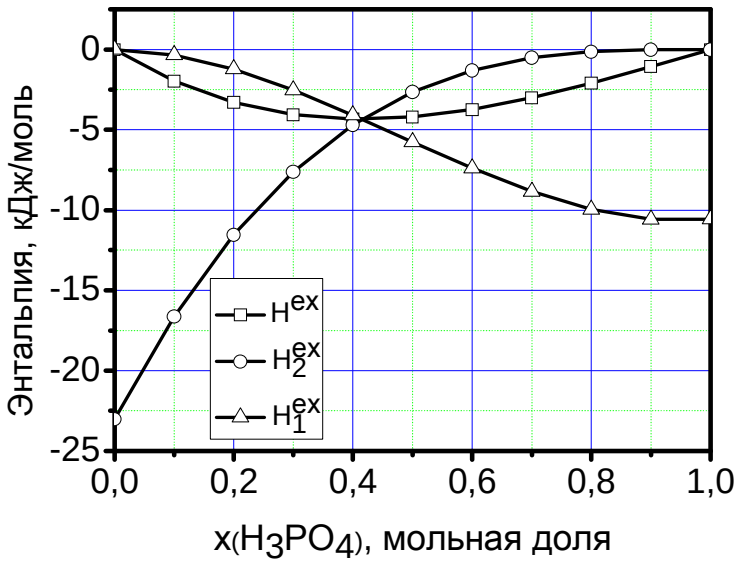


Рис. 2.13. Концентрационная зависимость избыточной энтальпии (1) водного раствора фосфорной кислоты и парциальных мольных энтальпий фосфорной кислоты (2) и воды (3)

Опираясь на данные справочника “Термические константы веществ”, были рассчитаны теплоты растворения H_3PO_4 в воде и найдены численные значения относительной парциальной мольной энтальнии компонентов (рис. 2.13).

Для построения концентрационной зависимости различных параметров использована мольно–долевая шкала. Сравнение значений степени диссоциации (α) фосфорной кислоты в водных растворах [31, 34–36] показывает, что результаты согласуются лишь в узком интервале общей концентрации H_3PO_4 ($C_{H_3PO_4}$<1 моль/л (x=0,018)). При более высоких концентрациях степень диссоциации, согласно [35], остается практически постоянной, тогда как согласно [32, 36] она возрастает. Необходимо отметить,

что хорошо согласуются между собой лишь результаты работ, полученные на основе предположения об отсутствии в системе анионных димеров $H_5P_2O_8^-$, в то время как данные, при расчете которых учитывалось присутствие этих частиц, заметно отличаются, особенно при C> 1 моль/л.

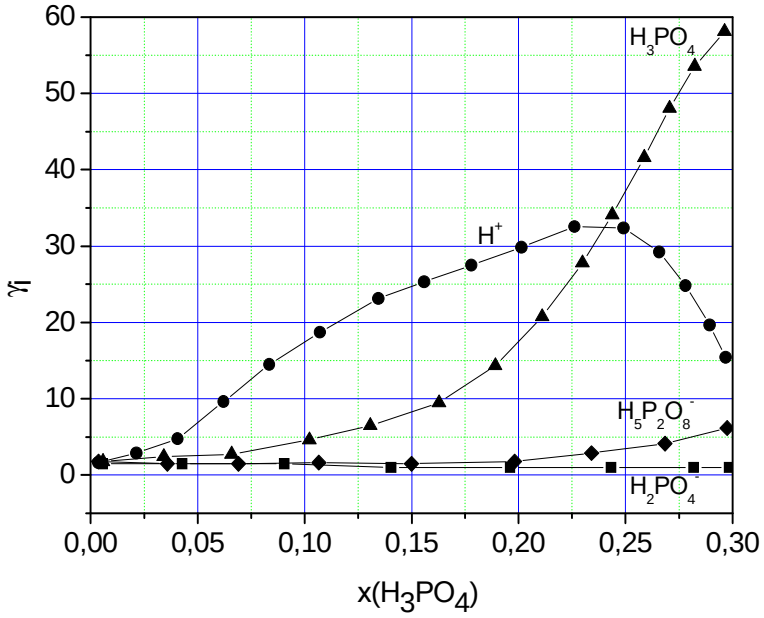


Рис. 2.14. Зависимость коэффициента активности различных ион – молекулярных форм фосфорной кислоты от общей концентрации H_3PO_4 [32]

На рис.2.14 показана концентрационная зависимость распределения основных частиц, присутствующих в водном растворе H_3PO_4, рассчитанная из коэффициентов активности этих частиц в интервале концентрации кислоты от 0 до 24 моль/кг (x=0,302) [32]. При расчетах учитывалась диссоциация кислоты по первой ступени и образование ионных димеров типа $H_5P_2O_8^-$.

В [34] на основании экспериментов по определению давления паров, электропроводности и pH водных растворов фосфорной кислоты рассчитан ион–молекулярный состав этих растворов в интервале концентраций H_3PO_4 от 0,1 до 10 моль/кг. Рассмотрены следующие равновесия:

$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$ (I)

$H_2PO_4^- + H_3PO_4 \rightleftharpoons H_5P_2O_8^-$ (II)

$H_6P_2O_8 \rightleftharpoons H_5P_2O_8^- + H^+$ (III)

Результаты расчетов базировались на предположениях о равенстве коэффициентов активности $H_5P_2O_8^-$ и $H_2PO_4^-$. В [35-36] система H_3PO_4–H_2O

была исследована методом КР–спектроскопии. На основе полученных данных были рассчитаны концентрационные зависимости степени диссоциации кислоты и ее ион–молекулярных форм. Анализ экспериментальных данных проводился только с учетом равновесий (I) и (III). Позднее эти же авторы в работе [37] из данных по осмотическим коэффициентам с использованием модели Питцера рассчитали концентрации частиц, присутствующих в водном растворе фосфорной кислоты. Рассчитанные концентрации практически совпали со значениями, полученными по данным КР–спектроскопии. На рис.2.15 показан состав раствора фосфорной кислоты, полученный в [34, 36, 37]. Как видно из рисунка, концентрация молекул H_3PO_4 проходит через максимум при 4 моль/л (x=0,082). Основное различие в результатах [34] и [36] касается аниона $H_2PO_4^-$, концентрация которого, согласно [34], очень низкая. Такое различие обусловлено тем, что был учтен вклад от образования молекулярных димеров фосфорной кислоты ($H_5P_2O_8^-$).

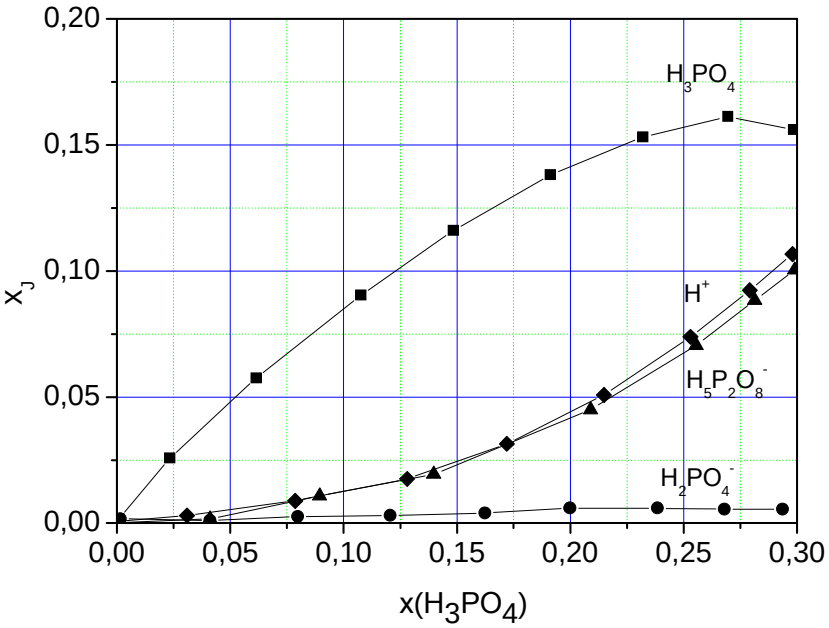


Рис. 2.15. Зависимость концентрации различных частиц от общей концентрации H_3PO_4

Как видно, данные по ион–молекулярному составу водных растворов фосфорной кислоты получены для растворов с концентрацией не более 0,3 м.д. кислоты. В более концентрированных растворах протекают процессы автопротолиза и поликонденсации кислоты, в результате которых образуются

ионы тетрагидрофосфония ($H_4PO_4^+$), полифосфорные кислоты и другие частицы, данных по концентрационной зависимости которых на настоящее время практически нет.

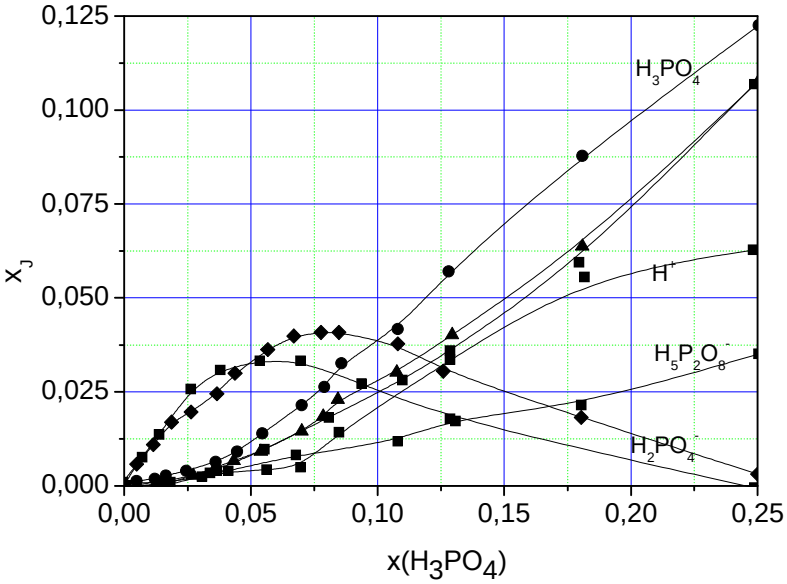


Рис. 2.16. Зависимость различных кислотных форм H_3PO_4 от общей концентрации кислоты

В [2] отмечается, что свежерасплавленная фосфорная кислота может содержать несколько процентов пирофосфорной кислоты $H_4P_2O_7$, образовавшейся в результате конденсации:

$$2\ H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2O + H_4P_2O_7$$

Для низких и средних концентраций фосфорной кислоты при нормальных температурах это равновесие сдвинуто преимущественно влево, а при высоких температурах оно сдвигается вправо.

В [4] рассчитан состав полифосфорных кислот. Полученные результаты показали, что фосфорная кислота с концентрацией даже около 95% (x=0,777) состоит на 99,5% из орто- и 0,5% пирокислоты. По мере повышения концентрации кислоты содержание пироформы увеличивается, в 100% фосфорной кислоте содержится уже более 10% пирофосфорной кислоты.

В табл. 2.7 приведены имеющиеся в литературе термодинамические свойства ионных и молекулярных форм, присутствующих в водном растворе фосфорной кислоты. Из проведенного анализа литературных данных видно, что для водных растворов фосфорной кислоты получены достаточно надежные

термодинамические параметры, такие как константы диссоциации кислоты и коэффициенты активности различных ее форм.

Таблица 2.7

Термодинамические свойства ионных и молекулярных форм фосфорной кислоты в водном растворе [39, 56–69]

Параметр	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
Эффективный электростатический радиус r_e, нм		0,218	0,293	0,374
Мольный объем V°, $см^3$/моль	48,1	35,5	20,5	–30,6
Стандартная энтропия S°, Дж/(моль·К)	158,99	89,12	–33,47	–221,8
Стандартная парциальная моляльная теплоемкость, $C°_p$, Дж/(моль·К)	98,74	–108,00	–243,9	–480,7
Изменение энергии Гиббса, $\Delta G°_f$, кДж/моль	–1142,65 –1134,00	–1130,27 –1130,391	–1089,14 –1089,28	–1018,80 –1018,81
Стандартная энтальпия $\Delta H°_f$, кДж/моль	–1288,34 –1281,768	–1296,29 –1289,885	–1292,1 –1286,161	–1277,38 –1271,517

Результаты же термохимических исследований этих растворов, проведенных различными исследователями, достаточно сильно отличаются. Как отмечалось выше, это, вероятно, обусловлено взаимодействием фосфорной кислоты с фоновыми электролитами, используемыми при проведении термохимических исследований.

2.2 Плотность и вязкость растворов фосфорной кислоты

Различные физико–химические свойства водных растворов фосфорной кислоты изучены достаточно хорошо в широком температурном и концентрационном интервале [2, 40, 55].

В табл. 2.8 представлены сведения о различных свойствах водных растворов фосфорной кислоты [55, 60].

Таблица 2.8

Свойства водных растворов фосфорной кислоты

Показатели	Содержание H_3PO_4 в растворе						
	20	30	40	50	60	70	80
Плотность ρ_{353}, г/см^3	1,0829	1,1472	1,2183	1,2669	1,3836	1,4792	1,5843
Давление паров воды $P_{H_2O\ 353}$, кПа	45,5	43,6	39,1	34,3	26,7	18.7	10,4
Кинематическая вязкость $\nu_{353}\ 10^6$, м^2/с	0,60	0,79	1.0	1,4	1.9	2,7	4,1
Удельная электрическая проводимость γ_{323}, см/м	14,81	22,25	28,9	31,57	30,07	25,54	19,82
Теплота образования $-\Delta H^{o}_{f\,298}$ кДж/моль	1292,8	1291,8	1290,4	1289	1287	1284,5	1281,2
Удельная теплоемкость C_{298}, кДж/(кг·К)	3,54	3,24	2,96	2.66	2,4	2,16	1,95
Температура кипения $T_{кип}$, К	374	375	377	381	389	400	418
Температура замерзания $T_{замерз}$, К	267	261	251	231	197	230	269
Теплота испарения воды $\lambda_{исп\ 298}$, кДж/кг		2454	2466	2492	2526	2591	2666
Теплота разбавления* $Q_{разб\ 291}$, кДж/кг H_3PO_4	207.2	199,7	183,3	1683	148,6	121	88,5

Для расчета плотности фосфорнокислотных растворов и давлений водяных паров над ними (при температурах ниже 250°С и содержаниях H_3PO_4 примерно до 100 % в газовой фазе находятся только пары воды) при различных температурах можно применить эмпирическое уравнение вида:

$$\rho_t(P_{H2O},t) = A + Bx + Cx^2 + Dx^3 + Ex^4$$

где x — массовое содержание H_3PO_4 в растворе, %,

Величины соответствующих коэффициентов приведены в табл. 2.9.

* Теплота разбавления от 100% до соответствующей концентрации.

Таблица 2.9

Значения коэффициентов в эмпирическом уравнений

t, °C	*A*	$B \cdot 10^2$	$C \cdot 10^4$	$D \cdot 10^2$	$E \cdot 10^2$
Расчет плотности ρ, г/см^3					
25	0,9971	0,5285	0,2276	0,1209	—
40	0,9923	0,5216	0,2214	0,1263	—
60	0,9833	0,5176	0,2109	0,1328	—
80	0,9720	0,5022	0,2387	0,1128	—
Расчет давления водяных паров P_{H_2O}, кПа					
25	3,167	-2,515	13,42	-33,57	0,192
40	7,31	-0,084	-6,81	-9,49	0,0832
60	19,91	-1,881	-6,11	-46,99	0,33
80	47,33	-6,15	-21,47	-73,82	0,489

Динамическая вязкость μ (Па·с) растворов фосфорной кислоты для интервала содержаний P_2O_5 25—60% определяется с помощью эмпирического уравнения [20, 70, 71]:

$$\mu = A + 10^{B+C\,x}.$$

Здесь *x* — содержание P_2O_5 в фосфорной кислоте, %; lgA = 0,479—0,107·t; B=-0,832-0,00384·t (при t=20—47°C); B=-1,015 (при t=47-63°C); B=-1,183+0,00266·t (при t=63—110°C); C=0,045 - 0,000185·t.

Среднюю (в интервале 20—100°C) удельную теплоемкость [кДж/(кг·К)] растворов с содержанием H_3PO_4 до 60% можно рассчитать по формуле:

$$c = 4{,}23 - 0{,}0297x.$$

Приведенные выше сведения относятся к растворам чистой фосфорной кислоты. В растворах, получаемых кислотным разложением природных фосфатов, содержатся различные примеси (ионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, SiF_6^{2-}, F^-, SO_4^{2-}), которые оказывают существенное влияние на физико-химические свойства экстракционной фосфорной кислоты.

Используя литературные данные по плотности и вязкости [1, 40], были рассчитаны парциальные избыточные свойства (рис. 2.13 и 2.14).

Значения плотности водных растворов фосфорной кислоты возрастают во всем концентрационном интервале и незначительно уменьшаются при увеличении температуры [1, 2]. Концентрационная зависимость избыточного мольного объема системы (V^E), рассчитанного по данным о плотности, представлена на рис. 2.17.

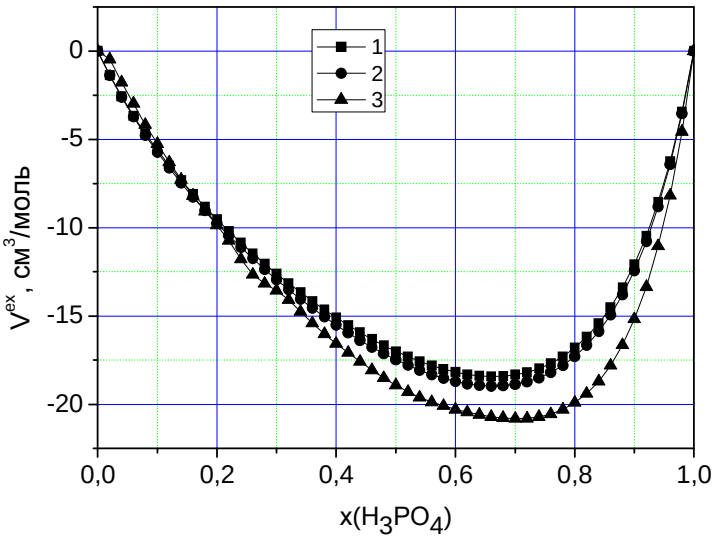


Рис. 2.17. Концентрационная зависимость избыточного мольного объема водного раствора фосфорной кислоты Температура: 1 – 289 К, 2 – 289 К, 3 – 289 К

Известно, что если абсолютная величина избыточного мольного объема составляет более 1% собственного объема смеси, то можно говорить о сильных взаимодействиях в системе. Для водных растворов фосфорной кислоты величина избыточного мольного объема при концентрации кислоты 0,3 м.д. составляет около 2,5%. Т.е. при таком содержании кислоты ее взаимодействие с растворителем (водой) будет наиболее сильным. Такую зависимость избыточного мольного объема от общей концентрации кислоты можно объяснить, зная ион–молекулярный состав системы [34] и [36]. В водных растворах фосфорной кислоты, как было показано ранее, при общей концентрации кислоты 0,25 м.д. содержание H_3PO_4 намного меньше, чем содержание анионов, образовавшихся в результате диссоциации. При дальнейшем увеличении концентрации фосфорной кислоты все больший вклад будут вносить процессы автопротолиза и конденсации, тем самым подавляя

процесс диссоциации, т.е. концентрация ионов будет уменьшаться. А так как ионы сольватированы намного сильнее, чем нейтральные молекулы, то наблюдается минимум на концентрационной зависимости избыточного мольного объема.

Избыточная молярная вязкость водных растворов фосфорной кислоты, рассчитанная из уравнения $\eta^{ex} = \eta^{эксп} - \sum_i x_i \cdot \eta_i$ по данным [1, 40, 54], представлена на рис. 2.18.

Как видно из рис. 2.18, для молярной вязкости водных растворов фосфорной кислоты характерно отрицательное отклонение идеального значения (рассчитанной по методу аддитивности). Такая зависимость характерна для систем, в которых происходит разрушение первоначальной структуры чистых компонентов смеси.

Проведенный анализ показал, что экстремумы на концентрационной зависимости избыточного мольного объема и избыточной молярной вязкости лежат в разных концентрационных областях. Можно предположить, что протекающие в системе взаимодействия по разному отражаются на функциях $V^E = f(x)$; $\eta_M^E = f(x)$.

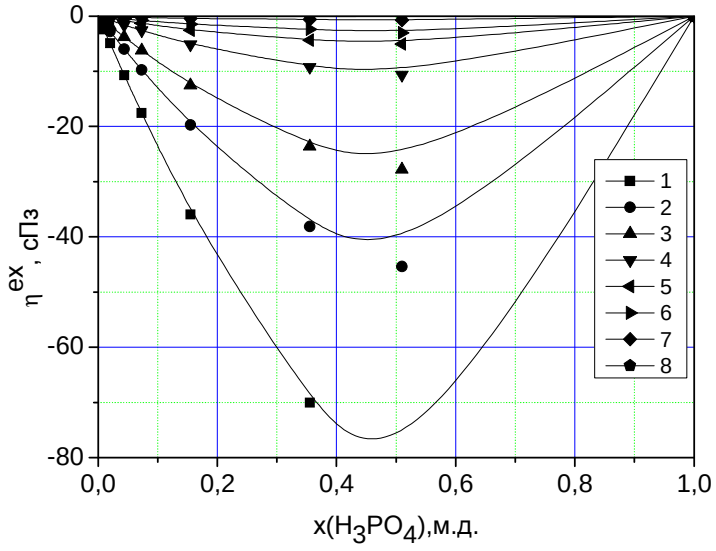


Рис. 2.18. Концентрационная зависимость избыточной вязкости водных растворов фосфорной кислоты

Таким образом, анализ литературных данных показал, что водные растворы фосфорной кислоты изучены достаточно широко. Для них имеются концентрационные и температурные зависимости различных физико–химических свойств. Все это позволит провести анализ изменения состояния фосфорной кислоты при очистке.

С увеличением концентрации растворов фосфорной кислоты резко изменяются их свойства – увеличивается их плотность и вязкость и уменьшается давление паров воды над ними. При температурах ниже 250°С и концентрациях кислоты до 72% P_2O_5 над растворами находятся пары воды.

В присутствии анионов плотность водных растворов фосфорной кислоты увеличивается. В присутствии HF плотность растворов фосфорной кислоты увеличивается незначительно. Наибольшее увеличение плотности кислоты (почти такое же, как при добавлении P_2O_5) наблюдается при введении в нее H_2SiF_6.

Плотность растворов фосфорной кислоты, содержащих некоторое количество серной кислоты, повышается по мере увеличения в них примесей $A1_2O_3$, Fe_2O_3, MgO, NaOH и KOH.

С увеличением в растворе фосфорной кислоты (45% P_2O_5) до 3,25%. Fe_2O_3 плотность раствора увеличивается при 20°С от 1,442 до 1,556 г/см^3, а при 70°С – от 1,410 до 1,524 г/см^3. Примерно также возрастает плотность раствора фосфорной кислоты в присутствии удвоенного (по сравнению с содержанием Fe_2O_3) количества SO_4^{2-}.

Плотность конденсированных фосфорных кислот зависит от концентрации в них фосфорного ангидрида и в диапазоне от 50 до 95% P_2O_5 может быть вычислена по формуле [9]

$$P = 0{,}0167 \cdot C_{P_2O_5} + 0{,}66$$

где $C_{P_2O_5}$ — содержание P_2O_5 в кислоте, %.

Зависимость плотности от температуры (t, °С) определяется уравнением

$$\rho = 0{,}0167 \cdot C_{P_2O_5} - 9 \cdot 10^{-4} \cdot (t\text{-}25) + 0{,}66$$

Технический продукт—суперфосфорная кислота, содержащая 70–80%

P_2O_6 (96–110% H_3PO_4), имеет плотность 1,92–2 г/см^3.

Вязкость растворов фосфорной кислоты в присутствии примесей также увеличивается в зависимости от природы добавляемых к кислоте анионов или катионов. Введение в кислоту фтор–ионов практически не оказывает влияния на ее вязкость. Больше всего увеличивает вязкость кислоты присутствие $H_2PO_4^-$ и несколько меньше — HSO_4^- и SiF_6^{2-}. Влияние на вязкость кислоты Fe^{3+}, $A1^{3+}$, Mg^{2+} и Na^+ практически одинаково. При содержании 3,25% Fe_2O_3 в фосфорной кислоте (45% P_2O_5) вязкость ее увеличивается в~2,5 раза, а в присутствии 7,39% H_2SO_4—в~1,5 раза [1].

Зависимость вязкости от температуры может быть сравнительно точно определена только для чистой ортофосфорной кислоты или для азеотропа с содержанием 92,4% P_2O_5. Вязкость кислот других концентраций в зависимости от температуры, можно оценить только приближенно. Очевидно, что вязкость технической полифосфорной или суперфосфорной кислоты определяется составом исходной кислоты, условиями получения и т. п.

Вязкость технической суперфосфорной кислоты, содержащей 70–80% P_2O_5 (96–110% H_3PO_4) при 60°С составляет [10] 400–1000 сПз (0,4—1,0 (н·сек)/м^2), по сравнению с вязкостью фосфорной кислоты с содержанием 55% P_2O_5, равной 17 спз (0,017 (н·сек)/м^2).

Таблица 2.11

Нормальная температура кипения системы H_2O–H_3PO_4

P_2O_5, мас.%	Эксперимент	Расчет	Ошибка, %
7,243	373,35	374,19	0,22
14,486	373,95	374,96	0,27
21,729	374,95	376,15	0,32
36,215	381,15	382,78	0,43
54,323	408,15	405,29	0,70
61,566	431,15	428,42	0,63

2.3. Расчет давления паров над экстракционной фосфорной кислотой

При исследовании метода отдувки при очистке фосфорной кислоты от ряда примесей (соединения Si, F и др.) необходимо рассмотреть равновесия в некоторых системах. О характере существующих равновесных процессов в растворах ЭФК можно судить по давлению паров компонентов, удаляющихся в газовую фазу. Повышение давления фторсодержащих компонентов над раствором ЭФК способствует повышению степени удаления фтористых соединений из ЭФК при проведении процессов дефторирования.

Давление паров в системе HF – H_2O

Для расчета давления паров над фтористоводородной кислотой можно воспользоваться распространенным уравнением Антуана [41]. Недостаток такого подхода состоит в том, что уравнения подобного типа действительны в узком интервале температур и концентраций.

$$\lg P = A - B/(T+C),$$

где A= 4,16129; B = 1142,985; C= – 17,993 постоянные Антуана для HF при температуре T = 198,4 – 292,8 К; A= 18.3036; B = 3816.44; C= – 46.13 постоянные Антуана для H_2O: при температуре T = 284 – 441 К

Кроме того, имеются справочные данные по давлению паров над растворами с различной концентрацией HF.

Предложены [42] эмпирические уравнения для определения парциального давления HF и H_2O (мм рт. ст.) при температурах 25, 40, 60 и 75°С для растворов с концентрацией HF(C) 2—30 %. Представленные ниже уравнения соответствуют экспериментальным данным со средней погрешностью 2 % для фторида водорода и 1 % для паров воды:

Для 25°С $\lg (P_{HF}+0{,}172)= -0{,}72956+0{,}031541\cdot C$;

$\lg(34{,}14-P_{H_2O})=1{,}00817+0{,}010473\cdot C$.

Для 40 °С $\lg (P_{HF}+0{,}455)= -0{,}31390+0{,}03489\cdot C$;

$\lg(70{,}95-P_{H_2O})=1{,}20161+0{,}013532\cdot C$.

Для 60°С $\lg (P_{HF}+1{,}465)=0{,}18759+0{,}033478\cdot C$;

$\lg(212{,}1-P_{H_2O})=1{,}7957+0{,}01029\cdot C$.

Для 75°С $\lg (P_{HF}+3{,}012)=0{,}50190+0{,}033194\cdot C$;

$\lg(368{,}3-P_{H_2O})=1{,}9076+0{,}013475\cdot C$

$\lg (368{,}3-P_{H_2O})=l{,}9076+0{,}013475\cdot C$.

Теплота испарения HF, вычисленная по этим данным, из растворов с концентрацией 2–30 % составляет 45,1–46,8 кДж/моль [42].

В более широком интервале концентраций HF (10–70%) для расчета парциальных давлений компонентов над растворами фтористоводородной кислоты при температурах 25–75 °С можно пользоваться уравнением Августа [43, 44]:

$$\lg P = B'-A'/T,$$

где Р–парциальное давление HF и H_2O, Па;

A' и B'–коэффициенты, значения которых приведены в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Значения коэффициентов A' и B'

Концентрация HF, %	Давление HF		Давление H_2O	
	A'	B'	A'	B'
10	2610	10,1679	2225	10,9189
20	2605	10,6209	2235	10,8669
30	2500	10,7569	2247	10,7859
50	2120	10,4489	2386	10,7379
70	1830	10,4389	–	–

При растворении фтористоводородной кислоты в воде сначала образуется

$$HF + H_2O \rightleftharpoons HF \cdot H_2O \rightleftharpoons H^+ + F^-$$

Для реакции

$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$$

при атмосферном давлении значение энтальпии составит 1554 кДж/моль, а соответствующая энергия Гиббса 1529 кДж/моль [41].

Константа ионизации, которой равна $K = 6{,}2\cdot10^{-4}$ и записывается следующим образом:

$$K_{HF} = \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[F^-\right]}{\left[HF\right]} \qquad (2.1)$$

из соотношения (2.1) выразим концентрацию ионов фтора:

$$\left[F^-\right]=\frac{K_{HF}\cdot\left[HF\right]}{\left[H^+\right]}. \qquad (2.2)$$

Фтористоводородная кислота присутствует в растворе в виде физически растворенной недиссоциированной фтористоводородной кислоты и ионов F^-. Таким образом, уравнение материального баланса фторсодержащих ионов и молекул в воде выглядит:

$$\left[F_{общ.}\right]=\left[F^-\right]+\left[HF\right]. \qquad (2.3)$$

Решая систему из (2.2) и (2.3) уравнений, определим концентрацию недиссоциированной кислоты [HF].

Так как закон Генри применим только к физически растворенной фтористоводородной кислоте, можно считать, что парциальное давление HF над раствором прямо пропорционально содержанию физически растворенной недиссоциированной фтористоводородной кислоты в растворе:

$P_{HF} = H\cdot C_{HF(раств)}$,

где H – постоянная Генри [45]. Соответствующее давление паров можно определить по уравнению Антуана [41].

С другой стороны, содержание физически растворенной фтористоводородной кислоты связано с содержанием недиссоциированной фтористоводородной кислоты уравнением закона действующих масс:

$$\frac{C_{HF(раств.)}\cdot C_{H_2O}}{C_{HF\cdot H_2O}}=K \qquad (2.4)$$

или

$$\frac{C_{HF}}{C_{F^-}\cdot C_{H^+}}=K,$$

где К – константа диссоциации HF.

Отсюда следует, что над разбавленными водными растворами парциальное давление HF прямо пропорционально содержанию в растворе не только физически растворенной фтористоводородной кислоты, но и недиссоциированной фтористоводородной кислоты, а также сумме их:

$P_{HF} = H\cdot K`\cdot C_{HF}(раств) = H\cdot K`/ (K` + 1) (C_{HF}(раств)+ C_{HF\cdot H2O})$

Для определения зависимости между парциальным давлением HF в газе и общим содержанием HF в растворе $C_{HF(общ.)}$ можно воспользоваться следующими уравнениями, вытекающими из теории электролитической диссоциации:

$$C_{HF(общ.)} = C_{HF\cdot H2O} + C_{F}\text{-}, \tag{2.5}$$

$$\frac{C_{HF\cdot H_2O}}{C_{HF}+C_{HF(раств.)}}=K_1,$$

$$\frac{C_{H^+}\cdot C_{F^-}}{C_{HF}}=K_2, \tag{2.6}$$

где С – концентрации в г-моль на 100 г-моль воды;

K_1 и K_2 – константы ионизации HF.

Если принимать в расчет не отдельно физически растворенную фтористоводородную кислоту, а только $C_{HF\cdot H2O}$, то, решая уравнения, получим:

$$P_{HF}=K_S\cdot C_{HF(общ.)}\cdot\frac{C_{H+}^{\ 2}}{C_{H+}^{\ 2}+K_1\cdot C_{H+}+K_1\cdot K_2} \tag{2.7}$$

Из уравнения (2.7) можно вычислить зависимость величины $C_{HF(общ.)}/ P_{HF,}$ характеризующей растворимость фтористоводородной кислоты при одинаковом парциальном давлении HF в газе, от концентрации водородных ионов. Поскольку pH = –lg $C(H^+)$, это значит, что в указанных пределах pH растворимость фтористоводородной кислоты обратно пропорциональна концентрации водородных ионов (при одинаковом значении P_{HF}).

Определив pH какого–либо раствора и общее содержание HF в нем можно вычислить равновесное парциальное давление HF этого раствора, т.е. найти до какой величины может быть снижена концентрация HF при использовании данного поглотителя.

Следует отметить, что уравнение (2.7) применимо только для растворов HF в воде и в разбавленных водных растворах кислот и солей. Для концентрированных растворов необходимо учесть активность ионов.

В водных растворах концентрация водородных ионов увеличивается при добавлении кислоты и уменьшается при добавлении основания. Таким образом,

общая растворимость фтористоводородной кислоты C_{HF}/P_{HF} уменьшается при добавлении кислоты и увеличивается при добавлении основания.

В том случае, если состав системы сложен и в системе имеются другие кислоты и соли необходимо рассматривать ионное равновесие в жидкой фазе с учетом констант ионизации, диссоциации, констант комплексообразования. В этом случае для рассчета используем данные о равновесии над чистой HF с учетом ионного равновесия в водных растворах

$$X \cdot \gamma \cdot P_{ч.ж.} = y \cdot P_{общ.},$$

где $P_{ч.ж.}$ – давление паров над чистой жидкостью, Па

$P_{общ.}$ – общее давление паров, Па

X – концентрация недиссоциированной (физически растворенной HF).

Таким образом, на основе расчета ионных равновесий в растворе определяем содержание недиссоциированной кислоты и с учетом полученной концентрации и коэффициентов уравнения Антуана определяем давление паров HF.

Давление паров над системой HF – H_3PO_4 – H_2O

В растворах сильных кислот HF – H_3PO_4 происходит полная ионизация кислоты и количество образовавшихся водород – ионов практически равно количеству растворенных молекул кислоты. Следовательно, концентрация водород – ионов в таких растворах равна концентрации кислоты.

Так как фосфорная кислота является сильнее (pK=1,96), чем фтористоводородная (pK = 3,14), то она диссоциирует по ступеням следующим образом [46]:

По первой ступени:

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+,$$

соответствующая константа которой запишется:

$$K_1 = \frac{\left[H_2PO_4^-\right] \cdot \left[H^+\right]}{\left[H_3PO_4\right]}, \qquad (2.8)$$

из (2.8) выразим концентрацию недиссоциированной фосфорной кислоты:

$$\left[H_3PO_4\right] = \frac{\left[H_2PO_4^-\right] \cdot \left[H^+\right]}{K_1}. \qquad (2.9)$$

Зависимость константы диссоциации по первой ступени от температуры:

$$lg\, K_{H_3PO_4} = 4{,}5535 - 799{,}31/T - 1{,}3486 \cdot 10^{-2} \cdot T$$

$K_{H_3PO_4}$=7,51·10^{-3} (при T = 25°C) [1] в водных растворах, в основном, содержатся ионы $H_2PO_4^-$.

По остальным двум ступеням фосфорная кислота диссоциирует не полностью.

По второй ступени:

$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+,$$

соответствующая константа которой запишется:

$$K_2 = \frac{\left[HPO_4^{2-}\right] \cdot \left[H^+\right]}{\left[H_2PO_4^-\right]}, \qquad (2.10)$$

из (2.10) выразим концентрацию кислоты после первой ступени:

$$\left[H_2PO_4^-\right] = \frac{\left[HPO_4^{2-}\right] \cdot \left[H^+\right]}{K_2}. \qquad (2.11)$$

Зависимость константы диссоциации по второй ступени от температуры:

$$lg\, K_{H_2PO_4^-} = 5{,}9884 - 2073/T - 2{,}0912 \cdot 10^{-2} \cdot T$$

$K_{H_2PO_4^-}$=6,2·10^{-8} (при T = 25°C)

По третьей ступени:

$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+,$$

соответствующая константа которой запишется:

$$K_3 = \frac{\left[PO_4^{3-}\right] \cdot \left[H^+\right]}{\left[HPO_4^{2-}\right]}, \qquad (2.12)$$

из (2.12) выразим концентрацию кислоты после второй ступени:

$$\left[HPO_4^{2-}\right] = \frac{\left[PO_4^{3-}\right] \cdot \left[H^+\right]}{K_3}, \qquad (2.13)$$

константа диссоциации по третьей ступени составит:

$$K_{HPO_4^{2-}} = 2{,}2 \cdot 10^{-13}.$$

При диссоциации фтористоводородной кислоты протекает реакция:

$$HF \rightleftharpoons F^- + H^+,$$

константа ионизации которой равна К = $6{,}2\cdot10^{-4}$ и записывается следующим образом:

$$K_{HF}=\frac{\left[H^+\right]\cdot\left[F^-\right]}{\left[HF\right]}$$

По [41] было рассчитано давление паров HF над системой HF – H_3PO_4

$$P_{HF}=K_S\cdot\left(C_{H+}-C_{OH-}-C_{A-}\right)\cdot\frac{C_{H+}^{\ 2}}{K_1\cdot C_{H+}+2\cdot K_1\cdot K_2}. \qquad (2.14)$$

Из уравнения (2.14) видно, что растворимость HF в растворе сильной кислоты подчиняется закону Генри для любых значений P_{HF}.

В системе H_3PO_4 – HF – H_2O уравнение материального баланса фосфорсодержащих ионов и молекул в воде запишется следующим образом:

$$\left[P_2O_{5общ.}\right]=\left[H_3PO_4\right]+\left[H_2PO_4^{\ -}\right]+\left[HPO_4^{\ 2-}\right]+\left[PO_4^{\ 3-}\right]. \qquad (2.15)$$

Произведем подстановку (2.9) в (2.15):

$$P_2O_{5общ.}=\frac{\left[H_2PO_4^-\right]\cdot\left[H^+\right]}{K_1}+\frac{\left[HPO_4^{2-}\right]\cdot\left[H^+\right]}{K_2}+\frac{\left[PO_4^{3-}\right]\cdot\left[H^+\right]}{K_3}+\left[PO_4^{3-}\right] \qquad (2.16)$$

теперь в (2.16) вместо $H_2PO_4^-$ подставим уравнение (2.11):

$$P_2O_{5общ.}=\frac{\frac{\left[HPO_4^{2-}\right]\cdot\left[H^+\right]}{K_2}\cdot\left[H^+\right]}{K_1}+\frac{\left[HPO_4^{2-}\right]\cdot\left[H^+\right]}{K_2}+\frac{\left[PO_4^{3-}\right]\cdot\left[H^+\right]}{K_3}+\left[PO_4^{3-}\right] \qquad (2.17)$$

а вместо HPO_4^{2-} в (2.17) подставим уравнение (2.13), при этом получим:

$$P_2O_{5общ.}=\frac{\frac{\frac{\left[PO_4^{3-}\right]\cdot\left[H^+\right]}{K_3}\cdot\left[H^+\right]}{K_2}\cdot\left[H^+\right]}{K_1}+\frac{\frac{\left[PO_4^{3-}\right]\cdot\left[H^+\right]}{K_3}\cdot\left[H^+\right]}{K_2}+\frac{\left[PO_4^{3-}\right]\cdot\left[H^+\right]}{K_3}+\left[PO_4^{3-}\right] \qquad (2.18)$$

преобразуем уравнение (2.18), получив при этом соотношение:

$$P_2O_{5общ.}=\frac{\left[PO_4^{3-}\right]\cdot\left[H^+\right]^3}{K_1\cdot K_2\cdot K_3}+\frac{\left[PO_4^{3-}\right]\cdot\left[H^+\right]^2}{K_2\cdot K_3}+\frac{\left[PO_4^{3-}\right]\cdot\left[H^+\right]}{K_3}+\left[PO_4^{3-}\right]. \qquad (2.19).$$

Из уравнения (2.12) выразим концентрацию кислоты после третьей ступени.

Решая систему полученных уравнений (2.4, 2.19), рассчитаем равновесный состав жидкой фазы, определим количество физически растворенной не связанной HF и SiF_4, находящихся в газовой фазе.

Давление паров над системой $HF–H_2SiF_6–H_2O$

Кремнефтористоводородная кислота – основной продукт, образующийся при улавливании фтористых газов водой. Для ее получения абсорбцию ведут в одну, две или три ступени. Кремнефтористоводородная кислота в свободном состоянии неустойчива и существует только в растворах. В зависимости от стадии производства фосфорных удобрений получают кислоту концентрацией до 20 % H_2SiF_6. Продукционная кислота, используемая в производстве фтористых солей и фторида водорода, имеет концентрацию 10—20 % H_2SiF_6.

При водной абсорбции фтористых газов кремнефтористоводородная кислота образуется в соответствии со следующими уравнениями реакций:

$$3SiF_4 + 3H_2O = 2H_2SiF_6 + H_2SiO_3,$$

$$SiF_4 + 2HF + aq = H_2SiF_6 + aq.$$

В первом случае образуется H_2SiF_6, насыщенная кремнегелем, во втором– твердая фаза практически отсутствует. В растворах, содержащих кремнекислоту, возможно образование пентафторкремниевой кислоты [47] $SiF_4 + HF = H^+ + SiF^-_5$, существование которой установлено при взаимодействии 10—20 % – й H_2SiF_6 в интервале температур 30—70°С с кремнекислотой. Фторное число (мольное отношение F:Si) в пентафторкремниевой кислоте равно 5.

Равновесие кремнефтористоводородной кислоты в растворах может быть описано следующим уравнением [48 – 50]:

$$5SiF_4 + 6H_2O \rightleftharpoons H_2[SiF_6]^{2-} + 2H[SiF_5 \cdot H_2O]^- + SiF_4 \cdot 2H_2O + SiO_2.$$

В водных растворах кремнефтористоводородной кислоты, насыщенных SiO_2, равновесие зависит, в основном, от концентрации кислоты.

Таким образом, в растворах кремнефтористоводородной кислоты может одновременно существовать гексафторкремниевая кислота (фторное число 6), пентафторкремниевая кислота и комплекс $SiF_4 \cdot (OH)_2$, которые находятся в равновесии между собой. Содержание и устойчивость иона SiF_6^{2-} уменьшается под действием водородных ионов, особенно с повышением температуры. С повышением концентрации кислоты увеличивается содержание части

комплексов с низким содержанием фтора $SiF_4(OH)_2$, доля SiF_6^{2-} уменьшается, в то же время доля $SiF_5(OH_2)_2$ проходит через максимум. Гидролиз гекса–фторсиликат–иона не завершается полным его разложением до кремниевой кислоты, а останавливается на стадии образования $SiF_4(OH_2)_2$. В растворах кремнефтористоводородной кислоты, насыщенных кремнекислотой (фторное число 5), также существуют гексафторсиликат–ионы.

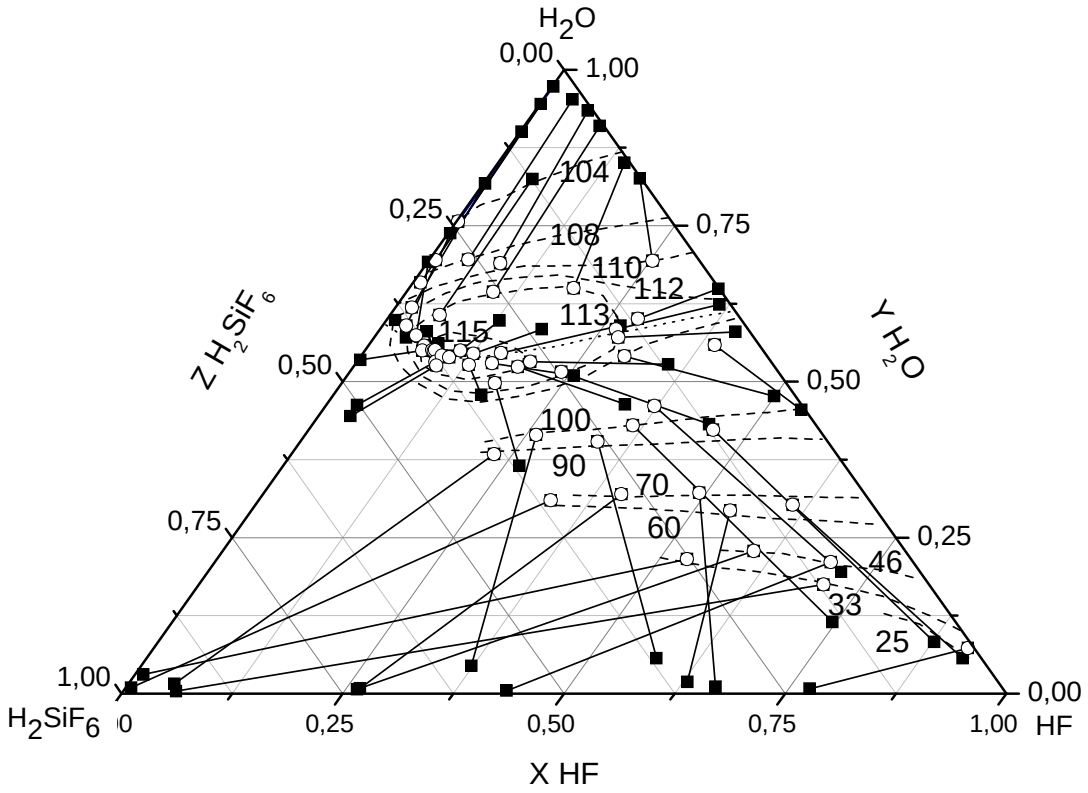


Рис. 2.19. Парожидкостное равновесие в системе HF – H_2SiF_6–H_2O: ○ – состав жидкости, масс%; ■ – состав пара, масс%; --- – температура кипения, ˚С

Кремнефтористоводородная кислота – одна из самых сильных кислот. Высокая концентрация ионов водорода в ее растворах обусловлена смещением вправо положения равновесия электролитической диссоциации HF в результате связывания ионов фтора в гексафторсиликат–или пентафторсиликат–ион:

$$2HF \rightleftharpoons 2H^+ + 2F^-.$$

$$2F^- + SiF_{4(раств.)} \rightleftharpoons SiF_6^{2-},$$

$$F^- + SiF_{4(раств.)} \rightleftharpoons SiF_5^-.$$

Кремнефтористоводородная кислота в парах диссоциирована на фторид водорода и тетрафторид кремния. По мере изменения концентрации фтора и кремния в растворе изменяются давление паров HF и SiF_4 и состав газовой фазы [51].

Для расчета движущих сил при дефторировании ЭФК или при улавливании фтористых газов водой необходимы данные по равновесному давлению паров HF и SiF_4 над системами H_2SiF_6–H_2O; HF–H_2SiF_6–H_2O; H_2SiF_6–SiO_2–H_2O; HF–H_2O, а при содержании в абсорбционных растворах фосфорной кислоты над системами H_2SiF_6–H_3PO_4–H_2O и H_2SiF_6–SiO_2–H_3PO_4–H_2O.

Температурная зависимость давления пара HF и SiF_4 над растворами кремнефтористоводородной кислоты описывается уравнением Августа [52]:

$$\lg P = B - A/T,$$

где P–давление пара соответствующего компонента, Па; T–температура, К;
A и B линейные функции концентрации $F_{(общ.)}$ в растворе.

Зависимости A и B от концентрации $F_{(общ.)}$ в растворе (C) в пределах 3,80–12,60 % при температурах 30–70°C показаны ниже [52].

Система H_2SiF_6–H_2O (F:SiO_2=6):

для HF A=3440,70+34,97696·C; B=10,3215—0,2041·C;

для SiF_4 A=3276,53+11,3102·C; B=9,1153+0,1440·C.

Система H_2SiF_6–SiO_2–HF (F:SiO_2=5):

для HF A=3999,13–88,5440·C; B=12,3659–0,26796·C;

для SiF4 A=4383,24–70,3337·C; B=12,6893–0.1523·C.

Система HF–H_2SiF_6–H_2O (F:SiO_2=7):

для HF A=3440,70–34,97690·C; B=11,1219–0,0479·C.

Система H_2SiF_6–H_3PO_4–H_2O (F: SiO_2=6; P_2O_5=1–3%):

для HF A=2926,15–61,5255·C; B=9,2546–0,1366·C;

для SiF_4 A=4173,31–70,1203·C; B=11,6711–0,1146·C.

Система H_2SiF_6–H_3PO_4–SiO_2–H_2O (F:SiO_2=5; P_2O_5=3%):

для HF A=4029,24–110,3275·C; B=12,4576–0,3357·C;

для SiF_4 A=3696,70+89,9584·C; B=10,3971+0,3929·C.

Результаты расчетов, получаемые по этим формулам, показывают, что по мере снижения фторного числа (мольного отношения F:Si) в растворе уменьшается отношение HF:SiF_4 в газовой фазе. При увеличении содержания P_2O_5 в растворе парциальное давление HF снижается и увеличивается давление SiF_4.

В области низких концентраций кремнефтористоводородной кислоты давление паров HF и SiF_4 в системе H_2SiF_6–H_2O при температурах 50–70°С может быть рассчитано по следующим зависимостям [53, 54]:

Растворы с мольным отношением F:SiO_2=6:

для HF при $F_{(общ.)}$=0,02–0,12 % A=3310,81+1364,21·C; B=9,2271 +6,5337·C;

для HF при $F_{(общ.)}$=0,13–2,08 % A=3639,78–202,358·C; B=10,6630–0,3042·C;

для SiF_4 при $F_{(общ.)}$=0,99–2,08 % A=3728,92–19,8349·C; B=9,7545+0,3294·C.

Растворы с мольным отношением F:SiO_2=5:

для HF при $F_{(общ.)}$=0,02–0,24 % A=3047,15+3196,1·C; B=8,3838+12,0305·C;

для HF при $F_{(общ.)}$=0,25–1,975% A=3941,0+13,2546·C; B=11,7164+0,1224·C.

Давление паров HF над системой H_2SiF_6–H_3PO_4–H_2O

В системе H_3PO_4 – HF – H_2SiF_6 – H_2O общее содержание фтора, находящееся в виде $F_{общ.}$, представляется суммой таких составляющих как: фтор–иона, фтористоводородной кислоты, кремнефтористоводородной кислоты и кремнефторида, находящегося в газовой фазе. Таким образом, уравнение материального баланса фторсодержащих ионов и молекул в воде составит:

$$\left[F_{общ.}\right] = \left[F^-\right] + \left[HF\right] + \left[H_2SiF_6\right] + \left[SiF_4\right] \qquad (2.20).$$

Выразим соответствующие составляющие и подставим их в уравнение (2.20). Для этого рассмотрим протекающие в системе реакции:

$$HF \rightleftharpoons F^- + H^+,$$

константа ионизации которой равна К = $6{,}2\cdot10^{-4}$ и записывается следующим образом:

$$К_{HF} = \frac{\left[H^+\right]\cdot\left[F^-\right]}{\left[HF\right]}$$

Из данного соотношения выразим концентрацию недиссоциированной кислоты:

$$[HF]=\frac{[H^+]\cdot[F^-]}{K_{HF}} \quad (2.21)$$

Также в системе идет реакция:

$$4HF + SiO_2 \rightleftharpoons SiF_4 + 2H_2O$$

Константа реакции записывается следующим образом:

$$K_р=\frac{[SiF_4]\cdot[H_2O]^2}{[HF]^4\cdot[SiO_2]},$$

из данного соотношения выразим концентрацию кремнефторида:

$$[SiF_4]=\frac{K_р\cdot[HF]^4\cdot[SiO_2]}{[H_2O]^2} \quad (2.22)$$

Также в системе протекает реакция:

$$H_2SiF_6 \rightleftharpoons SiF_4 + HF$$

Константа реакции записывается следующим образом:

$$K_{H_2SiF_6}=\frac{[SiF_4]\cdot[HF]^2}{[H_2SiF_6]}.$$

Из данного соотношения выразим концентрацию кремнефтористоводородной кислоты:

$$[H_2SiF_6]=\frac{[SiF_4]\cdot[HF]^2}{K_{H_2SiF_6}}, \quad (2.23)$$

подставим (2.23) в уравнение (2.20) получим:

$$[F_{общ.}]=[F^-]+[HF]+\frac{[SiF_4]\cdot[HF]^2}{K_{H_2SiF_6}}+[SiF_4]. \quad (2.24)$$

В уравнении (2.24) заменим концентрации SiF_4 по (2.22), получим:

$$[F_{общ.}]=[F^-]+[HF]+\frac{\frac{K_р\cdot[HF]^4\cdot[SiO_2]}{[H_2O]^2}\cdot[HF]^2}{K_{H_2SiF_6}}+\frac{K_р\cdot[HF]^4\cdot[SiO_2]}{[H_2O]^2}. \quad (2.25)$$

Подставим в выражение (2.25) значение концентрации HF по (2.21), получим:

$$\left[F_{общ.}\right]=\left[F^-\right]+\frac{\left[H^+\right]\cdot\left[F^-\right]}{K_{HF}}+\frac{\dfrac{K_p\cdot\dfrac{\left[H^+\right]\cdot\left[F^-\right]^4}{K_{HF}}\cdot\left[SiO_2\right]}{\left[H_2O\right]^2}\cdot\dfrac{\left[H^+\right]\cdot\left[F^-\right]^2}{K_{HF}}}{K_{H_2SiF_6}}+\frac{K_p\cdot\dfrac{\left[H^+\right]\cdot\left[F^-\right]^4}{K_{HF}}\cdot\left[SiO_2\right]}{\left[H_2O\right]^2} \qquad (2.26)$$

Преобразовав уравнение (2.26), получим:

$$\left[F_{общ.}\right]=\left[F^-\right]+\frac{\left[H^+\right]\cdot\left[F^-\right]}{K_{HF}}+\frac{K_p\cdot\left[H^+\right]^2\cdot\left[F^-\right]^6\cdot\left[SiO_2\right]}{\left[H_2O\right]^2\cdot K_{H_2SiF_6}}+\frac{K_p\cdot\left[H^+\right]\cdot\left[F^-\right]^4\cdot\left[SiO_2\right]}{K_{HF}\cdot\left[H_2O\right]^2}. \qquad (2.27)$$

Из уравнения (2.27) выразим концентрацию фтор–иона.

Решая систему полученных уравнений (2.4, 2.19, 2.27), рассчитаем равновесный состав жидкой фазы и определим количество физически растворенной не связанной HF и SiF_4.

Давление паров HF над системой $HF – H_3PO_4 – H_2SO_4 – H_2O$

В смесях кислот концентрация водород – ионов зависит от силы кислот. В системе $HF – H_3PO_4 – H_2SO_4$ сильной кислотой является серная. Ее показатель $pK_A = –3$, в отличие от фосфорной и фтористоводородной кислоты, у которых pK_A соответственно равны 1,96 и 3,14. В смесях сильных и слабых кислот процесс ионизации слабой кислоты подавлен сильной кислотой, вследствие появления при полной ее ионизации избытка водород – ионов. Поэтому при приближенном расчете pH в таких растворах пренебрегают присутствием слабых кислот и используют формулы, применяемые для сильных кислот [46].

В системе $HF – H_3PO_4 – H_2SO_4 – H_2O$ происходят следующие реакции диссоциации серной кислоты по первой стадии:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$$

И соответствующая константа диссоциации запишется:

$$K_{H_2SO_4}=\frac{\left[H^+\right]\cdot\left[HSO_4^-\right]}{\left[H_2SO_4\right]}$$

Из обзора [46] константа диссоциации серной кислоты по первой стадии составит 900.

По второй стадии:

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$$

И соответствующая константа диссоциации запишется:

$$K_{HSO_4^-} = \frac{\left[H^+\right] \cdot \left[SO_4^{2-}\right]}{\left[HSO_4^-\right]}$$

Из работы [46] константа диссоциации серной кислоты по второй стадии составляет $1{,}15 \cdot 10^{-2}$.

Влияние концентрации ионов кальция, магния и алюминия на давление паров HF над раствором ЭФК

При поглощении HF водными растворами солей слабых кислот давление HF над полученным раствором:

$$P_{HF} = K_S \cdot \left(C_{H+} + C_{осн.} - C_{OH-} - \frac{K_a \cdot C_{осн.}}{C_{H+} + K_a} \right) \cdot \frac{C_{H+}^{\ 2}}{K_1 \cdot C_{H+} + 2 \cdot K_1 \cdot K_2}$$

где K_a – константа диссоциации слабой кислоты.

При поглощении HF водными растворами солей слабых оснований или основных солей давление HF над полученным раствором:

$$P_{HF} = K_S \cdot \left(C_{H+} - C_{OH-} + \frac{K_b \cdot C_{осн.} \cdot C_{H+}}{C_{H+} + K_a} \right) \cdot \frac{C_{H+}^{\ 2}}{K_1 \cdot C_{H+} + 2 \cdot K_1 \cdot K_2},$$

где Kb – константа диссоциации основания.

Присутствие катионов Ca, Al, Mg изменит равновесие реакции

$$Ca^{2+} + 2HF = CaF_2 + 2H^+$$

$$Al^{3+} + 3HF = AlF_3 + 3H^+$$

$$Mg^{2+} + 2HF = MgF_2 + 2H^+$$

Для давления HF над растворами применимо уравнение

$$P_{HF} = \frac{M \cdot \left(2 \cdot C_{HF\,(общ.)} - C_{Ca^{2+}}\right)^2}{C_{Ca^{2+}} - C_{HF\,(общ.)}}$$

где P_{HF} - парциальное давление HF, мм.рт.ст;

M – коэффициент, зависящий от температуры и рода катиона;

$C_{HF(общ.)}$ - общее содержание HF в растворе, г-мол/100 г-мол H_2O;

C_{Ca}^{2+} - содержание Ca^{2+} в растворе, г-мол/100 г-мол H_2O.

2.4. Научные основы получения высококонцентрированных кислот с улучшенными и регулируемыми эксплуатационными характеристиками

Из всех термодинамических функций энтропия (и ее изменение $\Delta S_{полн}$) в наибольшей мере определяется строением раствора.

В основе получения квалифицированных фосфорных кислот из ЭФК лежат процессы концентрирования исходных растворов по основному компоненту (P_2O_5), сопровождаемые дегидратацией, дефторированием, поликонденсацией, десульфированием и т.д. Эти процессы протекают при разрушении структуры растворов, образованной растворителем (водой) с участием примесей и введенных при переработке фосфатного сырья в кислоту ингредиентов. При исследовании основных закономерностей образования и разрушения подобных структур базировались на молекулярно–кинетической теории гидратации исходя из представлений Самойлова О.Я. [72] и Крестова Г.А [73], хотя указанные аспекты более характерны для разбавленных растворов.

Исходя из представлений о термодинамике и структурных изменениях растворителя, связанных с гидратацией (сольватацией) ионов, было исследовано влияние ионов, присутствующих в реальных растворах ЭФК на её свойства. Вследствие особой чувствительности к изменениям структуры, важную роль играют энтропийные характеристики и, прежде всего, величина ΔS_{II} – изменение энтропии растворителя, характеризующая структурные изменения при гидратации (сольватации) различных ионов. Значения этой характеристики в Дж·моль$^{-1}$К$^{-1}$ при 298,15 К в совокупности с ионными радиусами в нм приведены практически для всех вышеперечисленных ионов, входящих в состав реальных растворов ЭФК [73].

Для многоатомных и комплексных ионов дана величина $\Delta S_{II}^{/}$, которая учитывает вращательную составляющую энтропии η, и связана с ΔS_{II} уравнением вида

$$\Delta S_{II}^{/} = \Delta S_{II} - \eta\, S_{вращ.} \qquad (2.28)$$

Несмотря на то, что значение $\Delta S_{II}^{/}$ на величину $\eta\ S_{вращ.}$ меньше значения ΔS_{II}, характеризует структурные изменения воды при гидратации многоатомных ионов, при помощи ее можно делать выводы о гидратирующей способности этих ионов.

В таблице 2.11 для многоатомных ионов даны значения термохимических радиусов.

Таблица 2.11

Значение ионных радиусов для одноатомных и многоатомных ионов, присутствующих в ЭФК, при температуре 20°С

Ион	$-\Delta S_{II}$ ($\Delta S_{II}^{/}$) Дж·моль$^{-1}$К$^{-1}$	r, нм
Al^{3+}	395,8	0,050
Fe^{3+}	385,8	0,064
Fe^{2+}	206,7	0,076
Mg^{2+}	192,9	0,065
Ca^{2+}	132,2	0,090
Pb^{2+}	72,0	0,132
F^{-}	70,3	0,136
K^{+}	34,3	0,133
Na^{+}	5,4	0,098
Cl^{-}	–6,3	0,181
NO_3^{-}	–9,2	0,185
HSO_4^{-}	–8,4	0,202
NH_4^{+}	–5,4	0,145
HF_2^{-}	41,0	0,155
SO_4^{2-}	126,4	0,220
CO_3^{2-}	186,6	0,131
SiF_6^{2-}	230,1	0,235
AsO_4^{3-}	317,6	0,246
PO_4^{3-}	359,4	0,232

Корреляции ионных и термохимических радиусов приведены в публикации [73]. Из анализа данных таблицы можно констатировать следующее:

– для набора ионов, представленных в ЭФК, наблюдается закономерность величины ΔS_{II}, свидетельствующая о наличии в системе как

положительно гидратируемых, так и отрицательно гидратируемых ионов;

– взаимодействие ионов Cl^-, NO_3^-, HSO_4^-, NH_4^+ с молекулами воды в растворе приводит к нарушению взаимной упорядоченности ее молекул и увеличению ее энтропии;

– взаимодействие остальных ионов с молекулами воды стабилизирует ее структуру и сопровождается уменьшением энтропии.

Общий знак изменения энтропии зависит от преобладающего влияния тех или других ионов. С увеличением расстояния от иона структурные изменения воды ослабевают.

Переходя к конкретным растворам фосфорной кислоты, для корреляции была выбрана вязкость, как наиболее чувствительный показатель степени прочности раствора (упорядоченности растворителя). Во–первых, вязкость интересна как важный эксплуатационный показатель, во–вторых, с вязкостью коррелируют и другие физико–химические свойства [74–77].

2.4.1. Влияние примесей на структуру раствора фосфорной кислоты и ее физико–химические свойства

Для нахождения корреляций и зависимостей по влиянию примесей на структуру и физико–химические характеристики фосфорной кислоты первоначально были включены все ионы (одноатомные и многоатомные), которые присутствуют в ЭФК, получаемой из различного фосфатного сырья, а также могущие присутствовать в ней на различных стадиях получения и переработки. Для этого в относительно чистую термическую фосфорную кислоту (41% H_3PO_4) поочередно вводили указанные в таблице 2.11 ионы. Содержание ионов в растворах ТФК поддерживалось постоянным и равнялось 1,00 моль/л [78].

Корреляция энтропийных характеристик, величины которых для удобства были переведены в энтропийные единицы [79], была найдена прежде всего с реологическими свойствами и, в частности, с вязкостью растворов.

На рис. 2.20 показана взаимосвязь величины ΔS_{II} ($\Delta S_{II}^{/}$) для

индивидуальных ионов с вязкостью растворов фосфорной кислоты, а на рис. 2.21 — суммарное действие одноатомных и многоатомных ионов с ионом PO_4^{3-}.

Полученные корреляции, как и следовало ожидать, свидетельствуют о сильном структуроупорядочивающем действии ионов Al^{3+} и Fe^{3+}. Несколько меньшим действием на вязкость обладают Fe^{2+} и Mg^{2+}. Практически не оказывают влияния на вязкость ионы F^-, K^+, Na^+. Среди многоатомных ионов отметим структурирующее действие, прежде всего, самого PO_4^{3-}, а также ионов SiF_6^{2-} и AsO_4^{3-}. Снижают вязкость, хотя и незначительно, отрицательно гидратированные ионы NO_3^-, NH_4^-, HSO_4^-, разрушающие гидратную структуру, которые рекомендовано вводить для регулирования не только реологических свойств, но и других характеристик, в концентрированные ЭФК [78, 80, 81].

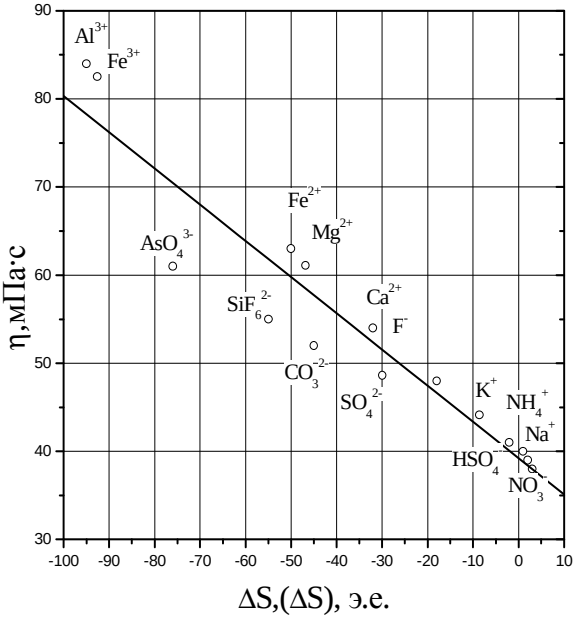


Рис. 2.20. Взаимосвязь изменения вязкости фосфорной кислоты от присутствия в ней различных ионов и энтропийной характеристики ΔS_{II} растворителя (воды) при 298,15 К

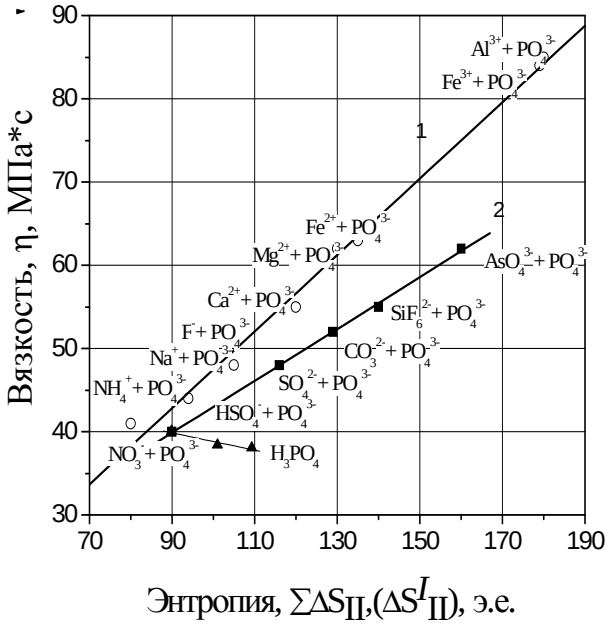
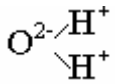


Рис. 2.21. Зависимость вязкости фосфорной кислоты от энтропийной характеристики $\Sigma\Delta S_{II}$ для некоторых одно – (1) и многоатомных (2) ионов при 298,15 К

Объяснение структурирующего действия в водном растворе структуроукрепляющих ионов можно дать с точки зрения донорно–

акцепторного взаимодействия их с молекулами воды. Например, катионы (Al^{3+}) взаимодействуют с атомом кислорода, входящего в координационную сферу атомов алюминия и пытаются захватить пару электронов для насыщения своей



внешней сферы. В результате образованная ковалентная связь удерживается за счет электростатического взаимодействия катиона и диполя [79].

Исходным объектом исследования являлась концентрированная ЭФК (в основном полугидратная), полученная в цехах ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» из апатитового концентрата. При этом, как правило, использовали осветленную кислоту, чтобы устранить влияние твердой фазы на структурирование системы.

В таблице 2.12 представлен состав ЭФК (полугидратной и дигидратной).

Таблица 2.12

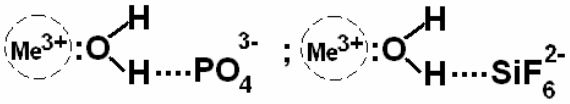
Состав упаренных ЭФК, полученных на ОАО «Воскресенские минеральные удобрения», (мас.%)

Показатель	ЭФК полугидратная		ЭФК дигидратная	
	осветленная	перемешанная	осветленная	перемешанная
P_2O_5	52 – 54	50 – 53,5	52 – 54	50 – 53,5
Тв. взвеси	–	1,5 – 4,0	–	3,0 – 5,0
SO_4^{2-}	1,6 – 2,2	–	≤ 4,0	–
F	0,3 – 0,5	0,5 – 0,8	0,4 – 0,6	0,6 – 0,9
CaO	0,1 – 0,2	0,5 – 1,2	0,2 – 0,3	0,6 – 1,4
Na_2O	0,035	0,19	–	–
K_2O	0,29	0,24	–	–
Fe_2O_3	0,5 – 0,7	0,5 – 0,7	–	–
Al_2O_3	0,4 – 1,0	0,35 – 0,8	–	–
SiO_2	0,053	0,20	–	–
Pb	0,00026	–	–	–
As	0,00025	–	–	–

Данные таблицы 2.12 свидетельствуют о том, что с учетом содержания и величины заряда наиболее стабилизирующими гидратную структуру раствора являются катионы Al^{3+} и Fe^{3+}, а среди анионов – PO_4^{3-} и SiF_6^{2-}.

Учитывая вышеописанный механизм связи структуроупорядочивающих

катионов и анионов, можно представить себе следующую схему совместного взаимодействия Me^{3+} и PO_4^{3-}, SiF_6^{2-} с растворителем.



Здесь энергия водородной связи воды с фосфатным ионом выше, чем с другими молекулами воды. Поляризация связей OH^- воды в поле катиона, обусловливая усиление кислотных свойств растворителя, приводит к упрочнению водородных связей, что затрудняет дегидратацию ЭФК [82].

При этом образуются соединения типа $Me(HPO_4)\cdot nH_2O$ [83 – 85]. Аналогично на структуру раствора действуют совместно и Me^{3+} с SiF_6^{2-}, а также Me^{3+} с F^-. При этом в растворах ЭФК обнаруживаются соединения типа $Me_2(SiF_6)_3$ или $Me_2(SiF_n)\cdot OH_m$ [86 – 88], а при более высоких концентрациях P_2O_5, когда содержание в кислоте SiO_2 мало из–за выделения в газовую фазу SiF_4, обнаруживаются соединения типа $MeF_n(HSO_4)_m$ и $MeF_n(HPO_4)_m$ [88 – 90], полученные от взаимодействия в растворе вышеуказанных ионов совместно с PO_4^{3-} и HSO_4^-. Последний ион относится к категории структуроразупорядочивающих, или разрушающих гидратную структуру. Структуроразрушающее действие этих ионов, как следует из небольшого алгебраического значения изменения энтропийных характеристик и незначительного изменения вязкости относительно чистой ТФК, свидетельствует о воздействии этих ионов не на связь вода – вода, а на связи структуроукрепляющих ионов с водой. Как правило, разупорядочивающие катионы действуют на связи стабилизирующих катионов, а анионы, соответственно, на гидратные связи стабилизирующих анионов [73, 74]. С точки зрения механизма рассматриваемых процессов, деструктирующее действие этих примесей сводится прежде всего к снижению температуры термической дегидратации как самой фосфорной кислоты, так и вышеуказанных соединений Me^{3+}, существующих в растворах ЭФК.

Необходимым условием изменения структурирующего действия на

раствор ЭФК примесей является блокирование их путем ослабления связей с растворителем, и при необходимости, извлечения их из водной фазы и переведения в другую фазу: газовую, твердую, органическую. Для этого существуют различные методы воздействия на структуру раствора: термические, химические, механические, а также комбинированные. Нагрев кислоты, сопровождаемый концентрированием, приводит к разрыву связей примесей с растворителем и их термической дегидратации [83, 84]. Температуры термической дегидратации довольно высоки, но могут снижаться присутствующими деструктурирующими примесями, либо специально вводимыми добавками [86]. Дегидратированные примесные компоненты в зависимости от температуры нагрева переходят в твердую фазу (теряют растворимость), либо остаются растворенными, благодаря структурно–фазовым переходам. Кроме того, термическое воздействие ведет к удалению в газовую фазу химически связанной воды, а также ряда фторсодержащих примесей по реакции IV:

$$4HF + SiO_2 \rightarrow H_2SiF_6 \xrightarrow{T} SiF_4 \uparrow + H_2O \uparrow \qquad \text{(IV)}$$

Химические методы основаны на введении дополнительных химических реагентов, относящихся к структуроразрушающим и приводящим к образованию фосфатов, менее устойчивых к термическому воздействию, либо с меньшей растворимостью в фосфорной кислоте. К химическим методам относится также экстракционное извлечение отдельных компонентов ЭФК различными растворителями. Ряд примесей, присутствующих в ЭФК, также являются хорошими растворителями, например, HSO_4^- в виде свободной серной кислоты. В этом случае получаем как бы смешанный растворитель. Для высаливания, согласно [73, 79], необходимо чтобы константа экстракции $K_S^{(x+HSO_4^-)} = \Delta\sum\Delta S_{II}$ имела знак «–». В реальной ЭФК отсутствуют компоненты (за исключением PO_4^{3-}), для которых соблюдалось бы это правило (см. табл. 2.11). Поэтому для высаливания из ЭФК предложены более эффективные органические экстрагенты, которые успешно использовались для очистки и, соответственно, изменения ее свойств [91, 92].

Проводя аналогию от кристалла к раствору, можно также распространить принципы механической активации и на растворы фосфорной кислоты [93, 94]. Авторами [74, 95] было показано, что действие интенсивных физико–механических нагрузок на водные растворы может активировать их, что приводит к изменению физико–химических свойств. Так, наложение магнитных и электростатических полей ведет к изменению структур с нарушением или деформацией водородных связей за счет резонанса колебаний поля и естественных колебаний ассоциатов с диспергирующим действием на ассоциаты растворителя, изменением величины углов Н–О–Н. Важную роль играет рост межфазной поверхности системы жидкость–газ. Отмечалось [81, 94], что механическая обработка облегчает перенос массы, который осуществляется путем диффузии по поверхности. Компонентами массопереноса являются продукты реакций (IV – VIII). Большая межфазовая поверхность может развиваться при интенсивном тепломассообмене в аппаратах тарельчатого типа при диспергировании кислоты газом при его противоточном движении с большой скоростью [81, 96, 97]. Высокая межфазная поверхность ЭФК в пенных аппаратах ведет к изменению коэффициентов диффузии, вязкости, поверхностного натяжения [98]. И, наконец, поверхность ионных кристаллов может воздействовать на свойства поверхностных слоев растворителя [74]. Так, вода в тонких пленках замерзает при более низких температурах, а в мерзлых грунтах даже при температуре минус 50°С существует жидкая вода.

Таким образом, используя совокупность всех перечисленных методов воздействия на структуру растворов ЭФК и СФК, можно ожидать и объяснять изменения физико–химических свойств, улучшающих производство и эксплуатацию.

2.4.2 Анализ действия HSO_4^- и NH_4^+ при дегидратации и дефторировании экстракционной фосфорной кислоты

Наиболее действенное влияние на изменение состава и физико–химические свойства конечного продукта при концентрировании ЭФК до СФК

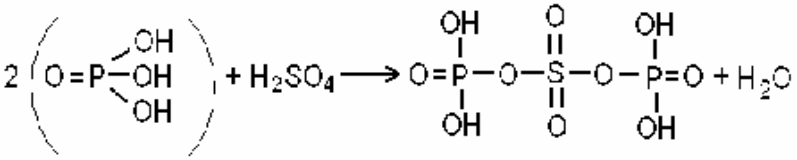
в двухфазной системе оказывает добавление в систему серной кислоты или аммиака [76, 77, 80, 83–85, 99–102]. Эти ингредиенты в свете рассмотренных теоретических представлений о дегидратации олицетворяют действие разупорядочивающих ионов HSO_4^- и NH_4^+. При этом свободная серная кислота уже содержится в конценрированной полугидратной ЭФК в количества до 22 %, и речь может идти лишь о ее дополнительном введении в систему при необходимости. Тогда, как NH_4^+ в виде газообразного аммиака или его растворов, а также в виде растворов сульфата аммония всегда вводился искусственно с целью предварительной аммонизации, что в общем полезно с точки зрения дальнейшего получения ЖКУ, если только при добавлении не выпадает осадок.

Механизм действия как серной кислоты, так и аммиака, не однозначен. Прежде всего серная кислота и аммиак относятся к наиболее распространенным и изученным растворителям. Серная кислота обладает высокой диэлектрической проницаемостью, значительной полярностью молекул, способных к образованию прочных водородных связей. Так как серная кислота обладает высокой кислотностью, большинство электролитов ведут себя в ней как основания по схеме [74]:

$$B + H_2SO_4 \rightarrow BH^+ + HSO_4^-$$

Это касается прежде всего примесных соединений, у которых HSO_4^- ослабляет связи с водой, создавая собственные Н–связи и придает им основные свойства.

Непосредственно на фосфорную кислоту серная кислота действует, вызывая протекание термической дегидратации по схеме [83, 102]:



Образование такой сульфопирофосфорной структуры происходит при более низких температурах (130 –140°С), чем протекает реакция (V) (170 – 180°С), и способствует сдвигу реакции (V) вправо.

$$2H_3PO_4 \xrightarrow[-H_2O]{T} H_4P_2O_7 + H_3PO_4 \xrightarrow[-H_2O]{T} H_5P_3O_{10} \text{ и т.д.} \qquad (V)$$

Здесь серная кислота проявляет себя как сильное водоотнимающее средство и способствует увеличению полиформ в СФК.

В последнее время появились публикации Яна и Чанга, свидетельствующие о большой вероятности образования при взаимодействии серной и фосфорной кислот связи P = S из–за сильной корреляции связей P = O и P = S при колебании указанных ассоциатов в смешанном растворе [103].

Сильные водоотнимающие свойства серной кислоты способствуют также резкому увеличению общего давления паров фтористых соединений над растворами ЭФК и СФК [90, 104 – 105]. Связывая воду, H_2SO_4 способствует образованию фторфосфорных кислот по реакциям:

$$2H_3PO_4 + H_2SiF_6 \xrightarrow{T} 2H_2PO_3F + SiF_4 \uparrow + 2H_2O \qquad (VI)$$

$$H_3PO_4 + H_2SiF_6 \xrightarrow{T} HPO_2F_2 + SiF_4 \uparrow + 2H_2O \qquad (VII)$$

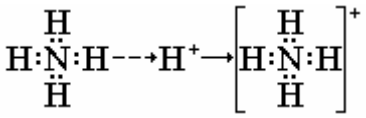
Это приводит к увеличению диссоциации кремнефторид–иона, т.е. дополнительному разложению H_2SiF_6 по схеме:

$$H_2SiF_6 \xrightarrow{T} 2HF \uparrow + SiF_4 \uparrow \qquad (VIII)$$

Степень обесфторивания фосфорных кислот возрастает также за счет разложения сложных комплексных фторидов железа и алюминия MeF_x^{3-x} с выделением в газовую фазу HF ступенчато, до полного удаления фтора из этих соединений [89, 106]. Диссоциация этих соединений происходит из–за увеличения кислотности среды за счет присутствия H_2SO_4. При этом оставшиеся после удаления фтора фрагменты Me^{3+} приобретают основные свойства и могут быть удалены из ЭФК и СФК путем адсорбции на твердых сорбентах с кислыми активными центрами по кислотно–основному механизму (по аналогии с ионным обменом) [104, 105, 107]. Согласно исследований [108, 109], степень выделения фтористых соединений в газовую фазу возрастает с увеличением мольного отношения серной и фосфорной кислот, поэтому рекомендуется дополнительное введение в фосфорнокислый раствор H_2SO_4.

Деструктурирующее действие NH_4^+ связано со свойствами аммиака,

который, являясь одним из распространенных растворителей с сильно основными свойствами, как акцептор электронов действует по схеме [74]:



Смещение части электронной плотности от молекул воды, ближайших к NH_4^+, будет покрываться смещением другой частью электронной плотности от молекул воды, связанных со структуроукрепляющими примесями Al^{3+} и Fe^{3+}. Таким образом катионы NH_4^+ действуют на структуру раствора ЭФК через нейтрализацию структуроукрепляющих катионов Me^{3+}, способствуя их дегидратации с удалением связанной воды. Химически это можно представить себе в виде схемы (IX), используя данные Рило [110] и авторов [83] при недостатке аммиака (эквивалентно количеству примесей R_2O_3):

$$[(\mathrm{Al,Fe})\mathrm{H}_4P_2O_7)]^+ + NH_3 \xleftrightarrow{T} (Fe,Al)NH_4P_2O_7 + 3H^+ \qquad \text{(IX)}$$

Полученное по реакции (IX) соединение образуется при более низких температурах, чем пирофосфаты железа и алюминия и остается в растворе.

При большем количестве аммиака при соотношениях N/P_2O_5 в диапазоне 0,06 – 0,15, последний высаливает из раствора ЭФК и осаждает в твердую фазу соединения $(Al,Fe)NH_4(HPO_4)_2 \cdot 0{,}5H_2O$; $AlNH_4(HPO_4) \cdot H_2O$, которые были идентифицированы с помощью рентгенограмм. Эти сведения вошли в публикацию [111], как способ очистки фосфорных кислот.

При стехиометрическом отношении N/P_2O_5 происходит полная нейтрализация фосфорной кислоты при образовании фторфосфатов аммония, а жидких ПФА лишь при наличии в СФК полиформ P_2O_5. На дефторирование ЭФК и СФК аммиак влияет путем образования фосфатов аммония NH_4PO_3F и последующего их термического разложения, причем по данным [112], при температурах ниже, чем диссоциирует сама фторфосфорная кислота.

Рассмотрев механизм всех возможных вариантов воздействия на структуру растворителя и раствора фосфорной кислоты разупорядочивающих ионов HSO_4^- и NH_4^+ можно объяснить действие серной кислоты и аммиака на изменение свойств концентрированных фосфорных и суперфосфорных кислот.

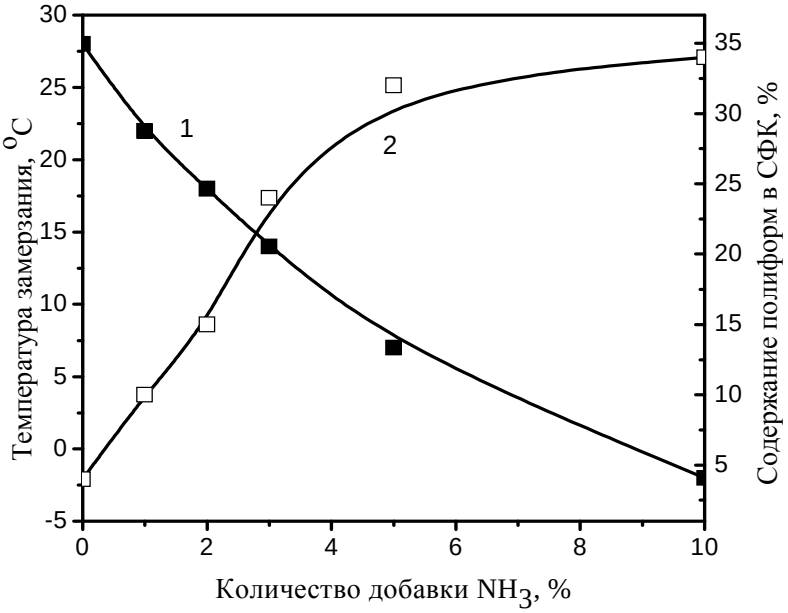


Рис. 2.22. Влияние добавки аммиака: 1– на температуру замерзания ТФК (65% P_2O_5); 2 – на содержание полиформ в СФК (65% P_2O_5)

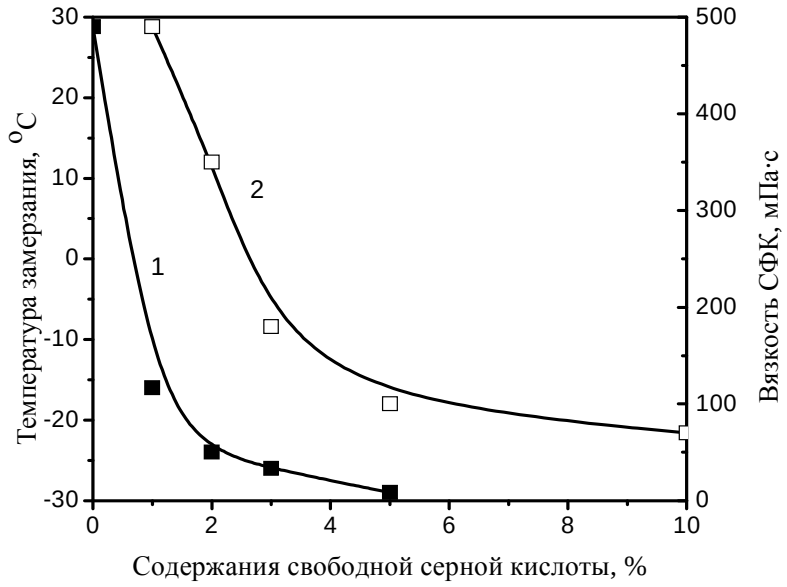


Рис. 2.23. Влияние содержания свободной серной кислоты в СФК (65% P_2O_5); 1 – на температуру замерзания 2 – на вязкость

Рисунки 2.22 и 2.23 иллюстрируют влияние аммиака и серной кислоты на отдельные свойства суперфосфорной кислоты.

На рисунке 2.23 отсутствуют данные по влиянию H_2SO_4 на образование полиформ в СФК, так как последние имеются в публикациях [80, 83, 113, 114].

В работах [77, 99] было показано, что вводимый в ЭФК (52 % P_2O_5) аммиачный азот в количестве до 5 % от массы кислоты, не только снижает вязкость СФК, но и значительно увеличивает содержание полиформ P_2O_5 после концентрирования: в СФК с содержанием 63 – 65 % P_2O_5 – с 4 до 32 %, а в кислоте с содержанием 70 – 72 % P_2O_5 – с 34 до 82 %.

Кроме того, обнаружено изменение температур кипения и замерзания орто- и суперфосфорных кислот в присутствии аммиака и его солей. Аналогичное действие на физико–химические свойства ЭФК и СФК оказывает и серная кислота.

2.5. Разработка новых марок очищенных и суперфосфорных кислот

Возможность регулирования физико–химических характеристик и эксплуатационных свойств концентрированной фосфорной кислоты позволяет снизить интервал концентраций H_3PO_4 (P_2O_5) в кислоте с 69 – 72 % до 64 – 66 % и при этом не только удовлетворить требования к качеству кислоты с точки зрения ее эксплуатации, но и значительно снизить температуру ее получения, решив проблемы энергетического и материального плана и упростить технологию.

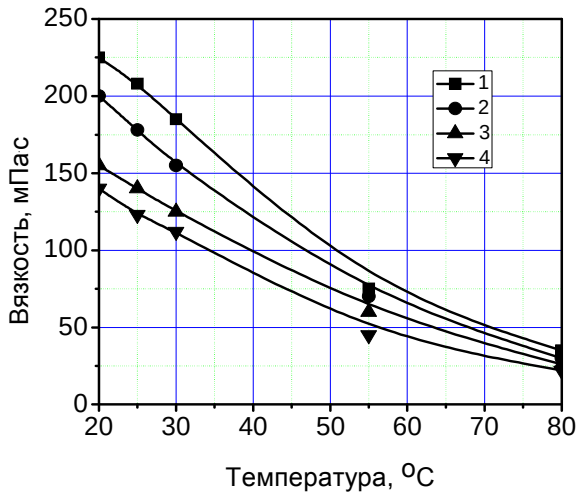


Рис. 2.24. Зависимость вязкости СФК (65,2% P_2O_5) от температуры, полученной путем упарки ЭФК (52% P_2O_5): 1 – в концентраторе тарельчатого типа; 2 – в лабораторных условиях с предварительной МХА апатита; 3 – в присутствии 5% NH_4^+; 4 – из предварительно очищенной трибутилфосфатом ЭФК

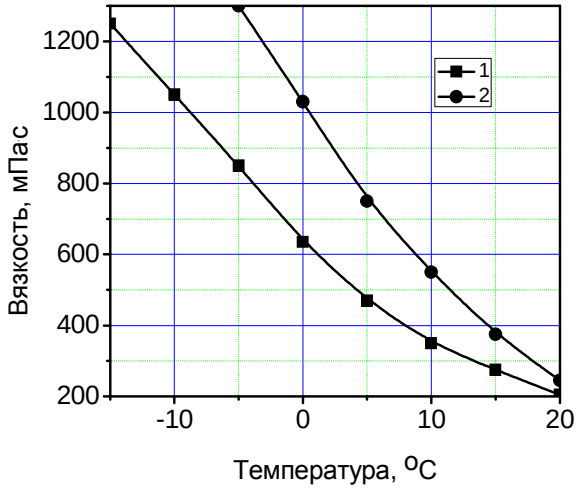


Рис. 2.25. Значения вязкости СФК при температурах окружающей среды (в летний и зимний период) 1 – 63% P_2O_5; 2 – 65,2% P_2O_5. При вязкости: 0–600 мПа·с – текучесть нормальная; 600–1000 мПа·с–текучесть ограниченная; 600–1000 мПа·с–текучесть условная

На рис. 2.24 представлена зависимость вязкости СФК (65 % P_2O_5) от температуры – основной характеристики прочности структуры. Вязкость

можно снизить путем нейтрализации действия структуроукрепляющих примесей введением структуроразупорядочивающих ионов, например NH_4^+; частичного вывода этих примесей из реальной системы применением предварительной «мокрой» МХ–обработки апатитового концентрата (МХ–обогащением и МХ–обесфториванием); полным выводом структуроукрепляющих примесей из кислоты высаливанием (очистка органическими экстрагентами); воздействием на структуру раствора ЭФК интенсивными механическими нагрузками при термической дегидратации (интенсивный тепломассообмен).

Наиболее эффективным способом воздействия и снижения вязкости оказалась очистка СФК трибутилфосфатом (кривая 4, рис. 2.24).

О поведении реальной СФК, полученной в промышленных условиях при интенсивном тепломассообмене в аппарате тарельчатого типа без введения добавок, можно судить по изменению вязкости при температурах окружающей среды (см. рис. 2.26).

Судя по вязкости, СФК (65,2% P_2O_5) можно хранить, перекачивать и транспортировать без дополнительных энергозатрат (нагрева) при температурах не ниже +10°С. При этих температурах суперфосфорные кислоты (как очищенная, так и неочищенная) не только сохраняют нормальную текучесть, но и не замерзают, проявляя эффект переохлаждения, по сравнению с чистой ТФК. Для ТФК в выбранном интервале концентраций ~ 50 – 66% P_2O_5, практически сохраняется диаграмма состояния для бинарной системы: $H_3PO_4 \cdot 0{,}5H_2O$ [115, 116]. В этом же интервале отсутствуют инконгруентные точки (криогидратные, эвтектические, плавления). Температуры замерзания для экстракционных кислот определяли визуально–политермическим методом с использованием криостата фирмы “Secosi” [117]. При этом за температуру замерзания принимали точку появления первых кристаллов, но не потери подвижности. Полученные таким образом кривые замерзания экстракционных кислот в сравнении с ТФК представлены на рис. 2.26.

Эффект переохлаждения скорее всего связан с содержанием свободной

серной кислоты, как единственной структуроразупорядочивающей примеси в составе ЭФК, так как очищенная СФК с содержанием SO_4^{2-} до 0,3% по температуре замерзания ближе к термической кислоте, нежели к СФК неочищенной. Определенные температуры замерзания для образцов СФК не совпадают с температурами плавления твердых кислот при их нагревании. Так, для очищенной СФК начало плавления наступает при +20°С, а полное исчезновение кристаллов – при +34°С.

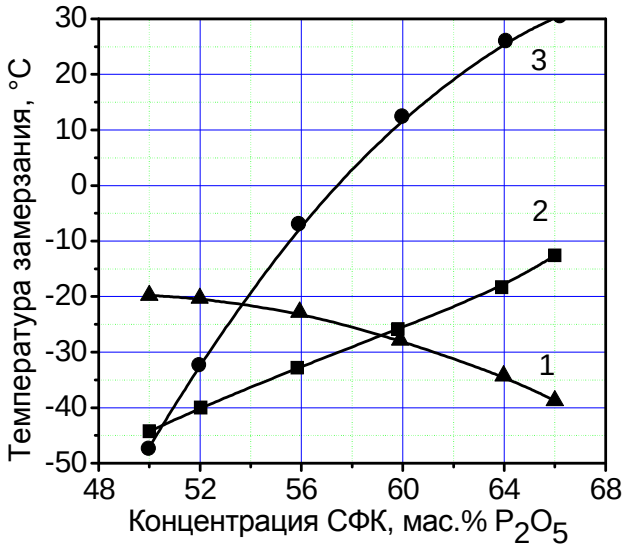


Рис. 2.26. Зависимость температуры замерзания суперфосфорных кислот от концентрации P_2O_5: 1 – ЭФК неочищенная; 2 – ЭФК очищенная; 3 – ТФК термическая

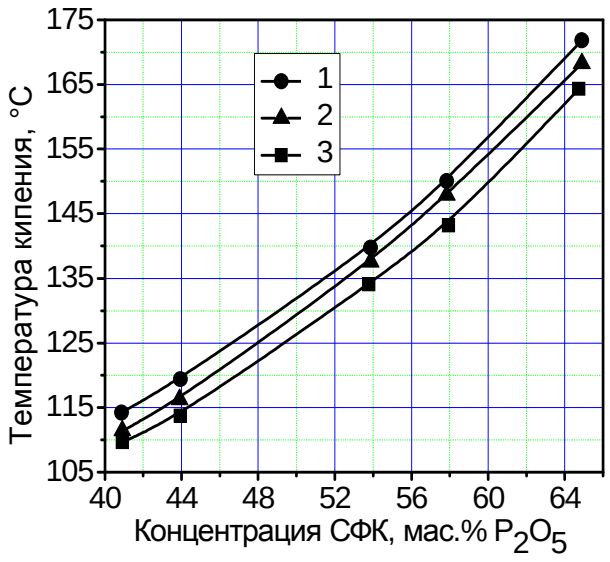


Рис. 2.27. Зависимость температуры кипения суперфосфорных кислот от концентрации P_2O_5: 1 – ТФК термическая; 2 – ЭФК очищенная; 3 – ЭФК неочищенная

Определенные температуры кипения по стандартной методике [118] для тех же образцов и в тех же интервалах концентраций представлены на рис. 2.27. Температуры кипения для экстракционных кислот также ниже, чем у термической, хотя это снижение не так явно, как для температур замерзания. Приводимые температуры кипения соответствуют интенсивной дегидратации растворов H_3PO_4, включающей сначала удаление физически связанной воды

(растворителя), а затем отщепление и переход в газовую фазу химически связанной воды при объединении молекул ортофосфорной кислоты в пирофосфорную. Переход в паровую фазу самой H_3PO_4, (или $H_4P_2O_7$) с образованием азеотропной смеси, значительно выше, более 500°С [116]. Тенденция к снижению температур кипения для экстракционных кислот играет важную роль на практике, так как позволяет вести концентрирование при более низких температурах. Классически этот процесс ведут в области кипения, то есть в объеме, хотя можно вести и при испарении с поверхности, но при этом необходимо иметь высокоразвитую поверхность [90, 96].

Другие физико–химические характеристики [113, 119, 120] даны в сравнении не только с ТФК, но и с промышленно полученной из ЭФК суперфосфорной кислоты с концентрацией 70 % P_2O_5.

Спектр определенных свойств для этих образцов представлен в таблице 2.13

Таблица 2.13

Сравнение физико–химических характеристик суперфосфорных кислот

Характеристика	Номер образца			
	1	2	3	4
Температура замерзания,°С	– 35	– 19	28,8	– 41
Температура кипения,°С	165	169	172	238
Содержание полиформ, %	5,9	1,3	0,1	34
Плотность при 20°С, г/см^3	1,856	1,765	1,748	1,982
Вязкость при 20°С, мПа·с	220	140	110	1800
Поверхностное натяжение, при 25°С, н/м	0,081	0,078	0,076	0,085
Давление паров, кПа:				
при 80°С	5,33	3,12	2,65	6,11
при 20°С	0,44	0,28	0,22	0,49

Полученные физико–химические и эксплуатационные свойства для

реальных растворов СФК концентрацией 64 – 66 % P_2O_5 имеют важное практическое значение для инженерных технологических расчетов. С использованием этого были разработаны новые продукты: СФК (64 – 66 % P_2O_5), марка Б [99, 121, 122] и очищенная СФК [123, 124]. Неочищенная СФК (64 – 66 % P_2O_5) стала пригодной для производства ЖКУ марки 10–34–0 с качеством, не уступающим образцам, полученным из СФК (69 – 72 % P_2O_5) [125]. Когда еще в СССР не было отечественной аппаратурно–технологической схемы получения СФК, такую кислоту получали путем разбавления импортной кислоты с 70 до 65 % P_2O_5. Установка для приема и разбавления импортной СФК была разработана и внедрена на Мелеузовском и Чирюртовском химзаводах. Основной проблемой при создании таких установок был нагрев кислоты при гидролизе до 90 – 100°С и необходимость ее охлаждения. Затем на Мелеузовском химзаводе была создана и внедрена первая отечественная технология получения СФК методом прямого контакта с топочными газами с применением концентратора погружного горения барботажного типа.

Первая отечественная установка по получению СФК (64 – 66 % P_2O_5) была внедрена на Краснодарском химическом заводе (г. Белореченск) в 1987 году мощностью 150 тыс. т P_2O_5 в год. В основе схемы был также контактный метод получения с использованием концентратора аэрлифтного типа.

Литературные данные позволяют сделать вывод об отсутствии достоверных сведений о химизме влияния примесей, присутствующих в концентрированных растворах ЭФК из апатитового концентрата – Al, Fe, F, Si на физико–химические свойства самой кислоты. Многочисленные ссылки на проявление того или иного действия примесей носят иногда противоречивый характер.

Химизм влияния примесей на физико–химические свойства и возможность их изменения связан со структурными изменениями растворителя (воды) и самого раствора ЭФК под действием этих примесей. Рассмотрев данный вопрос с точки зрения молекулярно–кинетической теории гидратации, были получены корреляции вязкости кислот с термодинамической величиной процесса

гидратации ΔS_{II} для всех элементов примесей, характеризующей структурные изменения растворителя при гидратации. Наибольший вклад в упрочнение структуры раствора при гидратации вносят комплексные фосфаты и кремнефториды алюминия и железа, находящиеся в кислоте в гидратированном виде.

Для облегчения процессов дегидратации и разупорядочивания структуры раствора, происходящих при концентрировании и дефторировании кислоты, рекомендовано вводить структуроразрушающие ионы HSO_4^- и NH_4^+ в виде серной кислоты и аммиака. Соответственно NH_4^+ оказывает дегидратирующее действие на катионы, разрушая их связь с кислородом воды, а HSO_4^- на анионы (SiF_6^{2-}) путем ослабления их водородной связи с растворителем. Серная кислота к тому же способствует разложению комплексных соединений примесей, способствуя их удалению из водной фазы, что является предпосылкой для получения очищенных фосфорных кислот. Другим примером химического воздействия на структуру раствора ЭФК является высаливание структурирующих примесей органическими растворителями. Интенсифицирующее действие на разрушение структуры растворов и дегидратацию оказывают интенсивные термомеханические нагрузки (интенсивный тепломассообмен), способствующие диспергированию водородных связей и ускорению транспорта продуктов дегидратации в газовую фазу.

Используемые в комплексе указанные методы воздействия на структуру раствора ЭФК способствуют изменению физико–химических характеристик концентрированных кислот и улучшению их эксплуатационных свойств: снижению вязкости, температур кипения и замерзания и других. Это явилось предпосылкой для разработки СФК с более низкой концентрацией P_2O_5 по сравнению с зарубежными аналогами (64 – 66% вместо 69 – 72%) и пригодной для получения ЖКУ, и разработки новых марок очищенных фосфорных кислот из ЭФК.

2.6. Примеры расчета парожидкостного равновесия

Составы жидкостных и паровых смесей, с которыми приходится сталкиваться технологу, весьма разнообразны. Поэтому нельзя рассчитывать на то, что имеющиеся экспериментальные данные о фазовом равновесии многокомпонентных смесей будут содержать сведения о необходимых составах. Кроме того, получение экспериментальных данных надлежащей точности требует специального навыка, времени и терпения. Следовательно, разработка методики расчетного предсказания парожидкостного равновесия многокомпонентной смеси вполне оправдана.

Парожидкостное равновесие определяется природой компонентов смеси, их концентрациями в обеих фазах, а также температурой и давлением системы.

Поскольку равновесие системы зависит от большого числа переменных, необходимо привлечь эффективный инструмент, который позволил бы на основании ограниченных экспериментальных данных получить теоретические зависимости и параметры, определяющие фазовое поведение системы.

Таким эффективным инструментом является термодинамический анализ и синтез. На первом этапе анализируется имеющийся экспериментальный материал с целью определения основных параметров. На втором этапе эти параметры используются в термодинамической модели, которая полностью характеризует фазовое поведение многокомпонентных растворов.

Таким образом, оказалось возможным по данным о чистых компонентах и бинарных смесях получить достаточно точную информацию о свойствах разнообразных многокомпонентных систем.

Расчет парожидкостного равновесия в системах $HF – H_2O$ и SiF_4 (H_2SiF_6) - H_2O

Построим диаграмму парожидкостного состояния для двухкомпонентной системы. Рассмотрены идеальный и неидеальный случаи.

Область концентраций, при которых коэффициент активности сильно разбавленного компонента делается равным единице, называется областью идеально разбавленного раствора или областью закона Генри. Для идеально разбавленного раствора характеристической константой является константа Генри (H).

Идеальный раствор подчиняется закону Рауля – Генри, а коэффициенты активности компонентов равны единице. Для характеристики термодинамических свойств неидеальной системы, в которой взаимодействие между компонентами играет заметную роль используют коэффициенты активности.

Обозначим вещество HF как вещество 0, вещество H_2O - 1, вещество SiF_4 - 2 . Диапазон температур для построения диаграммы парожидкостного состояния идеальной системы находится между температурами кипения низкокипящего и высококипящего компонентов.

Критические параметры компонентов раствора

Вещество	T_b, K	T_c, K	P_c, atm	w
HF	292,7	461	64	0,3266898
H_2O	373,2	647,3	217,6	0,3209652
SiF_4	187	259	36,7	0,7551300

T_b – нормальная температура кипения, К; T_c – критическая температура, К; P_c – критическое давление, атм; w – фактор ацентричности.

Давление паров чистого компонента по уравнению Ли-Кеслера рассчитывается по формуле:

$$P_\sigma(T, i) = Pc_i \cdot \exp\left(fo(i, T, Tc) + w_i \cdot f1(i, T, Tc)\right)$$

i – дискретный аргумент для обозначения компонента раствора (0-HF, 1-H_2O, 2-SiF_4), T – температура, К

Функции fo и f1 в интервалах приведенной температуры определяются следующим образом:

$$fo(i,T,Tc) := \left[5.92714 - \frac{6.09648 \cdot Tc_i}{T_i} - 1.28862 \cdot \ln\left(\frac{T_i}{Tc_i}\right) + 0.169347 \cdot \left(\frac{T_i}{Tc_i}\right)^6 \right];$$

$$f1(i,T,Tc) := \left[15.2518 - \frac{15.6875 \cdot Tc_i}{T_i} - 13.4721 \cdot \ln\left(\frac{T_i}{Tc_i}\right) + 0.43577 \cdot \left(\frac{T_i}{Tc_i}\right)^6 \right].$$

Значения функций fo и f1 в зависимости от температуры кипения и критической температуры веществ HF, H_2O, SiF_4 соответственно, равны:

HF	$fo(0,Tb,Tc) = -3.078$	$f1(0,Tb,Tc) = -3.308$
H_2O	$fo(1,Tb,Tc) = -3.931$	$f1(1,Tb,Tc) = -4.522$
SiF_4	$fo(2,Tb,Tc) = -2.073$	$f1(2,Tb,Tc) = -2.026$

Расчет парожидкостного равновесия для системы HF – H_2O. Идеальный случай

Проведем расчет парожидкостного равновесия, пренебрегая взаимодействием между компонентами, то есть считая раствор идеальным. Изменяя шаг $j := 0..7$ по температуре между двумя точками кипения компонентов HF и H_2O (292,7-373,2), вычислим давление пара в каждой точке. $t_j = 298,7 + j \cdot 11,5$

Функции $f^{(0)}$ и $f^{(1)}$ в интервалах приведенной температуры t_j рассчитываются следующим образом:

$$f0(i,t,j,Tc) := \left[5.92714 - \frac{6.09648 \cdot Tc_i}{t_j} - 1.28862 \cdot \ln\left(\frac{t_j}{Tc_i}\right) + 0.169347 \cdot \left(\frac{t_j}{Tc_i}\right)^6 \right];$$

$$f1(i,t,j,Tc) := \left[15.2518 - \frac{15.6875 \cdot Tc_i}{t_j} - 13.4721 \cdot \ln\left(\frac{t_j}{Tc_i}\right) + 0.43577 \cdot \left(\frac{t_j}{Tc_i}\right)^6 \right].$$

Давление паров чистого компонента по уравнению Ли-Кеслера рассчитывается по формуле:

$$P_\sigma(j,t,i) := Pc_i \cdot \exp\left(f0(i,t,j,Tc) + w_i \cdot f1(i,t,j,Tc)\right)$$

Предсказанные мольные доли при каждой температуре могут быть получены из закона Рауля:

$$P = X1 \cdot P_\sigma(j,t,1) + X2 \cdot P_\sigma(j,t,2),$$

где X – мольная доля вещества в жидкой фазе, Y - мольная доля вещества в газовой фазе, $P_\sigma(j,t,i)$ – парциальное давление вещества.

Рассчитаем мольные доли HF в жидкой и газовой фазах в системе HF – H_2O по уравнениям:

$$xHF\left(j,t,P_\sigma\right) := \left[\frac{1 - P_\sigma(j,t,1)}{\left(P_\sigma(j,t,0) - P_\sigma(j,t,1)\right)}\right] ;$$

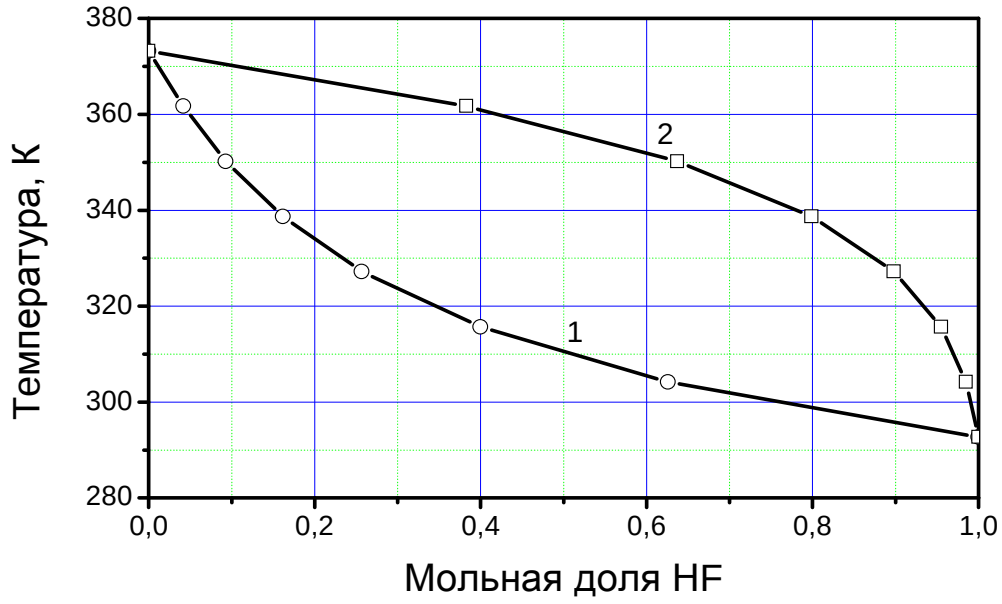
$$yHF\left(j,t,P_\sigma\right) := \frac{xHF\left(j,t,P_\sigma\right) \cdot P_\sigma(j,t,0)}{1} .$$

Представим результаты расчетов для системы HF – H_2O по вычисленным значениям функций fo, f1, давлению чистого компонента Pσ, мольной доле компонента в жидкой x и газовой фазе y в зависимости от температуры в форме таблицы и графика.

Зависимость мольной доли HF в жидкой и газовой фазах
в системе HF – H_2O от температуры

Вещество	HF				
t_j	f0	f1	Pσ, атм	xHF	yHF
292,7	-3,078	-3,308	1	1	1
304,2	-2,762	-2,885	1,575	0,626	0,985
315,7	-2,47	-2,51	2,384	0,4	0,955
327,2	-2,199	-2,176	3,487	0,257	0,898
338,7	-1,947	-1,878	4,945	0,162	0,799
350,2	-1,711	-1,612	6,827	0,093	0,637
361,7	-1,491	-1,373	9,203	0,042	0,383
373,2	-1,284	-1,157	12,148	0	0

Диаграмма состояния жидкость – пар системы HF – H_2O. Идеальный случай



Зависимость температуры кипения от состава идеального раствора (1) и пара (2)

Расчет парожидкостного равновесия для системы SiF_4 – H_2O. Идеальный случай

Аналогично предыдущему выполним расчет для системы SiF_4 – H_2O. Изменяя шаг $k := 0..7$ по температуре между двумя точками кипения компонентов SiF_4 и H_2O (187-373,2), вычислим давление пара в каждой точке.

$t_k := (187 + k \cdot 26.6)$

Функции f0 и f1 в интервалах приведенной температуры t_k рассчитываем следующим образом:

$$f0(i,t,k,Tc) := \left[5.92714 - \frac{6.09648 \cdot Tc_i}{t_k} - 1.28862 \cdot \ln\left(\frac{t_k}{Tc_i}\right) + 0.169347 \cdot \left(\frac{t_k}{Tc_i}\right)^6 \right];$$

$$f1(i,t,k,Tc) \equiv \left[15.2518 - \frac{15.6875 \cdot Tc_i}{t_k} - 13.4721 \cdot \ln\left(\frac{t_k}{Tc_i}\right) + 0.43577 \cdot \left(\frac{t_k}{Tc_i}\right)^6 \right].$$

Давление паров чистого компонента по уравнению Ли-Кеслера рассчитывается по формуле:

$$P_\sigma(k,t,i) := Pc_i \cdot \exp\left(f0(i,t,k,Tc) + w_i \cdot f1(i,t,k,Tc)\right).$$

Рассчитаем мольные доли SiF_4 в жидкой и газовой фазах в системе SiF_4 – H_2O в зависимости от температуры по уравнениям соответственно:

$$xSiF4\left(k,t,P_\sigma\right) := \left[\frac{1 - P_\sigma(k,t,1)}{\left(P_\sigma(k,t,2) - P_\sigma(k,t,1)\right)}\right];$$

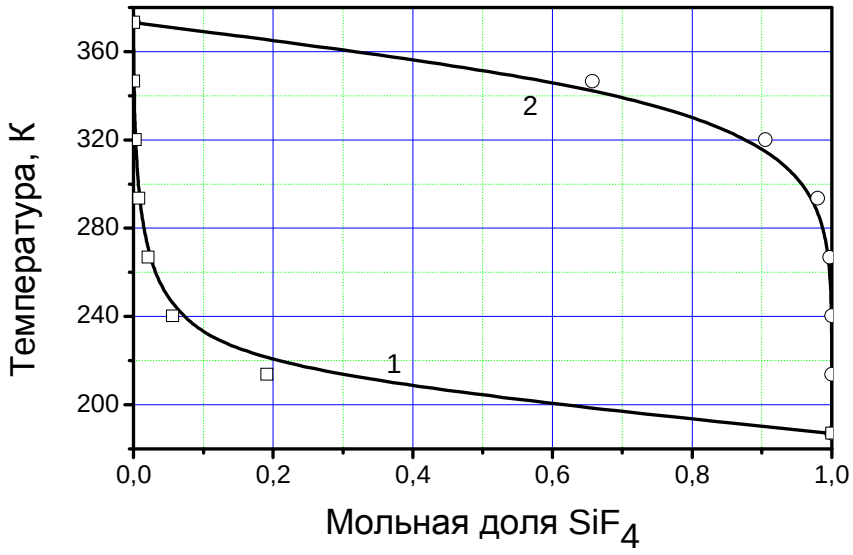
$$ySiF4\left(k,t,P_\sigma\right) := \frac{xSiF4\left(k,t,P_\sigma\right) \cdot P_\sigma(k,t,2)}{1}.$$

Сведем данные расчетов для системы SiF_4 – H_2O по вычисленным значениям функций fo, f1, давлению чистого компонента Pσ, мольной доле компонента в жидкой x и газовой фазе y в зависимости от температуры в таблицу и график.

Зависимость мольной доли SiF_4 в жидкой и газовой фазах в системе SiF_4 – H_2O от температуры.

Вещество	SiF_4				
t_k	f0	f1	Pσ, атм	$xSiF_4$	$ySiF_4$
187	-2,073	-2,026	1	1	1
213,6	-1,163	-1,037	5,241	0,191	1
240,2	-0,442	-0,371	17,831	0,056	1
266,8	0,173	0,144	48,639	0,021	0,997
293,4	0,743	0,644	125,47	0,007812	0,98
320	1,323	1,256	355,51	0,002546	0,905
346,6	1,969	2,107	1290	0,0005096	0,657
373,2	2,741	3,344	7109	0	0

Идеальная диаграмма парожидкостного состояния системы $SiF_4 – H_2O$



Зависимость температуры кипения системы $SiF_4 – H_2O$ от состава идеального раствора (1) и пара (2)

Расчет парожидкостного равновесия для системы HF – H_2O. Неидеальный случай

Для определения параметров парожидкостного равновесия системы с учетом межмолекулярного взаимодействия компонентов раствора воспользуемся уравнением Ван-Лаара. Для определения параметров уравнения Ван-Лаара используем экспериментальные данные об азеотропной точке для смеси HF – H_2O.

Мольная доля HF в азеотропной смеси	Температура азеотропной смеси, К	Давление над азеотропной смесью, атм
X0az := 0.37	$t0_{az}$:= (112.4 + 273)	Pext := 1

Константы уравнения Ван-Лаара, определенные по параметрам азеотропной смеси, используются, чтобы рассчитать коэффициенты активности во всех других точках диаграммы состояния. При использовании этих коэффициентов активности можно вычислять предсказанные значения X_i и Y_i для всех точек.

Парциальные давления, которые имели бы чистые вещества HF и H_2O в условиях существования азеотропной смеси, если бы действовали как идеальные, рассчитываются следующим образом.

Значение функции f0 и f1 веществ HF и H_2O при температуре азеотропа $t0_{az}$ равны соответственно:

$$fo(i,t0_{az},Tc) := \left[5.92714 - \frac{6.09648 \cdot Tc_i}{t0_{az}} - 1.28862 \cdot \ln\left(\frac{t0_{az}}{Tc_i}\right) + 0.169347 \cdot \left(\frac{t0_{az}}{Tc_i}\right)^6 \right] ;$$

$$fo(0,t0_{az},Tc) = -1.077 ; \qquad fo(1,t0_{az},Tc) = -3.636 ;$$

$$f1(i,t0_{az},Tc) := \left[15.2518 - \frac{15.6875 \cdot Tc_i}{t0_{az}} - 13.4721 \cdot \ln\left(\frac{t0_{az}}{Tc_i}\right) + 0.43577 \cdot \left(\frac{t0_{az}}{Tc_i}\right)^6 \right] ;$$

$$f1(0,t0_{az},Tc) = -0.951 ; \qquad f1(1,t0_{az},Tc) = -4.091 .$$

Давление паров компонентов HF и H_2O при температуре азеотропной смеси рассчитываем по уравнению Ли-Кеслера:

$$P_\sigma(i,t0_{az},Tc) := Pc_i \cdot \exp(fo(i,t0_{az},Tc) + w_i \cdot f1(i,t0_{az},Tc)) .$$

$P0az := P_\sigma(0,t0_{az},Tc);$ $\qquad P1az := P_\sigma(1,t0_{az},Tc);$

$P0az = 15.984$ атм; $\qquad P1az = 1.542$ атм.

Коэффициенты активности компонентов HF и H_2O в азеотропной смеси определяются следующим образом:

$$\gamma 0az := \frac{Pext}{P0az}; \quad \gamma 0az = 0.063 ; \qquad \gamma 1az := \frac{Pext}{P1az}; \quad \gamma 1az = 0.649 .$$

Мольная доля H_2O в жидкой фазе равна:

$$X1az := 1 - X0az.$$

Используя данные о составе азеотропной смеси и рассчитанные значения коэффициентов активности компонентов HF и H_2O вычислим константы уравнения Ван-Лаара:

$$Av0 := \log(\gamma 0az)\cdot\left(1+\frac{X1az\cdot\log(\gamma 1az)}{X0az\cdot\log(\gamma 0az)}\right)^2, \qquad Av0 = -1.929 .$$

$$Bv0 := \log(\gamma 1az)\cdot\left(1+\frac{X0az\cdot\log(\gamma 0az)}{X1az\cdot\log(\gamma 1az)}\right)^2, \qquad Bv0 = -4.259 .$$

Определив константы уравнения Ван-Лаара, рассчитываем коэффициенты активности для всех других соотношений. Пусть число экспериментальных точек равно 20, мольная доля HF в жидкой фазе XN изменяется от 0 до 1, тогда мольная доля H_2O в жидкой фазе определяется 1-XN

$$f := 0..20 \qquad XN_f := \frac{f}{20} \qquad l := 0..19 \qquad p := 1..20$$

Коэффициенты активности для HF и H_2O рассчитываются по формулам:

$$\gamma 0_l := 10^{\left[\frac{Av0}{\left[1+\frac{XN_l\cdot Av0}{\left[(1-XN_l)\cdot Bv0\right]}\right]^2}\right]} \qquad \gamma 1_p := 10^{\left[\frac{Bv0}{\left[1+\frac{(1-XN_p)\cdot Bv0}{(XN_p\cdot Av0)}\right]^2}\right]}$$

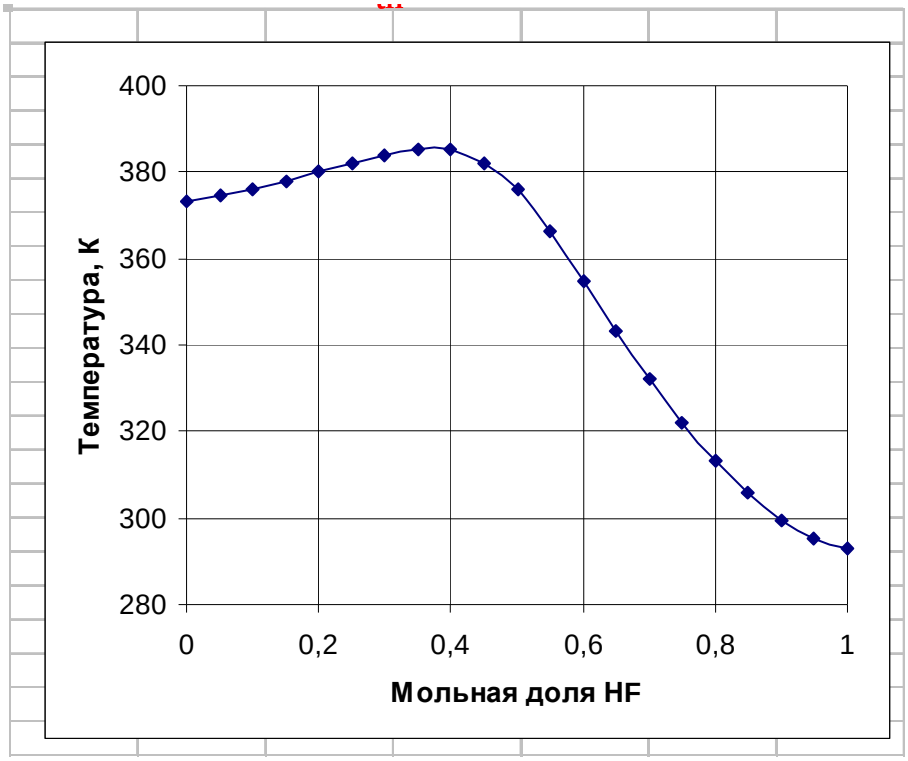
Мольные доли HF, H_2O и коэффициенты активности соответственно равны:

YN	XN	y1	y2
1	0	1	1,74E-05
0,95	0,05	0,997438	1,92E-05
0,9	0,1	0,988742	2,13E-05
0,85	0,15	0,972148	2,4E-05
0,8	0,2	0,945542	2,74E-05
0,75	0,25	0,906486	3,16E-05
0,7	0,3	0,852346	3,72E-05
0,65	0,35	0,780596	4,46E-05
0,6	0,4	0,68944	5,48E-05
0,55	0,45	0,578874	6,93E-05
0,5	0,5	0,452275	9,1E-05
0,45	0,55	0,318235	0,000125
0,4	0,6	0,191499	0,000181
0,35	0,65	0,090521	0,000284
0,3	0,7	0,029028	0,000489
0,25	0,75	0,004828	0,000959
0,2	0,8	0,000245	0,002258
0,15	0,85	1,19E-06	0,006863
0,1	0,9	2,99E-11	0,029951
0,05	0,95	4,56E-22	0,202646
0	1	1,53E-56	1

Используя ЭВМ найдем массив температур кипения для различных соотношений HF - H_2O. Расчетное давление для системы HF-H_2O определяется следующим образом:

$$P_\sigma(0, tn, Tc)\cdot XN\cdot\gamma 0 + P_\sigma(1, tn, Tc)\cdot(1 - XN)\cdot\gamma 1 = 74.353$$

XN	tn
0	373,2
0,05	374,4943
0,1	376,0587
0,15	377,8848
0,2	379,9238
0,25	382,0494
0,3	383,9948
0,35	385,2589
0,4	385,0143
0,45	382,1674
0,5	375,858
0,55	366,3044
0,6	354,9047
0,65	343,204
0,7	332,1413
0,75	322,1164
0,8	313,2817
0,85	305,7331
0,9	299,6046
0,95	295,1278
1	292,7



Результаты расчетов температуры кипения системы HF – H_2O

Для множества $\gamma 0$ и $\gamma 1$, минимизируя ошибку между заданным и расчетным давлением, ищем tn :

$$P_\sigma(0, tn, Tc)\cdot XN\cdot\gamma 0 + P_\sigma(1, tn, Tc)\cdot(1 - XN)\cdot\gamma 1 = Pext$$

Вектор температур, соответствующий вектору состава жидкости XN:

$$tn := \overrightarrow{Temp(XN, \gamma 0, \gamma 1)}$$

Из закона Дальтона находим YN – вектор, характеризующий состав паровой фазы.

$$YN_f := \frac{\gamma 0_f\cdot XN_f\cdot P_\sigma(0, tn_f, Tc)}{\gamma 0_f\cdot XN_f\cdot P_\sigma(0, tn_f, Tc) + \gamma 1_f\cdot(1 - XN_f)\cdot P_\sigma(1, tn_f, Tc)}$$

Мольная доля HF в газовой фазе и парциальные давления компонентов HF-H_2O соответственно равны:

$YN_f =$

0
$9.036 \cdot 10^{-3}$
0.023
0.045
0.079
0.13

$P_\sigma(0, tn_f, Tc)$

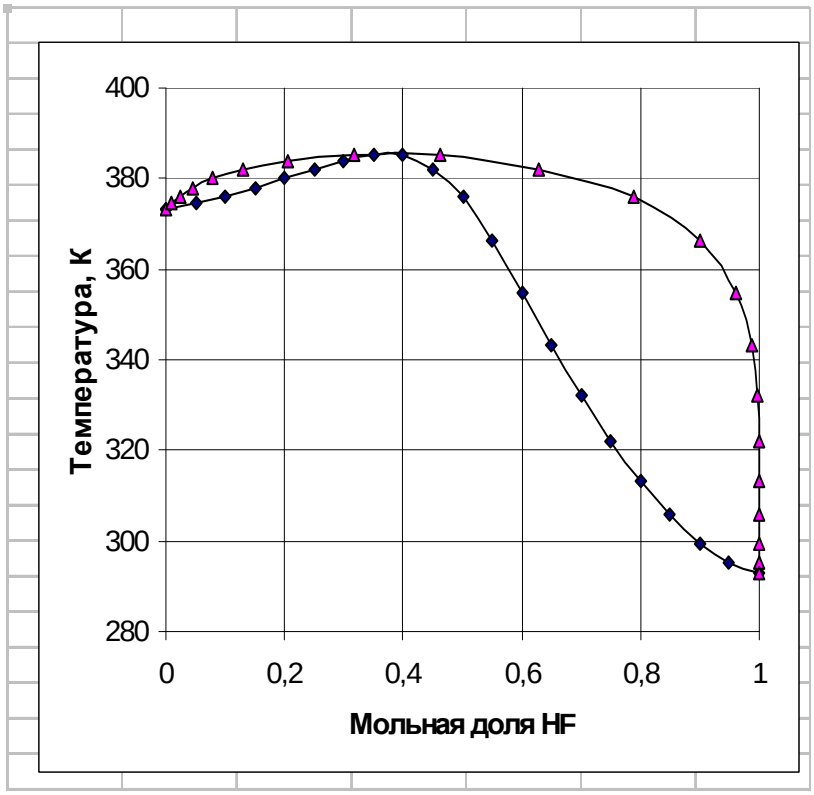
12.148
12.518
12.977
13.529
14.165
14.852

$P_\sigma(1, tn_f, Tc)$

1
1.049
1.11
1.186
1.275
1.374

Расчетная диаграмма состояния жидкость–пар системы HF – H_2O

YN	XN	tn
0,0000	0,000	373,2
0,0090	0,050	374,5
0,0231	0,100	376,1
0,0450	0,150	377,9
0,0786	0,200	379,9
0,1298	0,250	382,0
0,2063	0,300	384,0
0,3159	0,350	385,3
0,4613	0,400	385,0
0,6297	0,450	382,2
0,7876	0,500	375,9
0,9001	0,550	366,3
0,9607	0,600	354,9
0,9867	0,650	343,2
0,9960	0,700	332,1
0,9990	0,750	322,1
0,9998	0,800	313,3
1,0000	0,850	305,7
1,0000	0,900	299,6
1,0000	0,950	295,1
1,0000	1,000	292,7



Результаты расчетов парожидкостного равновесия системы HF – H_2O

По аналогии с расчетом свойств диаграммы состояния системы HF – H_2O определим свойства диаграммы состояния системы SiF_4 – H_2O при неидеальном случае, используя экспериментальные данные об азеотропной точке. Для азеотропной смеси в системе SiF_4 – H_2O (мольная доля SiF_4 в смеси) находится

$X2az := 0.41$ $\quad t2_{az} := (111.5 + 273)$ $\quad Pext := 1$ атм.

Давление паров компонентов SiF_4 и H_2O при температуре азеотропа по уравнению Ли-Кеслера рассчитываем по формуле:

$$P_\sigma(i, t2_{az}, Tc) := Pc_i \cdot \exp\left(fo(i, t2_{az}, Tc) + w_i \cdot f1(i, t2_{az}, Tc)\right);$$

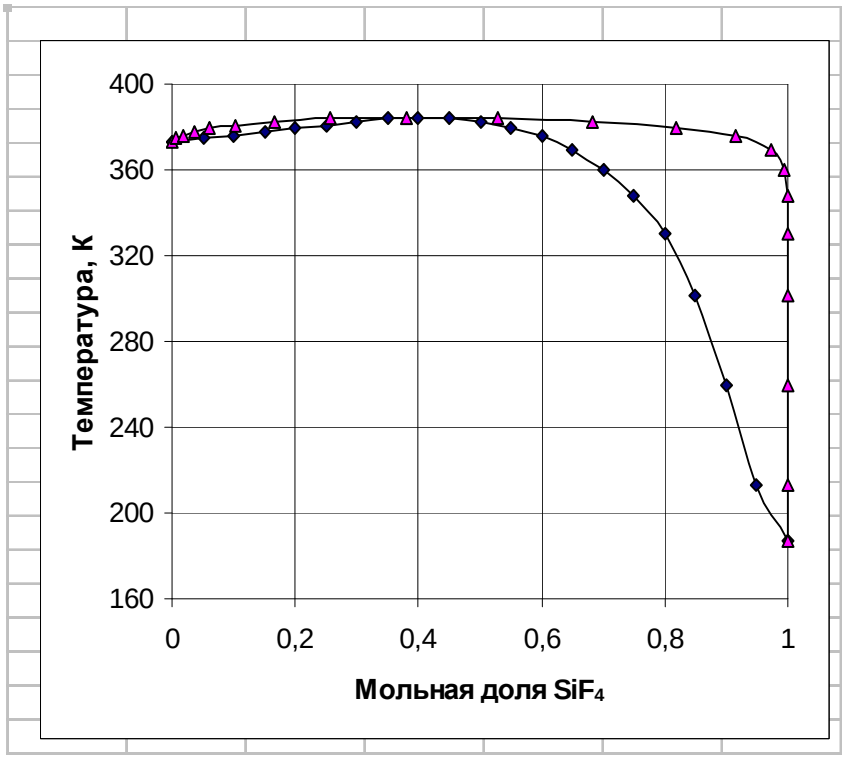
$P2az := P_\sigma(2, t2_{az}, Tc);$ $\quad P1az := P_\sigma(1, t2_{az}, Tc);$

$P2az = 1.746 \times 10^4$; $\quad P1az = 1.495$.

Коэффициенты активности компонентов SiF_4 и H_2O в азеотропной смеси определяются следующим образом:

$\gamma 2az := \dfrac{Pext}{P2az}$ $\quad \gamma 2az = 5.728 \times 10^{-5}$ $\quad \gamma 1az := \dfrac{Pext}{P1az}$ $\quad \gamma 1az = 0.669$.

YN	XN	tn
0,000	0,000	373,2
0,007	0,050	374,5
0,019	0,100	375,9
0,035	0,150	377,5
0,062	0,200	379,2
0,102	0,250	380,9
0,166	0,300	382,6
0,258	0,350	383,9
0,382	0,400	384,5
0,529	0,450	384,2
0,682	0,500	382,7
0,818	0,550	379,9
0,917	0,600	375,4
0,973	0,650	369,1
0,995	0,700	360,3
1,000	0,750	347,9
1,000	0,800	329,9
1,000	0,850	301,8
1,000	0,900	259,3
1,000	0,950	213,4
1,000	1,000	187,0



Результаты расчетов парожидкостного равновесия системы $SiF_4 - H_2O$

Используя данные о составе азеотропной смеси и рассчитанные значения коэффициентов активности компонентов SiF_4 и H_2O, вычислим константы Ван-Лаара:

$$Av2 := \log(\gamma 2az)\cdot\left(1 + \frac{X1az\cdot\log(\gamma 1az)}{X2az\cdot\log(\gamma 2az)}\right)^2 \qquad Av2 = -4.76$$

$$Bv2 := \log(\gamma 1az)\cdot\left(1 + \frac{X2az\cdot\log(\gamma 2az)}{X1az\cdot\log(\gamma 1az)}\right)^2 \qquad Bv2 = -55.815$$

Определив константы Ван-Лаара, можно рассчитать коэффициенты активности для всех других соотношений. Пусть число экспериментальных точек равно 20, мольная доля одного вещества в жидкой фазе XN изменяется от 0 до 1, тогда мольная доля другого вещества в жидкой фазе определяется 1-XN

Расчет парожидкостного равновесия для системы HF - H_2SiF_6 - H_2O

В работе выполнен ряд измерений [12] состава пара и температур кипения водных растворов, содержащих HF и H_2SiF_6. Диаграмма парожидкостного состояния системы H_2SiF_6 – HF - H_2O (рис. 2.19) делится на две области линией, соединяющей азеотропные точки систем:

HF – H_2SiF_6 – H_2O, H_2SiF_6 – H_2O и HF – H_2O

Тройная азеотропная смесь с температурой кипения 116,1°С при 759,7 мм содержала 10% HF, 36% H_2SiF_6 и 54% H_2O. Для двойной азеотропной смеси H_2SiF_6 – H_2O, содержащей 41% H_2SiF_6 и 59% H_2O, температура кипения 111,5°С. Для двойной азеотропной смеси HF – H_2O, содержащей 37% HF и 63% H_2O, температура кипения 112,4°С

Избыточная энергия Гиббса для тройной смеси рассчитывается по формуле:

$$gE = R\cdot T\cdot\left(x0\cdot\ln(\gamma 0) + x1\cdot\ln(\gamma 1) + x2\cdot\ln(\gamma 2)\right).$$

Рассчитаем по экспериментальным данным о составе жидкости и пара и значениям давления паров чистых жидкостей Pvp_l коэффициенты активности γ_0, γ_1, γ_2 веществ HF, H_2O, H_2SiF_6 по уравнениям:

$$\gamma 0_l := \frac{y0_l \cdot P_l}{x0_l \cdot Pvp0};$$ $Pvp0 := 1$ атм;

$$\gamma 1_l := \frac{y1_l \cdot P_l}{x1_l \cdot Pvp1};$$ $Pvp1 := 1$ атм;

$$\gamma 2_l := \frac{y2_l \cdot P_l}{x2_l \cdot Pvp2};$$ $Pvp2 := 1$ атм.

Составы жидкости и пара и температура кипения в системе HF - H_2SiF_6 - H_2O

Состав жидкой фазы			Состав газовой фазы			Температура кипения, К	Давление, мм.рт.ст.
HF	H_2O	H_2SiF_6	HF	H_2O	H_2SiF_6		
0,002	0,757	0,241	0,002	0,973	0,026	104,4	749,3
0,008	0,695	0,297	0,002	0,945	0,053	107,3	758
0,046	0,574	0,380	0,001	0,692	0,307	114,3	757,2
0,063	0,558	0,379	0,010	0,599	0,391	115,2	755,8
0,101	0,539	0,360	0,098	0,542	0,360	116,1	759,7
0,108	0,550	0,342	0,128	0,598	0,274	115,9	759,8
0,125	0,545	0,330	0,183	0,584	0,233	115,3	746,8
0,129	0,527	0,344	0,167	0,479	0,354	115,6	754,3
0,156	0,546	0,298	0,269	0,590	0,141	114,9	749,3
0,173	0,498	0,329	0,267	0,365	0,368	114,2	759,6
0,186	0,650	0,164	0,143	0,851	0,006	113,3	752,5
0,186	0,524	0,290	0,337	0,464	0,199	114,8	761,3
0,196	0,532	0,272	0,354	0,528	0,118	114,9	763,1
0,229	0,384	0,387	0,052	0,016	0,932	89,5	748,5
0,239	0,516	0,245	0,448	0,432	0,120	113,4	764,5
0,253	0,695	0,053	0,173	0,826	0,001	110	757,3
0,261	0,415	0,324	0,373	0,045	0,582	100,9	755,9
0,267	0,584	0,149	0,364	0,624	0,012	113,2	762,1
0,330	0,310	0,360	0,006	0,010	0,984	62,5	750,8
0,336	0,404	0,260	0,576	0,057	0,367	95,9	759
0,457	0,423	0,120	0,877	0,083	0,040	94	758,3
0,492	0,322	0,186	0,666	0,012	0,322	76,2	757,5
0,531	0,216	0,253	0,009	0,031	0,960	33,7	749,6
0,541	0,294	0,165	0,630	0,019	0,351	63,8	755,1
0,706	0,175	0,119	0,060	0,004	0,936	32,7	749,1

Полученные значения коэффициентов активности γ_0, γ_1, γ_2 позволяют рассчитать избыточную энергию Гиббса как функцию состава для тройной системы HF - H_2SiF_6 - H_2O

$$gE(\gamma0,\gamma1,\gamma2) := R\cdot T\cdot(x0\cdot\ln(\gamma0) + x1\cdot\ln(\gamma1) + x2\cdot\ln(\gamma2))$$

Рассчитанные значения коэффициентов активности веществ HF, H_2SiF_6, H_2O и энергия Гиббса для тройной смеси соответственно равны:

$\gamma0 =$	$\gamma1 =$	$\gamma2 =$	$gE(\gamma0,\gamma1,\gamma2)$ = Дж/моль
0.741	1.311	0.108	$-1.738\cdot10^4$
0.217	1.402	0.185	$-1.787\cdot10^4$
0.205	1.4	0.301	$-1.812\cdot10^4$
0.103	1.355	0.51	$-1.855\cdot10^4$
0.102	1.277	0.69	$-1.876\cdot10^4$

Для построения диаграммы состояния необходимо найти температуры, при которых раствор будет кипеть. Расчет проведем, используя значения парциальных давлений, определенных из уравнения Ли-Кеслера, и коэффициентов активности, определенных из уравнения Ван-Лаара. В точке кипения сумма парциальных давлений должна равняться внешнему давлению.

Решая систему уравнений, найдем массив температур кипения для различных соотношений HF, H_2SiF_6, H_2O. Начальное приближение принимаем выше точек кипения любого из трех веществ:

$$tn := 104.9 + 273$$

Расчетное давление системы HF - H_2SiF_6 - H_2O определяется следующим образом:

$$P_\sigma(0,tn,Tc)\cdot x0\cdot\gamma0 + P_\sigma(1,tn,Tc)\cdot x1\cdot\gamma1 + P_\sigma(2,tn,Tc)\cdot x2\cdot\gamma2 = 1.551\times10^5 .$$

Для множества γ_0, γ_1, γ_2, минимизируя ошибку между заданным общим и расчетным давлением, ищем tn:

$$P_\sigma(0,tn,Tc)\cdot x0\cdot\gamma0 + P_\sigma(1,tn,Tc)\cdot x1\cdot\gamma1 + P_\sigma(2,tn,Tc)\cdot x2\cdot\gamma2 = Pext .$$

$$Temp(x0,\gamma0,x1,\gamma1,x2,\gamma2) := Find(tn).$$

Вектор температур, соответствующий вектору состава жидкости XN.

$$tn := \overrightarrow{Temp(x0, \gamma0, x1, \gamma1, x2, \gamma2)}$$

$tn^T =$

260.231	240.684	226.79	214.226	207.613	276.527

Из закона Дальтона находим YN – вектор, характеризующий состав паровой фазы.

$$Y0_l := \frac{P_\sigma(0, tn_l, Tc) \cdot x0_l \cdot \gamma0_l}{P_\sigma(0, tn_l, Tc) \cdot x0_l \cdot \gamma0_l + P_\sigma(1, tn_l, Tc) \cdot x1_l \cdot \gamma1_l + P_\sigma(2, tn_l, Tc) \cdot x2_l \cdot \gamma2_l};$$

$$Y1_l := \frac{P_\sigma(1, tn_l, Tc) \cdot x1_l \cdot \gamma1_l}{P_\sigma(0, tn_l, Tc) \cdot x0_l \cdot \gamma0_l + P_\sigma(1, tn_l, Tc) \cdot x1_l \cdot \gamma1_l + P_\sigma(2, tn_l, Tc) \cdot x2_l \cdot \gamma2_l};$$

$$Y2_l := \frac{P_\sigma(2, tn_l, Tc) \cdot x2_l \cdot \gamma2_l}{P_\sigma(0, tn_l, Tc) \cdot x0_l \cdot \gamma0_l + P_\sigma(1, tn_l, Tc) \cdot x1_l \cdot \gamma1_l + P_\sigma(2, tn_l, Tc) \cdot x2_l \cdot \gamma2_l}.$$

$Y0 =$

	0
0	$3.474 \cdot 10^{-4}$
1	$1.087 \cdot 10^{-4}$
2	$4.306 \cdot 10^{-5}$
3	$1.745 \cdot 10^{-5}$
4	$1.366 \cdot 10^{-5}$

$Y1 =$

	0
0	$1.702 \cdot 10^{-3}$
1	$2.734 \cdot 10^{-4}$
2	$5.776 \cdot 10^{-5}$
3	$1.121 \cdot 10^{-5}$
4	$4.112 \cdot 10^{-6}$

$Y2 =$

	0
0	0.998
1	1
2	1
3	1
4	1

HF H_2O H_2SiF_6

$P_\sigma(0, tn_l, Tc)$:

0.213
0.066
0.025
$8.956 \cdot 10^{-3}$
$4.958 \cdot 10^{-3}$

$P_\sigma(1, tn_l, Tc)$:

$1.716 \cdot 10^{-3}$
$2.805 \cdot 10^{-4}$
$6.255 \cdot 10^{-5}$
$1.336 \cdot 10^{-5}$
$5.457 \cdot 10^{-6}$

$P_\sigma(2, tn_l, Tc)$

38.388
18.185
10.004
5.416
3.783

Моделирование фазового равновесия трехкомпонентной системы $H_3PO_4 – HF – H_2O$

Цель исследования обусловлена необходимостью определения оптимальных условий очистки экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК).

Раствор ЭФК представляет собой сложную многокомпонентную систему (35,7% P_2O_5, 0,9% SO_3, 1,76% F, 0,6% Al_2O_3, 0,4% Fe_2O_3, 0,68% SiO_2). В настоящее время собран большой объем экспериментальных данных, полученных разными авторами о поведении ЭФК при очистке. Однако трудно предсказать поведение системы при изменении различных условий (температуры, концентрации кислоты, соотношения компонентов). Моделирование же позволяет представить мольно-ионный состав системы и произвести расчет ее термодинамических свойств.

Расчет мольно-ионного состава идеальной системы без учета процессов сольватации включает следующие этапы:

1) рассматриваются равновесия, протекающие в системе:

Диссоциация фосфорной кислоты по двум ступеням:

$$H_3PO_4 = H^+ + H_2PO_4^-, \quad H_2PO_4^- = H^+ + HPO_4^{2-}.$$

Образование димера: $2H_3PO_4 = H_6P_2O_8$.

Диссоциация димера: $H_6P_2O_8 = H^+ + H_5P_2O_8^-$.

2) составляются уравнения, описывающие сумму всех равновесных форм существования H_3PO_4 и H_2O в растворе:

$C(H_3PO_4) = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [H_6P_2O_8] + [H_5P_2O_8^-]$

$C(H_2O) = [H_2O] + [OH^-]$

3) составляется условие электронейтральности: $\Sigma c_i z_i = 0$, где c_i – концентрация иона, z_i – его заряд:

$[H_2PO_4^-] + 2[HPO_4^{2-}] + [H_5P_2O_8^-] + [OH^-] = [H^+]$

4) используя данные по константам равновесия, рассчитывается мольно-ионный состав идеальной системы в зависимости от температуры и концентрации фосфорной кислоты.

Поскольку в реальном растворе протекают процессы диссоциации, сольватации и др., то термодинамические свойства реального раствора будут отличаться от идеального на некоторую величину, называемую избыточностью.

Полная избыточная энергия Гиббса G^E раствора, состав которого выражен через мольные доли n_i, определяется соотношением:

$G^E = RT \Sigma n_i \ln\gamma_i$.

Тогда коэффициент активности i–го компонента γ_i находится путем дифференцирования G^E обеих частей этого равенства по числу молей i–го компонента n_i:

$$RT \ln\gamma_i = (\partial G^E / \partial n_i).$$

Чтобы получить соотношения для описания концентрационных зависимостей коэффициентов активности необходимо:

1) представить G^E в виде явной функции от состава раствора:

$$G^E = RT \Sigma n_i \ln\gamma_i = f(n_i);$$

2) по экспериментальным данным определить значения констант модели;

3) рассчитать коэффициенты активности для любого состава раствора.

Современное состояние теории растворов не позволяет находить вид функции f. Поэтому все имеющиеся решения основаны на эмпирически задаваемых видах этой функции

Все модели расчета коэффициента активности разделены на следующие категории:

1) молекулярные – коррелятивные модели для растворов неэлектролитов. К ним относятся модели: Ван-Лаар, Маргулис, Редлих-Кистер, Вильсон, НРТЛ, UNIQUAC.

2) модели вклада группы – прогнозирующие модели для растворов неэлектролитов. К ним относятся модели: UNIFAC (Дания), UNIFAC (Германия).

3) ионные – модели для растворов электролитов. К ним относятся модели: НРТЛ-электролит, Питцер.

В растворах электролитов существует большее разнообразие взаимодействий и явлений, чем в растворах неэлектролитов. Помимо физических и химических взаимодействий молекула-молекула, происходят ионные взаимодействия ион-молекула и ион-ион. Так, в водных растворах фосфорная кислота трехосновна и диссоциирует ступенчато. Наличие трех ступеней диссоциации в достаточно концентрированных по кислоте растворах

создает условия для сольватации трех частиц PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}, $H_2PO_4^-$. Процесс сольватации приводит к связыванию частиц и изменению структуры раствора. Поэтому модели расчета коэффициента активности электролитов (НРТЛ-электролит, Питцер) более сложные, чем модели расчета коэффициента активности неэлектролитов.

Модель Питцера может использоваться для представления водных растворов электролитов до ионной силы раствора 6 моль/л.

Модель НРТЛ-электролит – расширенная версия молекулярной модели НРТЛ. Она может обращаться с растворами электролитов любой силы, и удовлетворительна для растворов с любыми растворителями и растворенными газами. Гибкость этой модели делает ее подходящей для применения при любом давлении (от низкого до умеренного).

Модель НРТЛ электролит была первоначально предложена Ченом и другими для водных систем электролита. Модель базируется на двух фундаментальных предположениях:

1) ионы с одинаковым зарядом не могут находиться друг с другом;

Оно базируется на предположении, что силы отталкивания между ионами подобного заряда чрезвычайно большие.

2) принцип электронейтральности: распределение катионов и анионов вокруг центральной молекулярной разновидности – такой, что местный ионный заряд равен нулю.

Модель НРТЛ-электролит для многокомпонентной системы имеет вид:

$$\frac{G_m^{E,lc}}{RT} = \sum_B X_B \frac{\sum_j X_j G_{jB} \tau_{jB}}{\sum_k X_k G_{kB}} + \sum_c X_c \sum_{a'} \left(\frac{X_a}{\sum_{a''} X_{a''}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{jc,a'c} \tau_{jc,a'c}}{\sum_k X_k G_{kc,a'c}}$$

$$+ \sum_a X_a \sum_{c'} \left(\frac{X_{c'}}{\sum_{c''} X_{c''}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{ja,c'a} \tau_{ja,c'a}}{\sum_k X_k G_{ka,c'a}}$$

Уравнение НРТЛ (nonrandom two-liquid) для избыточной энергии Гиббса выводят, основываясь на теории локального состава, согласно которой

жидкость в двухкомпонентной смеси имеет ячеистую структуру, причем эти ячейки состоят из молекул типа 1 и 2, каждая из которых окружена такими же молекулами, которые в свою очередь имеют аналогичное окружение, и т. д.. Гиббсовы энергии взаимодействий между молекулами обозначают символом g_{ij}, где подстрочным индексом j указывают центральную молекулу; таким же образом обозначают и мольные доли в окружающих зонах x_{ij}. Состав и количество окружающих частиц определяется на основании понятий об абсолютной G_{ji} (вероятность нахождения частиц вида j около i) и относительной $G_{ji,ki}$ (вероятность обнаружения частиц вида j около i по сравнению с этим обнаружения k около i) вероятности, подчиняющихся распределению Больцмана:

$$G_{ji} = \exp(-\alpha\tau_{ji}),\ G_{ji,ki} = \exp(-\alpha\tau_{ji,ki}).$$

Параметр τ_{ji} определяется разностью энергий взаимодействия какой-либо частицы j с частицей i и энергией взаимодействия между частицами i:

$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/ RT.$$

Параметр $\tau_{ji,ki}$ определяется разностью энергий взаимодействия какой-либо частицы j с частицей i и энергией взаимодействия между частицей k и частицами i:

$$\tau_{ji,ki} = (g_{ji} - g_{ki})/ RT.$$

Параметр α характеризует степень упорядоченности частиц. Ренон и Праузниц установили приближенную зависимость параметра α от обратной величины координационного числа, т. е. числа молекул, соприкасающихся с центральной молекулой, однако диапазон экспериментально полученных численных величин свидетельствует о том, что данный параметр является чисто эмпирическим.

Расчет мольно-ионного состава реальной системы H_3PO_4-H_2O ведется на основании экспериментальных данных о зависимости pH и плотности раствора от содержания фосфорной кислоты при различных температурах (данные взяты из книги Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты).

Поскольку концентрации всех частиц, присутствующих в растворе, есть функция концентрации ионов водорода, констант равновесия и общего содержания фосфорной кислоты, то по экспериментальным значениям pH раствора можно рассчитать активности частиц, следовательно, и коэффициенты активности ($\gamma_i = a_i/C_i$). По полученным значениям γ_i находим параметры модели (α, τ_{ji}), используя ЭВМ.

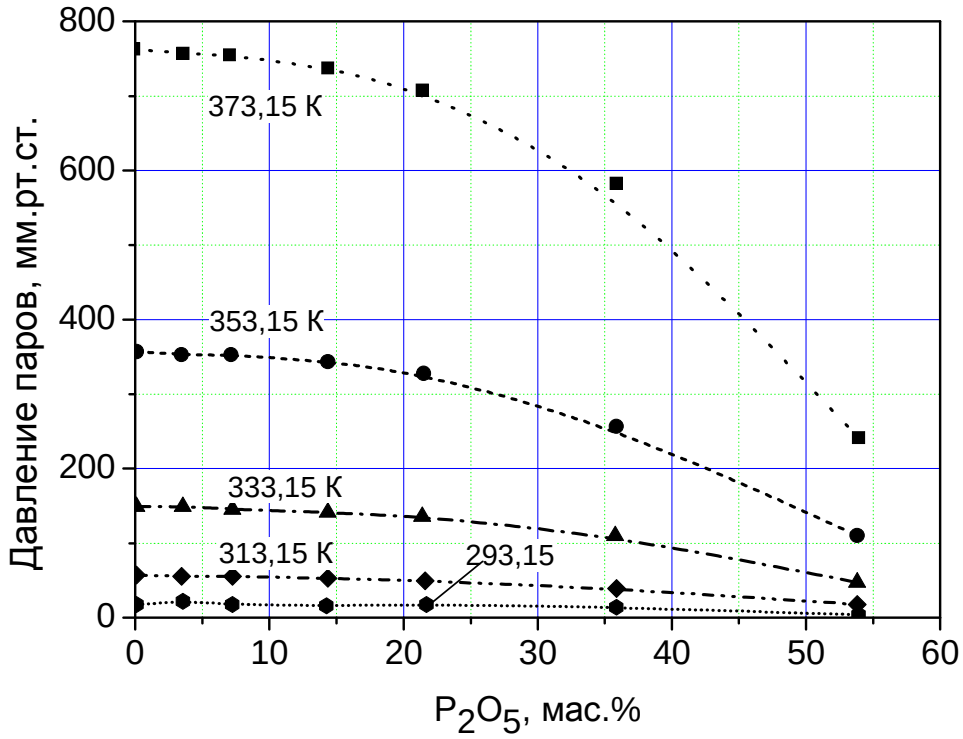
Рассчитав по уравнению НРТЛ-электролит значения коэффициентов активности, проводим оценку адекватности математической модели.

По закону Рауля рассчитываем парциальное давление паров воды над раствором фосфорной кислоты

$$p = ap^0 = \gamma C p^0,$$

где p^0 – давление насыщенного пара над чистым компонентом.

Сравниваем полученные значения давления паров над раствором фосфорной кислоты с экспериментальными.



Сравнение расчетных (линии) и экспериментальных (точки) данных полного давления пара растворов фосфорной кислоты.

Глава 3

Адсорбционная очистка экстракционной фосфорной кислоты при дегидратации и дефторировании

3.1. Методы активации процессов дегидратации и дефторирования при интенсивном тепломассообмене

С наибольшей эффективностью дегидратацию и дефторирование ЭФК можно осуществить при использовании тепломассообмена в аппаратах интенсивного действия при одновременном концентрировании кислоты [1]. Интенсифицировать указанные процессы можно двумя способами; путем химической и механохимической активации, ведущими к увеличению избыточной свободной энергии ΔG, называемой активностью вещества и выражаемую уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (3.1)$$

Эта величина, применяемая для описания неравновесных состояний в равновесной термодинамике выражает сродство А активированного вещества в процессе его перехода в стабильное состояние, то есть ΔG = –А [3].

Химическая активация заключается в дестабилизирующем действии структуроразупорядочивающих ионов, например, HSO_4^- или NH_4^+, находящихся в ЭФК в виде примесных соединений или вводимых в нее искусственно в виде серной кислоты или раствора аммиака. Это приводит, прежде всего, к увеличению энтропийной составляющей системы. При этом переход фосфорнокислого раствора в активированное состояние сопровождается протеканием целого ряда химических реакций с учетом присутствующих примесей и изменением отдельных физико–химических характеристик системы: вязкости, температуры кипения и замерзания и других [1, 2].

На основании обобщения литературных данных и проведения исследований устанавливается химизм процессов термической дегидратации и дефторирования ЭФК, ведущих к получению очищенных кислот. На каждом

этапе фазовых превращений, в соответствии с изменением температур нагрева изменяется значение энергии активации, которая характеризует энергию разрыва водородных связей. В результате получаются соединения с неупорядоченной структурой типа P_nO_{2n+3}. При этом полная энергия активации будет равняться сумме избыточной энтальпии из уравнения (3.1) и энергии, пошедшей на протекание реакций или фазовых превращений

$$E_{акт} = \Delta H_{изб} + E_{хр} \qquad (3.2)$$

Изменение реакционной способности при химической активации может быть рассчитано по уравнению (3.3) [4]

$$V_{отн} = \exp(E_{ак}/RT), \qquad (3.3)$$

где $V_{отн}$ – соотношение реакционной способности активированной и неактивированной фосфорной кислоты.

При дегидратации фосфатных форм кислоты в газовую фазу переходит вода. Термическая дегидратация примесей, в основном фторсодержащих, сопровождается переходом в газовую фазу летучих фтористых соединений HF и SiF_4 из растворенных в ЭФК соединений в основном комплексного типа: H_2SiF_6; H_2PO_3F;$(Al,Fe)_2(SiF_6)_3$; $A1F_2HSO_4$; $A1F_2H_2PO_4$; $Fe(H_2O)_x(H_2PO_4)_y(F)_z$ и других.

Химические реакции, по которым осуществляется дефторирование, представляют массоперенос из жидкой фазы в газовую фазу по следующим схемам:

$$2H_3PO_4 + H_2SiF_6 \overset{t}{\rightleftarrows} 2H_2PO_3F + SiF_4\uparrow + H_2O \qquad (I)$$

$$H_2PO_3F + H_2O \overset{t}{\rightleftarrows} HF\uparrow + H_3PO_4 \qquad (II)$$

$$H_2SiF_6 \overset{t}{\rightleftarrows} 2HF\uparrow + SiF_4\uparrow \qquad (III)$$

$$H_2SiF_6 \overset{H_2O}{\rightleftarrows} HF\uparrow + HSiF_5(OH)\ldots. \overset{H_2O}{\rightleftarrows} HF + SiO_2 \qquad (IV)$$

$$(Al,Fe)_2(SiF_6) \overset{H_2O}{\rightleftarrows} 3HF + (Al,Fe)_2SiF_5(OH)_3 \qquad (V)$$

$$A1F_2HSO_4 + 2H_2SO_4 \overset{H_2O}{\rightleftarrows} A1(HSO_4)_3 + 2HF\uparrow \qquad (VI)$$

$$A1F_2H_2PO_4 + 2H_3PO_4 \overset{H_2O}{\rightleftarrows} A1(H_2PO_4)_3 + 2HF\uparrow \qquad (VII)$$

Интенсифицирующими факторами химической активации процесса, в целом, являются добавление серной кислоты в ЭФК, сдвигающей вправо

равновесие реакций I, II, VI, VII, как сильное водоотнимающее средство [5, 6] и использование в качестве теплоносителя при контактном тепломассообмене перегретого водяного пара, сдвигающего равновесие реакций IV-VII за счет пирогидролиза [7, 8]. Эти ингредиенты [6] увеличивают упругость паров H_2O, HF и SiF_4 и, соответственно, скорость их переноса в газовую фазу.

Второй способ инициирования рассматриваемых процессов – механохимический. Он характеризуется методом их осуществления и применяемой для этого аппаратурой, что важно для идентификации механического состояния вещества в момент протекания реакций.

Механическое состояние системы определяется заданием тензора напряжений E(x, y, z, t), как функции пространственных координат и времени [9]. Химическое сродство в любом физико–химическом процессе A определяется как

$$A \equiv \sum_i (\nu'_i \mu'_i - \nu''_i \mu''_i), \qquad (3.4)$$

где $\nu_i \mu_i$ – химический символ и химический потенциал i–го вещества, соответственно, в исходном – ' и конечном – '' состоянии [10].

Для механохимии жидкости в объеме равновесного флюида (жидкости или газа) единственным видом деформации является всестороннее сжатие, а локальное механическое состояние характеризуется значением давления P.

Если в качестве сродства берется стандартное химическое сродство реакции As, связанное с константой равновесия соотношением As = RTlnK, то уравнение

$$\frac{dAs}{dP} = -\Delta V \qquad (3.5)$$

выражает принцип смещения химического равновесия под действием давления [11]. Для химических реакций с переносом, когда исходные вещества и продукты реакций находятся в разных областях пространства, изменения давления ΔP' и ΔP'' при механическом воздействии на систему могут быть разными. Эта разница отражается введением коэффициента передачи давления (трансмиссионного коэффициента) [10].

$$k \equiv \frac{dP''}{dP'}. \qquad (3.6)$$

Тогда основное и наиболее общее уравнение механохимии жидкости имеет вид

$$\frac{dAs}{dP} = \sum_i (\nu_i' \upsilon_i' - k\nu_i'' \upsilon_i''), \qquad (3.7)$$

где υ_i – парциальный молярный объем i–го вещества.

Иллюстрировать это можно изменением состояния конечного продукта на примере испарения сферической капли в газовую фазу в зависимости от ее размера. Благодаря Лапласову давлению 2σ/r (σ – поверхностное натяжение, r – радиус капли) давление внутри капли тем больше, чем меньше ее радиус. Поэтому сродство испарения увеличивается в соответствии с (3.7). Аналогично меняются и скорости указанных процессов. Коэффициент пропорциональности в уравнении (3.7) между скоростью и сродством определяется структурой поверхностного слоя, играющего роль энергетического барьера для испарения.

Эффективным показателем структуры поверхностного слоя можно считать межфазную поверхность – S. Исходя из предположения, что капля фосфорной кислоты имеет сферическую форму, межфазная поверхность может быть определена по уравнению:

$$S = 4\pi r^2 n_k, \qquad (3.8)$$

где n_k – число капель кислоты, которое можно определить, допуская их постоянное число в ходе реакции через массу кислоты – m_o, ее плотность – $\rho_{ЭФК}$ и средний радиус одной капли – r_o в некий момент времени по уравнению

$$n_k \equiv \frac{m_o}{\frac{4}{3}\pi r_o^3 \rho_{ЭФК}}. \qquad (3.9)$$

В реальных условиях механохимическая активация может проявляться за счет значительного увеличения межфазной поверхности при диспергировании кислоты газом–теплоносителем и степени турбулентности, как следствие высокой скорости газовой фазы при противоточном движении фаз. Это позволяет в более мягких температурных условиях значительно ускорить транспорт продуктов реакций из жидкой фазы в переходную и из

переходной в газовую. В случае контактного концентрирования такого можно достичь, используя аппараты, работающие в пенном режиме. Перспективными в этом плане являются аппараты тарельчатого типа, разработанные в ОАО «Воскресенский НИУиФ» [1, 12].

Разработанный концентратор–дефторатор представляет собой вертикальную цилиндрическую колонну с тремя ступенями контакта фаз, взаимодействующих в противотоке, и сепаратором.

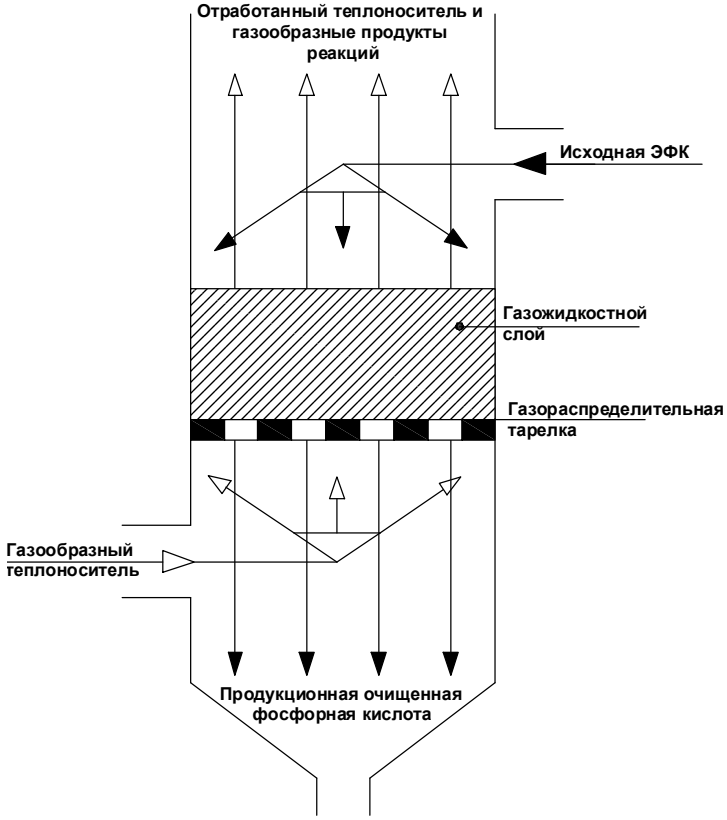


Рис. 3.1. Схема потоков при дегидратации и дефторировании в аппарате тарельчатого типа

Упрощенная схема взаимодействия фаз в реакционной зоне аппарата представлена на рис. 3.1. За реакционную зону условно принимается промежуточный переходный газожидкостной слой, формирующийся на газораспределительной тарелке рабочего пространства аппарата, где, в основном, осуществляются процессы по представленным реакциям. При этом величина реакционной межфазной поверхности определяется площадью сечения аппарата и высотой пенного слоя – h, которая коррелирует с величиной перепада давления в соответствующих точках реакционного пространства.

На практике замеряемым параметром, свидетельствующим о качестве газожидкостного слоя, было использовано изменение давления системы в целом, а также по отдельным ступеням – ΔP, увеличение которого позволяет снизить

температуру процесса. Обработкой экспериментальных зависимостей Р с варьируемыми гидродинамическими параметрами получено уравнением (3.10) [13].

$$\Delta P = 13960 L^{0,46} W^{0,19} F_{св}^{-1,11}, \qquad (3.10)$$

где L – плотность орошения, $м^3/м^2ч$; W – скорость газа, м/с; $F_{св}$ – свободное сечение газораспределительной тарелки, %.

В свою очередь ΔР имеет прямую корреляцию с коэффициентами тепло– и массопередачи, которые общепринято служат критерием эффективности и интенсивности процессов концентрирования и дефторирования ЭФК в двухфазной системе. В работе [8] получены корреляционные зависимости коэффициентов массо– и теплопередачи от перепада давления.

При массопереносе газообразных продуктов реакций (I–VII) в направлении ж→г движущая сила определяется влиянием поверхностных сил, где $P_ж$ – давление жидкой фазы; P_s – давление в переходной фазе – газожидкостном слое с высотой h. Известно [14], что анизотропия давления в переходной области лежит в основе расчета поверхностного натяжения – σ.

$$\sigma = \int_0^h (P_N - P_r) dh, \qquad (3.11)$$

где P_N и $P_г$ – нормальная и тангенциальная составляющие давления.

При переходе от более плотной к менее плотной фазе тангенциальная составляющая давления P_s уменьшается, а разность ($P_ж$ – P_s), соответственно, увеличивается [14]. Тогда, в соответствие с уравнением (3.11), при T = const

$$\left(\frac{d\sigma}{dh}\right)_T \approx P_{ж} - P_s \qquad (3.12)$$

Следовательно, $\left(\frac{d\sigma}{dh}\right)_{Ts} > 0$.

Выражая эффективный коэффициент массоотдачи [15, 16] через химическое сродство, получаем

$$\beta_{эф(ж\to s)} = \beta_Д \left[1 + A_{(ж\to s)} \frac{d\sigma}{dh}\right]; \qquad (3.13)$$

$$\beta_{эф(ж\to г)} = \beta_Д \left[1 + A_{(s\to г)} \frac{d\sigma}{dh}\right], \qquad (3.14)$$

где $\beta_{эф}$ – эффективный коэффициент массоотдачи из жидкой в промежуточную (газожидкостную) фазу и из промежуточной в газовую, $\beta_{д}$ – диффузионный коэффициент массоотдачи.

Здесь величина сродства в (3.14) имеет отрицательное значение, так как перенос осуществляется в направлении меньшего давления.

Согласно [17], коэффициент массопередачи К определяется по выражению:

$$К_{ж\to г} = \frac{1}{\frac{1}{\beta_{эф(ж\to s)}} + \frac{1}{\beta_{эф(s\to г)}}} . \qquad (3.15)$$

Учитывая отрицательное значение $А_{(s\to г)}$, величина $\beta_{эф(s\to г)}$ весьма мала, тогда фактически $К_{ж\to г} \approx \beta_{эф(ж \to г)}$. Таким образом, принимая, что в механохимических процессах в системе жидкость–газ движущей силой при расчете массопередачи является давление, рассчитывались $К_{м}$ по двум вариантам [8]:

- через суммарную упругость паров над фосфорной кислотой на входе и выходе из системы концентратора–дефторатора;
- через перепад давлений ΔР газа на входе в аппарат (теплоносителя) и на выходе из аппарата (отработанного теплоносителя + газообразных продуктов реакции).

Для расчета равновесного давления паров отдельных компонентов над растворами ЭФК использовалась зависимость (3.16) [18]:

$$y_i P = \gamma_i x_i P_i^o , \qquad (3.16)$$

где y_i, x_i – мольная доля компонента в паровой и жидкой фазе; γ_i – коэффициент активности компонента; P_i^o– давление насыщенного пара над чистым компонентом.

Для SiF_4 и HF – P_i^o определяется по методу Ли–Кеслера [19].

По второму варианту $К_{м}$ рассчитывается через те же гидродинамические параметры, что и перепад давления ΔР по уравнению:

$$K_м = 114 L^{0,402} \omega_г^{0,28} F_{св}^{-0,34}.$$

Данная зависимость получается обработкой эмпирических уравнений [8]. Аналогичные результаты получены и при расчете коэффициентов теплопередачи.

Иллюстрация действия МХА на интенсивность процессов дегидратации и дефторирования, протекающих в тарельчатом аппарате, через $K_т$ и $K_м$ приведена в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Сравнение способов дефторирования ЭФК по тепломассопередаче

Способ концентрирования или аппарат	Содержание фтора в ЭФК, %		Степень дефторирования α_F, %	Межфазовая поверхность S_o, $м^2/м^2$	Температура процесса t, °С	Коэффициент теплопередачи $K_т$, $Вт/м^2 \cdot °С$	Коэффициент массопередачи $K_м$, $кг/м^2 \cdot с$
	исходное	конечное					
Поверхностный паровой вакуумный (ВВУ)	0,6 – 0,7	0,35	56,9	нет	150	250	73
Контактный, газовый, в аэрлифтном аппарате	0,6 – 0,7	0,25	69,2	до 9	180	4070	89
Контактный, газовый, пенный, в тарельчатом аппарате	0,6 – 0,7	0,12	85,2	до 280	135	12700	110
Контактный, паровой, пенный в тарельчатом аппарате	0,6 – 0,7	0,05	93,8	до 500	145	18300	207

Известно, что свободная энергия межфазной поверхности является функцией ее заряда. Основное уравнение капиллярности Липмана–Фрумкина связывает изменение поверхностного натяжения и электрических свойств границы раздела фаз [20], которое при постоянной ионной силе раствора (P, T и активность i–го компонента – const) преобразуется в уравнение:

$$d\sigma = qd\varphi, \qquad (3.18)$$

где q – заряд поверхности; φ – потенциал поверхности.

В случае системы ж → г эти величины определяют значение электропроводности кислоты χ, которая совместно с упругостью паров свидетельствует о дегидратации фосфорной кислоты и разложении комплексных фторидов [1].

Согласно теории электропроводности неупорядоченных систем [21], χ зависит главным образом от концентрации свободных протонов, образующихся при разрыве водородной связи, и, в силу их высокой подвижности, являющихся основными носителями электрического тока. При этом χ имеет ионный характер и описывается уравнением

$$\chi = c \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{акт}}{kT}\right), \qquad (3.19)$$

где с – константа; k – постоянная Больцмана.

Уравнение (3.19) является частным случаем зависимости (3.3), выражающей изменение реакционной способности и физико–химических характеристик при механической активации вещества, которая облегчает перенос заряженных частиц, осуществляемый путем диффузии по поверхности ввиду значительного роста последней. Это ведет к снижению энергии активации процесса термической дегидратации и, соответственно, электропроводности кислоты. При механической активации снижается температура дегидратации на всех этапах фазовых переходов.

Зная величину χ, определяемую кондуктометрическим методом, можно рассчитать снижение энергии активации, построив графическую зависимость в координатах $\ln\chi - 1/T$ [7]. Тангенс угла наклона характеризует энергию активации $E_{акт}$ (см. табл. 3.2).

Наиболее заметным эффектом механической активации процессов дегидратации и дефторирования является снижение температуры осуществления этих процессов. Так, при интенсивном тепломассообмене в тарельчатых аппаратах получать СФК (65 % P_2O_5) из ЭФК можно при

температуре 130–140°С, в то время как температура кипения такой кислоты составляет ~ 165–172°С. При этом процесс дегидратации осуществляется не при кипении, а испарении с поверхности без потери интенсивности.

Таблица 3.2

Энергия активации и температура фазовых переходов при получении СФК в различных условиях

Условия проведения процесса	Этап фазовых переходов					
	$H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7$		$H_4P_2O_5 \rightarrow H_5P_3O_{10}$		$H_5P_3O_{10} \rightarrow P_nO_{2n+3}$	
	$\Delta E_{акт}$, кДж/моль	Т, °С	$\Delta E_{акт}$, кДж/моль	Т, °С	$\Delta E_{акт}$, кДж/моль	Т, °С
Нагрев в стакане без перемешивания	72	110	32	180	17	280
При МХА в тарельчатом аппарате	64	85	27	130	14	210

Разложение комплексных фторидов, растворенных в ЭФК по реакциям (V–VII) в статических условиях согласно литературным данным [23, 24] осуществляется при температурах 130–150°С, а при МХА в вышеописанных условиях этот интервал снижается до 90–110°С. Продукты ступенчатого разложения этих соединений после удаления в газовую фазу HF и SiF_4 со временем могут выпадать в осадок, представляющий собой тонкодисперсную гелеобразную массу. В порядке получения очищенной ЭФК предложено проводить указанные процессы при совмещении интенсивного тепломассообмена с адсорбцией на твердых сорбентах и, в частности, на активных углях [6, 18, 25], при которой образуемая твёрдая фаза остаётся на сорбенте.

3.2. Влияние условий дефторирования на состав фосфорной кислоты

Термодинамические расчеты показывают, что фтористые соединения находятся в жидкой фазе в нескольких формах [27, 32]:

– физически растворенные газы, которые находятся в непосредственном равновесии с газовой фазой:

$$HF_{газ} \rightleftarrows HF_{р} \quad \text{(VIII)}$$

$$SiF_{4_{ГАЗ}} \rightleftarrows SiF_{4_{р}} \quad \text{(IX)}$$

– в виде недиссоциированных соединений с водой – гидратов, в диссоциированном виде:

$$HF + H_2O \rightleftarrows HF \cdot H_2O \quad \text{(X)}$$

$$HF \cdot H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + F^- \quad \text{(XI)}$$

$$SiF_{4_{р}} + 2H_2O \rightleftarrows SiF_4 \cdot 2H_2O \quad \text{(XII)}$$

– в форме фторфосфорных кислот и комплексных соединений с алюминием, железом, кремнием и прочее:

$$HF + H_3PO_4 \rightleftarrows HF \cdot H_3PO_4 \quad \text{(XIII)}$$

$$SiF_6^{2-} + Al^{3+} + 3H_2O \rightleftarrows AlF_6^{3-} + SiO_2 \cdot H_2O + 4H^+ \quad \text{(XIV)}$$

Примеси алюминия, железа, а также кальция, магния и др., попадающие в кислоту с минеральным сырьем, затрудняют дефторирование кислоты [32]. Предварительными исследованиями также установлено, что дефторирование ранее используемым классическим методом упаривания с барботированием не позволяет получить чистую фосфорную кислоту (см. рис. 3.1, 3.2). В ряде работ показано, что соединения фтора, являются составной частью сложных комплексов на основе ионов железа, алюминия, кальция, кремния и фосфора [26 – 32].

Таблица 3.3

Материальный баланс процесса концентрирования и дефторирования ЭФК «Т2»

Статья прихода	кг/т P_2O_5	мас.%	Статья расхода	кг/т P_2O_5	мас.%
Исходная ЭФК	2427,18	100,0%	Концентрированная ЭФК	1587,30	100%
P_2O_5	1000,0	41,20%	P_2O_5	1000,0	63%
SO_3	19,66	0,81%	SO_3	19,66	1,24%
HF (F)	2,112	0,09%	HF (F)	0,06	0,004%
H_2SiF_6 (F)	15,049	0,62%	H_2O	567,13	35,7%
Fe	0,388	0,02%	Fe	0,39	0,02%
H_2O	1389,9	57,26%	H_2SiF_6 (F)	0,06	0,004%
Топочные газы	4979,82	100,0%	Отходящие газы	5819,71	100%
N_2	3745,24	75,2%	N_2	3745,24	64,35%
H_2O	189,75	4%	H_2O	1012,60	17,4%
CO_2	223,25	4%	O_3	802,70	13,8%
O_2	802,70	16%	CO_2	223,25	3,8%
Прочее	18,87	0,38%	SiF_4 (F)	14,67	0,25%
Итого:	7407,01	100,0%	HF (F)	2,35	0,04%
			Прочее	18,87	0,32%
			Итого:	7407,01	100%

Для описания состава газовой и жидкой фазы был произведён анализ на содержание компонентов и составлен материальный баланс по компонентам с учётом состава топочных газов после сжигания. Материальный баланс по сжиганию природного газа рассчитан, исходя из потребностей по концентрированию кислоты «Т2» до кондиции марки «Улучшенная». Баланс по процессу концентрирования представлен в таблице 3.3. Из таблицы видно, что отходящие после процесса топочные газы содержат в своём составе значительное количество паров воды и соединения фтора. Показанные в таблице данные по балансу сопоставлены с анализами абсорбционной воды после санитарного абсорбера для очистки отходящих топочных газов от

соединений фтора. Баланс показывает реальное распределение компонентов в газовой и жидкой фазах по соответствующим составляющим.

В лабораторных условиях, поскольку основное внимание уделено соединениям фтора, было количественно определено распределение фтористых соединений по осаждающейся твёрдой, жидкой и отходящей газовой фазам.

Очистку ЭФК проводили на лабораторной установке путём упаривания технической ЭФК («Т2») с составом: 39% P_2O_5, 0,052% F; 0,12 % SO_4, 1,35% SiO_2, 0,017% Al_2O_3, ρ = 1,322 г/см^3. Процесс проводили при температуре 90°С барботированием воздуха со скоростью 1,3 л/мин, при поддержании постоянной концентрации P_2O_5 путём добавления дистиллированной воды. Выделяющиеся при дефторировании газы в виде HF и SiF_4 поглощали щелочными водными растворами, которые анализировали на содержание соединений фтора и кремния химическими методами [26, 30–32].

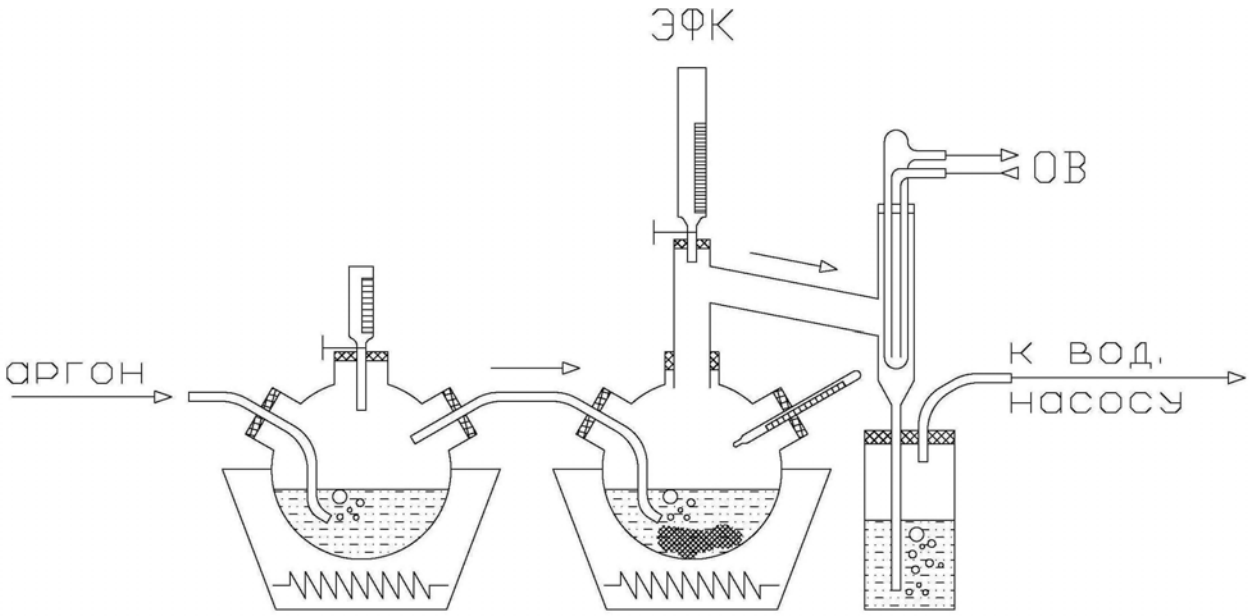


Рис. 3.2. Схема лабораторной установки

Размер частиц осаждающейся твёрдой фазы в ЭФК изучен методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) [33]. Он наиболее пригоден, так как первичный размер частиц составил 40–70Å [34, 35]. Другие способы идентификации при столь малых параметрах частиц не применимы. Далее очищенная кислота анализировалась на содержание соединений фтора. Конденсат, улавливаемый колбой–ловушкой (см. схему установки, рис. 3.2) и

нейтрализованный раствором щелочи NaOH также анализировался на содержание фтора. Таким образом, удалось выявить общий баланс распределения фтора по фазам для процесса дефторирования ЭФК.

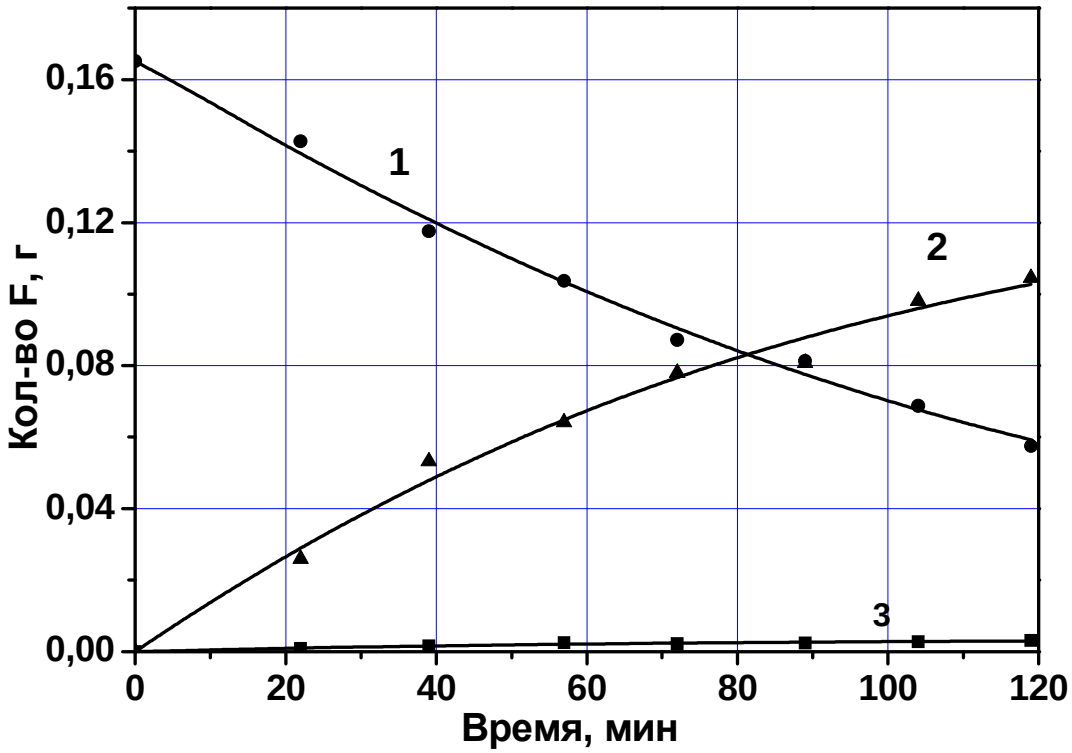


Рис. 3.3. Баланс изменения содержания соединений фтора по фазам при дефторировании ЭФК (40% P_2O_5, Т2) с отдувкой воздухом при 90 °С:
1–жидкая; 2–газовая; 3–твердая фазы

Баланс удобно представить в графической форме, где каждая кривая характеризует количественное изменение содержания фтора по соответствующим фазам в процессе дефторирования в массовых единицах. Из рисунка видно каким образом происходит реальное удаление примесей из кислоты и, что наряду с газовой, фтористые соединения удаляются и в твёрдую фазу.

Источником осадка в кислоте являются, как показали исследования, соединения Al, Fe, Si. В частности, нерастворимые комплексы Al и Fe дают

первичные зародыши [34, 35], а соединения Si, к каковым относится кремнегель SiO_2, вместе с первыми образуют сложный осадок, а также соединения с общей формулой $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5 \cdot zHF \cdot nH_2O$.

3.3. Кинетические закономерности процесса дефторирования экстракционной фосфорной кислоты в режиме интенсивного тепломассообмена

Метод упаривания и отдувки в общей технологии очистки ЭФК наиболее эффективен. Данная стадия очистки является определяющей по отношению к качеству получаемого продукта, поэтому её совершенствование позволяет разработать новую технологию, отвечающую особенностям метода тонкой очистки ЭФК и потребностям рынка очищенных и пищевых фосфорных кислот.

Процесс дефторирования при отдувке был изучен в лабораторных и полупромышленных условиях, полученные данные были обработаны и выявлены кинетические закономерности процесса.

На основании ряда стехиометрических и кинетических измерений установлено, что при удалении фтористых соединений в газовую фазу происходит гидролиз фторсодержащих комплексов железа, алюминия и кремния и создаются условия для выделения этих примесей в осадок. Таким образом, при очистке ЭФК от фтористых соединений одновременно удается и понизить концентрацию ряда других примесей. Вместе с тем, процесс разрушения фторсодержащих комплексов приводит к образованию гелеобразного осадка на основе гидроксидов кремния или кремниевой кислоты и гидроксидов алюминия и железа. Обладая высокой удельной поверхностью, указанные соединения значительно осложняют процесс дефторирования, сорбируя продукты гидролиза. Ряд авторов указывают на ступенчатый характер гидролиза при замещении фторид иона на гидроксид ион.

$$H_2SiF_6 \overset{H_2O}{\rightleftarrows} HF + HSiF_5(OH) \overset{H_2O}{\rightleftarrows} HF + SiF_4(OH)_2 \overset{H_2O}{\rightleftarrows} HF + SiF_3(OH)_3 \overset{H_2O}{\rightleftarrows} HF + SiF_2(OH)_4 \overset{H_2O}{\rightleftarrows} HF + SiF(OH)_5 \overset{H_2O}{\rightleftarrows} HF + Si(OH)_4 \quad (XV)$$

Процесс разрушения фтористых соединений осложнён коагуляционными явлениями и адсорбционно–химическим равновесием, где в качестве адсорбента выступают продукты гидролиза фторкомплексов. На данный механизм указывает характер изменения концентрации в жидкой фазе фторид–иона при длительном сроке наблюдения. Даже после отдувки некоторого количества фтористых соединений содержание F–иона в фосфорной кислоте при хранении постепенно повышалось. Стехиометрическими расчетами установлено, что Al и Fe могут образовывать соединения не только в виде фторкомплексов по (XIV), но и в виде кремнефторидов $(Al,Fe)_2[SiF_6]_3$, которые впоследствии постепенно гидролизуют. Подобно процессу (XVI) может проходить последовательное замещение фторид ионов с образованием HF:

$$(Al,Fe)_2[SiF_6]_3 \rightleftarrows 3HF + (Al,Fe)_2[SiF_5(OH)]_3 \text{ и т.д.} \quad \text{(XVI)}$$

По данным, полученным методом МУР, для твёрдой фазы происходит рост размера кристаллитов от 30–40 до 100–150 Å. Таким образом, процесс кристаллизации, который наблюдали по дифракции рентгеновских лучей, приводит к повышению концентрации F^-. Поэтому лимитирующим фактором данного процесса является не разность парциальных давлений фторсодержащих газов HF и SiF_4, а процессы разрушения и кристаллизации фторкомплексов, протекающих жидкой фазе. Ранее было показано (рис. 3.1), что при производстве очищенных марок кислот, получаемых путём многократной отдувки, на этой стадии не удаляется часть фтора, находящегося в ЭФК в связанном состоянии, то есть в виде соединений второго типа. Для более подробного объяснения процесса было принято провести ряд экспериментов. Часть из них проводилась на полупромышленной установке концентраторе–дефтораторе тарельчатого типа, а часть в лабораторных условиях (установка на рис. 2.1).

Исходное содержание фтора в кислоте «Т2», подаваемой на дефторирование, составляло ~ 720 ppm.

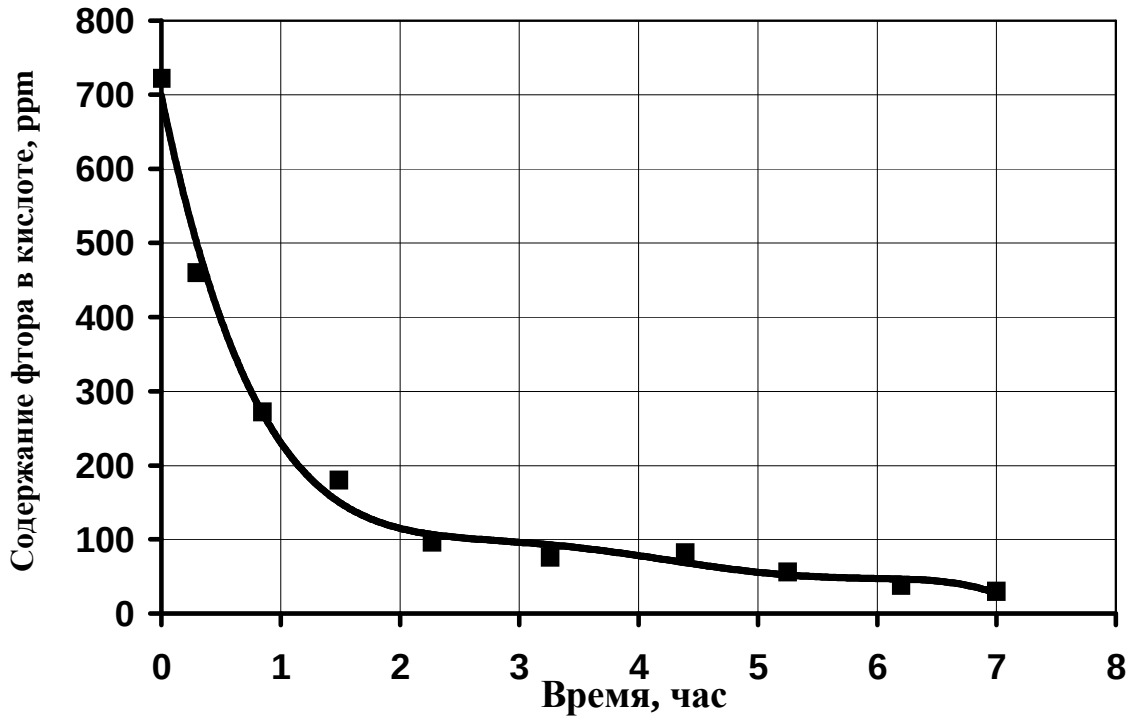


Рис. 3.4. Изменение содержания HF в очищенной фосфорной кислоте "Т2" при отдувке в концентраторе-дефтораторе с течением времени (t = 90°С)

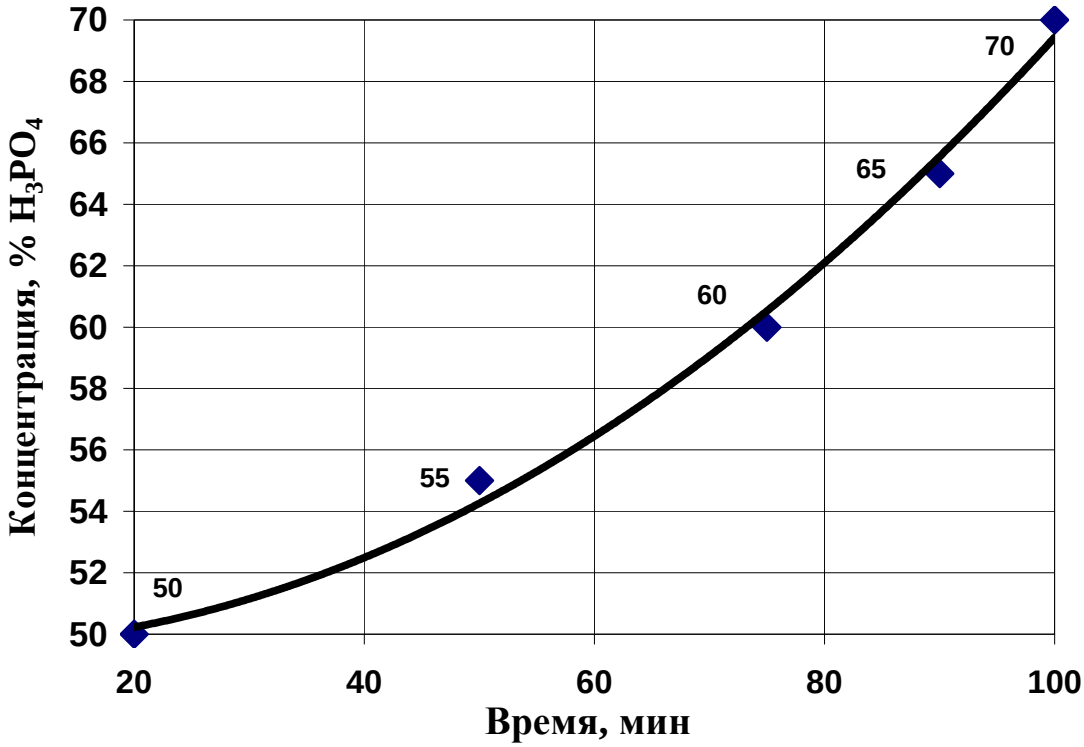


Рис. 3.5. Изменение концентрации ЭФК при её упаривании с отдувкой топочными газами (t = 90 С)

Из рисунка 3.4 можно видеть интенсивное снижение концентрации фтора в течение первых двух часов, а после 2,5 часов дефторирования кривая приобретает форму ассимптомически приближающейся к оси времени. При этом, чтобы получить кислоту с концентрацией < 50 ppm, требуется не менее 6-7 часов общего времени отдувки. Увеличение и без того продолжительного времени дефторирования заметных улучшений в глубине очистки не даёт. Теоретически, можно считать, что для полного удаления фтора необходимо ∞ время. Объективной причиной такого поведения системы при проведении процесса отдувки фтористых соединений является изменение состава очищенной кислоты при выдержке. То есть, такое изменение состава объясняется достаточно медленным разложением комплексных соединений со фтором, где в качестве комплексообразующих элементов выступают металлы Al, Fe или Si.

На рисунке 3.5 представлен процесс концентрирования по P_2O_5 при получении очищенной ЭФК.

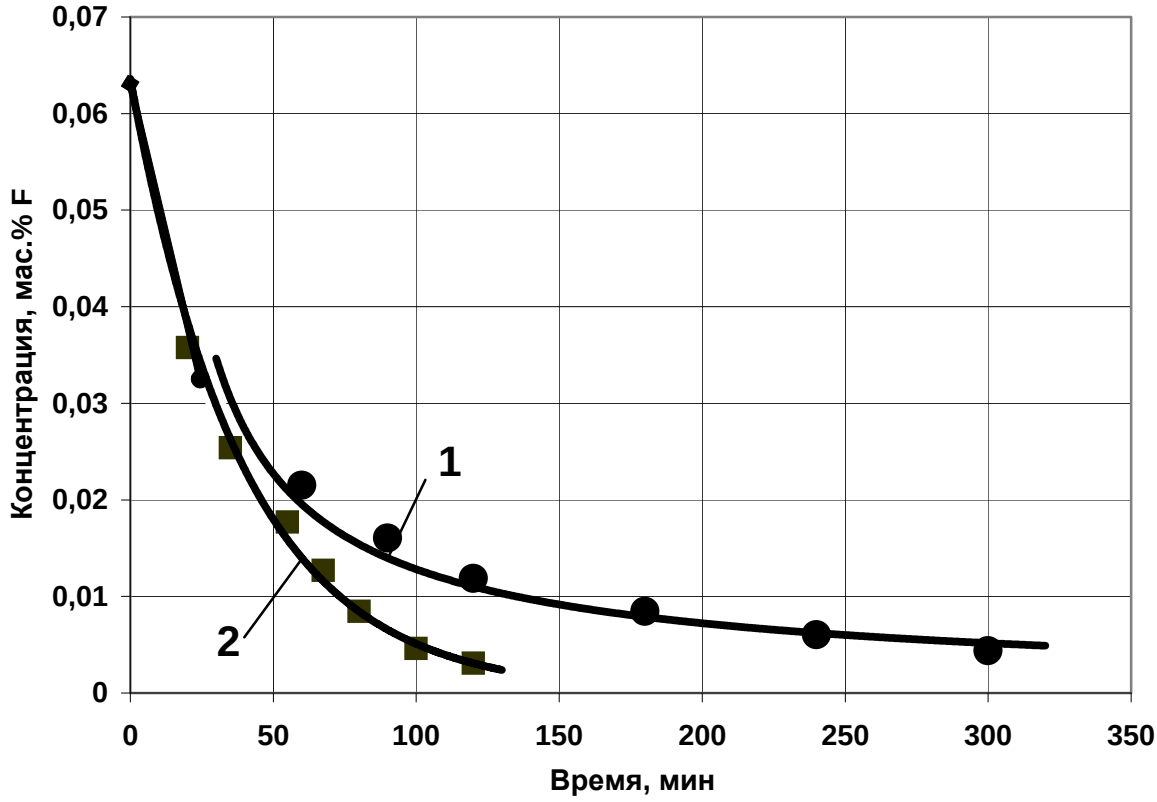


Рис. 3.6. Кинетика дефторирования ЭФК марки «Т2»
1 – без отдувки (t = 120°C); 2 – с отдувкой воздухом (t = 90°C).

Если процесс вести без поддержания фосфатной части, то при отдувке концентрирование кислоты осуществляется около 2 часов, т.е. в 3 раза быстрее, чем дефторирование до нужной концентрации F. Связано это с тем, что давление водяных паров над ЭФК значительно выше давления паров фтористых соединений и, соответственно, скорость отдувки фтора ниже скорости концентрирования кислоты. Постоянство концентрации фосфорной кислоты производят путём добавления артезианской воды с целью воспрепятствования повышению вязкости и плотности [36, 37] и обеспечения оптимальности проведения процесса отдувки по расходу водяных паров [38]. Это также обеспечивает равенство количеств испаряемой и добавляемой воды и позволяет использовать многократную циркуляцию кислоты через дефторатор. Данный процесс осуществляется в интервалах температур 80 – 95°С при удельной газожидкостной нагрузке в аппарате, равной $(2 – 30)\cdot10^3$ м$^{-2}$.

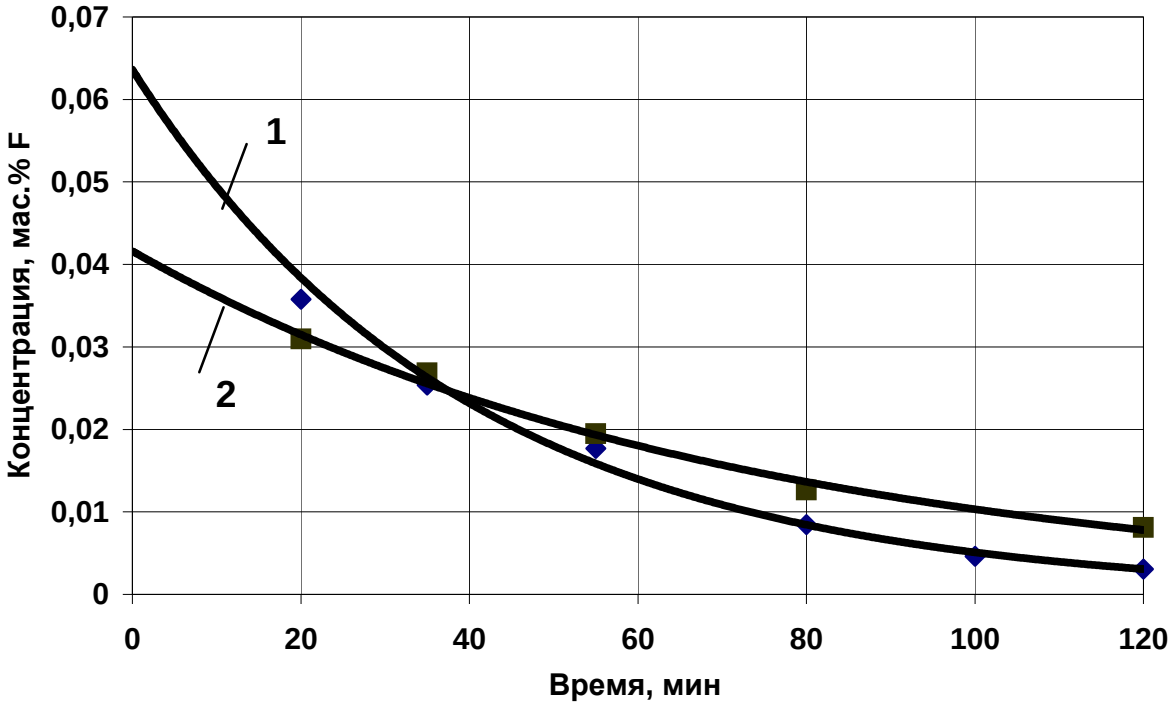


Рис. 3.7. Изменение концентрации фтористых соединений при дефторировании ЭФК с отдувкой воздухом (t = 90°С):

1 – соединения HF (1-й тип); 2 – $[SiF_6]^{2-}$ и др. комплексы (пер. F, 2-й тип)

Проведение эксперимента в лабораторных условиях дало непротиворечащие результаты. Для этого было проведено упаривание с отдувкой путём барбатирования через слой кислоты воздуха под вакуумом для

одного опыта и в отсутствии отдувки при повышенной температуре, соответствующей температуре кипения – для другого.

Устойчивость анионных фторидных комплексов достаточно высока [39] и возрастает с ростом температуры [40]. Следовательно, скорость разрушения этих соединений при высокой температуре (t = 120°C) будет гораздо медленнее и процесс будет идти с более продолжительной подпиткой содержания HF и в меньшей степени SiF_4 при их разрушении (комплексов).

Несколько иной вид имеет кривая 2 на рисунке 3.6. В данном случае процесс проводили с отдувкой воздухом при пониженной температуре 90°C. Из графика видно, что за счёт отдувки в этом случае общая интенсивность удаления фтора гораздо больше. При этом, до той же 50-й минуты снижение кривой не на много интенсивнее, чем в случае без отдувки, а впоследствии удаление происходит быстрее, и HF не накапливается в такой степени, поскольку при 90°C и интенсификации процесса путём барбатирования и отдувки воздуха происходит более быстрое разрушение комплексов. Тем не менее, не удается получить кислоту с содержанием HF ниже 0,004%, даже при увеличении времени отдувки. Однако показано, что общее время удаления фтора в первом случае достигает 300 минут (5 часов), а во втором около 120 минут (2 часа). Поэтому использование отдувки способствует повышению эффективности и скорости процесса.

Существование медленно разрушающихся соединений можно выявить (рисунок 3.7), проанализировав содержание фтора и кремния при упаривании с отдувкой. Были выявлены соединения SiF_6^{2-}, отрицательные фторкомплексы типа $MeF_n^{(3-n)}$, где в качестве Me выступает Al^{3+} и Fe^{3+}. Эти комплексы обладают большой устойчивостью [28, 29, 40-42]. Основные процессы в растворах между такими соединениями ЭФК, могут иметь равновесие следующего характера [26, 27, 41]:

$$SiF_6^{2-} + Al^{3+} + 3H_2O \rightleftarrows AlF_6^{3-} + SiO_2 \cdot H_2O + 4H^+ \qquad \text{(XVII)}$$

$$SiF_4 + 2Al^{3+} + 4H_2O \rightleftarrows 2AlF_2^+ + SiO_2 + 4H^+ \qquad \text{(XVIII)}$$

Процесс (XVII) [41] проходит в фосфатных системах с образованием в растворе более прочных комплексов, чем SiF_6^{2-}, которые препятствуют процессу обесфторивания. Константы устойчивости для алюмокомплексов выше, чем для кремнефторид-иона. Основной из них AlF_6^{3-}, кроме того возможно образование и других комплексов $[AlF_2]^+$ и $[AlF]^{2+}$, а также трёхфтористого алюминия, обладающего большой прочностью.

Ионы железа также образуют комплексные соединения с ионами фтора: $[FeF_4]^-$, $[FeF_6]^{3-}$, и в процессах систем ЭФК отвечают равновесию:

$$SiF_6^{2-} + Fe^{3+} + H_2O \rightleftarrows FeF_6^{3-} + SiO_2 \cdot H_2O + 4H^+, \qquad \text{(XIX)}$$

которое подтверждается стехиометрическими расчётами составов осадков и анализом кислоты. Однако комплексы Fe^{3+} менее устойчивы, чем комплексные фториды алюминия [26, 28, 29, 41]. Кроме того, незначительные следы ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}, которые хоть и не учитываются, но всё же присутствуют в растворе кислоты, могут давать с кремнефтористоводородной кислотой достаточно прочные соединения типа $CaSiF_6$, $MgSiF_6$, тем самым способствуя уменьшению выделения соединений фтора в газовую фазу при упаривании и отдувке ЭФК.

Опять же, если обратить внимание на процессы (XVII – XIX), можно видеть образование геля кремниевой кислоты с общей формулой $SiO_2 \cdot nH_2O$ (кремнегеля), что подтверждено химическими методами анализа. Это соединение также необходимо удалять.

В связи с этим при получении пищевых фосфорных кислот основное внимание необходимо обратить не только на очистку от легколетучих соединений фтора, но и очистку и от так называемых связанных форм фтора, то есть фтористых соединений, находящихся в форме кремнефтористоводородной кислоты – H_2SiF_6, её производных, комплексов Al^{3+} и Fe^{3+} и др. Также необходимо обратить внимание на возможность удаления других равновесных соединений типа кремнегеля или алюмогеля.

На основании полученных экспериментальных и литературных данных можно заключить, что ЭФК, как многокомпонентная система, содержит в своём составе массу примесных соединений, находящихся в сложном равновесии

между собой и самой фосфорной кислотой. В литературе уже были рассмотрены многокомпонентные системы подобные ЭФК и тем не менее говорилось от недостаточности данных о равновесных состояниях.

На сегодняшний день по результатам исследований и многократных обсуждений с уверенностью можно утверждать, что равновесия, известные для кремний- и фторсодержащих систем [43, 44] применимы и для системы типа P_2O_5-HF-SiO_2-SO_3-H_2O-Me_2O_3. Итак, между рассматриваемыми легколетучими соединениями в растворённом состоянии имеются следующие основные равновесия:

$$HF_{ж} \rightleftarrows HF_{г} \qquad \text{(XX)}$$

$$SiF_{4ж} \rightleftarrows SiF_{4г} \qquad \text{(XXI)}$$

$$SiF_{4р} + 2H_2O \rightleftarrows 4HF + SiO_2 \qquad \text{(XXII)}$$

$$HF + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + F^- \qquad \text{(XXIII)}$$

$$2F^- + SiF_{4р} \rightleftarrows SiF_6^{2-} \qquad \text{(XXIV)}$$

Как показано [43 – 45], равновесия (XX)– (XXIV) могут смещаться в том или другом направлении при определённых условиях: температура, pH-среды, концентрация примесей и т.д. В данном случае процесс непосредственного удаления фтора в газовую фазу описывается смещением процессов (XX) и (XXI) вправо, то есть в сторону газообразных продуктов процесса дефторирования. Потенциально степень перехода этих соединений из жидкой фазы в газовую характеризуется давлением паров летучего компонента над раствором ЭФК [45, 46]. Равновесия (XXII)– (XXIV) существуют в жидкой фазе и влияют на (XVI) и (XVII) в зависимости от степени их смещения и ответной концентрации летучего компонента. Ряд ранее упомянутых равновесных процессов с Al, Fe и Si (I–III) [47 – 48], а также образования фторфосфорной кислоты [47 – 49]:

$$H_2SiF_6 + 2H_3PO_4 \rightleftarrows 2H_2PO_3F + SiF_4 + 2H_2O$$

$$H_2SiF_6 + H_3PO_4 \rightleftarrows HPO_2F_2 + SiF_4 + 2H_2O$$

влияют на процессы дефторирования, а следовательно, на давление их паров над раствором ЭФК и скорость удаления в газовую фазу в условиях дефторирования.

В связи с этим проведён расчёт равновесных давлений паров над раствором ЭФК.

Для расчета равновесного давления паров над растворами используют зависимость:

$$y_i \cdot P = \gamma_i \cdot x_i \cdot P_i^o, \quad (3.21)$$

где y_i, x_i – мольная доля компонента в паровой и жидкой фазе; γ_i – коэффициент активности компонента; P_i^o – давление насыщенного пара над чистым компонентом.

Давление насыщенного пара над чистым компонентом для SiF_4 и HF определено по методу Ли-Кеслера [156]

$$\ln P_i^o = f_i^{(o)} + \omega_i \cdot f_i^{(1)} \quad (3.22)$$

$$f_i^{(o)} = 5{,}92714 - \frac{6{,}09648}{(T/T_i^c)} - 1{,}28862 \cdot \ln(T/T_i^c + 0{,}169347 \cdot (T/T_i^c)^6 \quad (3.23)$$

$$f_i^{(1)} = 15{,}2518 - \frac{15{,}6875}{(T/T_i^c)} - 13{,}4721 \cdot \ln(T/T_i^c + 0{,}43577 \cdot (T/T_i^c)^6, \quad (3.24)$$

где T_i^c – критическая температура $T_{SiF_4}^c$ = 259 К, T_{HF}^c = 461 К [51];

фактор ацентричности:

$$\omega_i = \frac{\ln P_i^c - 5{,}92714 + 6{,}09648 \cdot (T_i^b/T_i^c)^{-1} + 1{,}28862 \cdot \ln(T_i^b/T_i^c) - 0{,}169347 \cdot (T_i^b/T_i^c)^6}{15{,}2518 - 15{,}6875 \cdot (T_i^b/T_i^c)^{-1} - 13{,}4721 \cdot \ln(T_i^b/T_i^c) + 0{,}43577 \cdot (T_i^b/T_i^c)^6}, \quad (3.25)$$

где P_i^c – критическое давление, $P_{SiF_4}^c$ = 36,7 атм., P_{HF}^c = 64 атм.

T_i^b – температура кипения, $T_{SiF_4}^b$ = 187 К, T_{HF}^b = 292,7 К [51].

Проведенные расчеты показали, что при равной концентрации в растворе физически растворенных HF и SiF_4 давление паров SiF_4 в 300 – 500 раз выше, чем HF. С увеличением температуры давление паров SiF_4 растет значительно быстрее, чем HF. Концентрация физически растворенного SiF_4 в жидкой фазе очень низкая, а скорость удаления фтора в газовую фазу в виде SiF_4 лимитируется устойчивостью кремнефтористоводородной кислоты и комплексов Fe и Al на ее основе. Расчёты парциальных давлений для различных систем проведены с использованием уравнения Антуана, на

основании которых было установлено, что несмотря на то, что полное удаление HF лимитируется устойчивостью комплексов Fe и Al, выделение SiF_4 доминирует при t < 85 – 90 С, а при t > 90 С с учётом избытка свободной HF в ЭФК наиболее интенсивно в газовую фазу выделяется HF, а в связи с повышением температурной устойчивости ряда комплексов (например Al) [28, 29, 40], этот процесс, очевидно, прогрессирует в ещё большей степени, что наблюдается на практике.

Действительно, несмотря на то, что у авторов [45, 46, 52, 53, 74] информация, связанная с соотношением давлений паров над раствором HF и SiF_4, несколько расходится и, казалось бы, порой противоречивая, всё же это объясняется различным составом систем и варьируемым температурным интервалом. Например [45], имеется конкретная информация, показывающая, что при 80^{o}С доминирует давление SiF_4, а при температуре t > 90°С давление паров HF - при концентрациях кислоты от 35 до 53% P_2O_5. Кроме того, состав систем зачастую совершенно не совпадает, что и является причиной изменения соотношения фтористых соединений над раствором (и парциальных давлений паров над ним).

Итак, учитывая тенденцию к смещению равновесий между примесными компонентами в ЭФК, каждая из вышеперечисленных примесей способна в зависимости от её концентрации и условий проведения процесса дефторирования по своему влиять на общую картину очистки кислоты. Поэтому необходимо подробно рассмотреть влияние примесей на интенсивность процессов дефторирования. Особый интерес с точки зрения воздействия на структуру ЭФК вызывают такие примеси как SO_3, Fe^{3+}, Al^{3+}, а также Si^{4+}. Во-первых, их концентрация выше по сравнению с остальными; во-вторых, наибольшее число равновесий связано с содержанием этих компонентов и они наиболее активно участвуют в связывании и разрушении комплексов и влияют на структуру растворов H_3PO_4, изменяя такие её характеристики, как вязкость и плотность.

Таким образом, учитывая, что в системе ЭФК-примеси образуются кремнегель $SiO_2 \cdot nH_2O$, соосаждающиеся комплексные соединения Al и Fe, с составом $MeF_n^{(3-n)}$, кремнефториды Ca, типа $CaSiF_6$ и другие твёрдовзвешенные компоненты с общей формулой $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5 \cdot zHF \cdot nH_2O$, необходимо рассмотреть и исследовать способы удаления этих частиц из ЭФК. В связи с этим необходимо исследовать методы воздействия на рассматриваемую систему ЭФК-примеси с целью интенсификации процессов её очистки и отделения примесей, а также особенности влияния структурных примесей на процессы дефторирования ЭФК.

3.4. Влияние примесей серной кислоты, кремния, железа и алюминия на процесс дефторирования экстракционной фосфорной кислоты

Большой интерес представляет исследование влияния примесей на процессы удаления фтора в газовую фазу при отдувке ЭФК. С этой целью, используя исходную кислоту – ЭФК «Т2», каждую стандартную примесь повышали в концентрации по отдельности, либо использовали чистую (термическую) [54] кислоту с добавлением строго нормированного количества HF, SiF_4 (в виде H_2SiF_6) и конкретной изучаемой примеси.

Проведен анализ влияния примесей Al_2O_3, Fe_2O_3, SiO_2 и H_2SO_4 на скорость удаления фтористых соединений в газовую фазу при упаривании кислоты марки «Т2». Предложено производить определение влияния 3-х основных компонентов ЭФК на дефторирование при добавлении этих примесей с установлением концентрации в каждом случае до 5 %.

В работах [26, 27, 55] показано, что соединения кремния ($SiO_2 \cdot H_2O$) ранее использовали для интенсификации дефторирования. Однако, на практике это не зарекомендовало себя по следующим двум причинам:

1) кремниевые соединения при гидролизе газообразного SiF_4 с образованием $SiO_2 \cdot H_2O$ дают инкрустацию на внутренней поверхности оборудования, что осложняет последующее проведение процесса;

2) введение соединений кремния не позволит ускорить процесс получения очищенной ЭФК, поскольку будет способствовать частичному восстановлению кремнефтористых солей.

Поэтому для исследований использовались 3 компонента: Al_2O_3, Fe_2O_3, H_2SO_4.

Влияние примесей показано на рисунке 3.8. Кривая дефторирования (рис. 3.8, кр. 3) выражает снижение содержания общего фтора лишь на 0,01 %. Из этого видно, что примесь алюминия является серьёзным препятствием процессам удаления фтора из ЭФК. Алюминий – единственная примесь, которая проявляет столь сильное отрицательное влияние на степень дефторирования. Иначе влияет на рассматриваемый процесс Fe_2O_3 (рис. 3.8, кр.

3). В сравнении с исходной кислотой, до 120 минут от начала процесса при влиянии железа на ЭФК скорость дефторирования выше, а на 120 минуте кривая для железа пересекается с кривой дефторирования исходной кислоты. Это объясняется следующим фактором: на начальном этапе процесс дефторирования происходит за счёт разрушения фторкомплексов железа, образованных изначально в ЭФК Fe^{3+}. Образование летучих HF и SiF_4 в растворе происходит из-за постоянного разложения кремнефтористого комплекса $SiF_6^{2-} = SiF_4 + 2HF$. Вообще такая разница в поведении двух, казалось бы, близких по природе примесей объясняется тем, что комплексные соединения алюминия в значительной степени более устойчивы, чем подобные соединения железа [27, 40].

Более того, можно утверждать тот факт, что из всех связанных соединений фтора именно соединения алюминия играют наибольшую роль, как препятствие процессов дефторирования. Наряду с другими примесями соединениям алюминия также было уделено внимание и установлен ряд зависимостей по осаждению фтора из ЭФК в виде соединений типа AlF_3.

Для сравнения на рисунке 3.8 приведена кривая дефторирования исходной кислоты «Т2». Как видно, до 100-120 минут катионы металлов влияют на систему ЭФК таким образом, что интенсивность снижения концентрации общего фтора оказывается промежуточной (кривая проходит ниже, чем для процесса с Al^{3+}, и выше, чем при влиянии Fe^{3+}). Общая же величина снижения концентрации $F_{общ.}$ (кр. 1, 3, 4 рис. 3.8) при проведении процесса с исходной ЭФК оказывается выше, чем в присутствии катионов. Итак, избыток ионов металлов Al^{3+} и Fe^{3+} оказывает отрицательное влияние на общую интенсивность процесса дефторирования.

Особый интерес из всех примесей по воздействию на раствор ЭФК представляет избыток H_2SO_4. Данная примесь показала активирующее воздействие на процесс дефторирования. По экспериментальным данным можно видеть, что достижение необходимой нормы по содержанию фтора для кислоты низкого пищевого качества, составляющего 0,005 % F^-, при

воздействии серной кислоты на ЭФК происходит уже за 65 минут от начала процесса в сравнении с воздействием остальных примесей 140–160 минут.

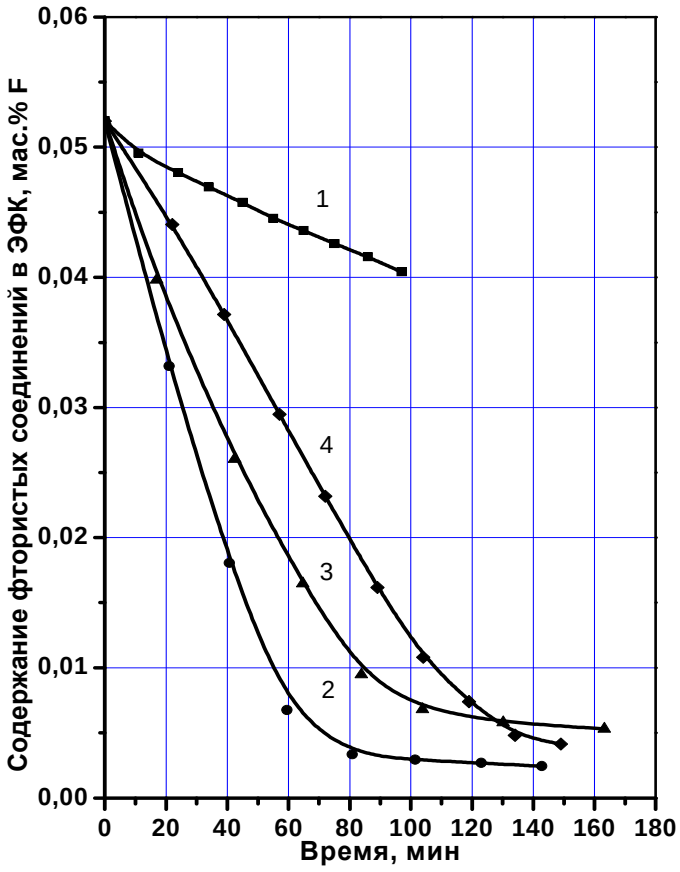


Рис. 3.8. Изменение содержания фтористых соединений при дефторировании ЭФК (40% P_2O_5, «Т2») с отдувкой воздухом (t = 90°С):
1 - ЭФК + 5% Al_2O_3; 2 - ЭФК + 5% H_2SO_4; 3 - ЭФК + 5% Fe_2O_3; 4 - исходная ЭФК.

Итак, установлено, что наиболее эффективно дефторирование проходит в присутствии серной кислоты, а соединения кремния, железа и алюминия затрудняют очистку и препятствуют удалению фтора [56].

О влиянии примеси серной кислоты на процессы дефторирования ЭФК в литературе практически не имеется конкретных сведений и, как правило, речь идёт о разложении фосфатного сырья [423, 57 - 59]. Одной из основных характеристик, позволяющих судить об интенсивности прохождения рассматриваемого процесса, является скорость дефторирования, которая считается следствием величины парциальных давлений соединений фтора над раствором ЭФК. Изменение состава кислоты оказывает существенное влияние на эти характеристики. На рис. 3.9 представлено изменение скорости дефторирования при проведении процесса концентрирования кислоты марки «Т2» с добавлением H_2SO_4 до 5-ти %.

При дефторировании исходной ЭФК с небольшой концентрацией примеси серной кислоты 0,5–1% H_2SO_4 начальная скорость составляет в пересчёте на фтор 0,0042 мг/мин·г. Образование твёрдой фазы обнаруживается

при длительной выдержке кислоты, спустя несколько суток, в результате концентрация фтора в жидкой фазе повышается. Таким образом, процесс разрушения комплексных соединений фтора является лимитирующей стадией и тормозит процесс дефторирования. Серная кислота ускоряет процесс выделения фтористых соединений в газовую фазу на начальных этапах дефторирования. Причём скорость процесса составляет от 0,009 мг/мин·г (рис. 3.9, кр.2), но в дальнейшем скорость существенно снижается, что не позволяет достичь необходимой глубины очистки. При исследовании причин данного явления обнаружено, что при введении H_2SO_4 преимущественно выделяется HF. О характере протекающих в жидкой фазе процессов можно судить по соотношению компонентов HF и SiF_4 в газовой фазе над раствором (рис. 3.10). Так, например, соотношение HF/SiF_4 в результате введения серной кислоты повышается от 10 (кр.1) до 100 (кр.2). Следовательно, причиной снижения скорости дефторирования при введении H_2SO_4 является накопление кремниевых соединений (SiO_2) в результате распада кремнефтористоводородной кислоты [60]:

$$SiF_{4_р} + 2F^- \rightleftarrows SiF_6^{2-} \qquad \text{(XXV)}$$

$$SiF_4 + 2H_2O \rightleftarrows SiO_2 + 4HF \qquad \text{(XXVI)}$$

Выделение HF в газовую фазу приводит к тому, что соотношение HF/SiO_2 в жидкой фазе уменьшается, как это показывает практика, что является следствием разрушения комплексных соединений и в конечном итоге образования гелеобразных тонкодисперсных осадков в ЭФК:

$$2H^+ + SiF_6^{2-} + 3H_2O \rightleftarrows 2H^+ + 6F^- + SiO_2 \cdot H_2O\downarrow \qquad \text{(XXVII)}$$

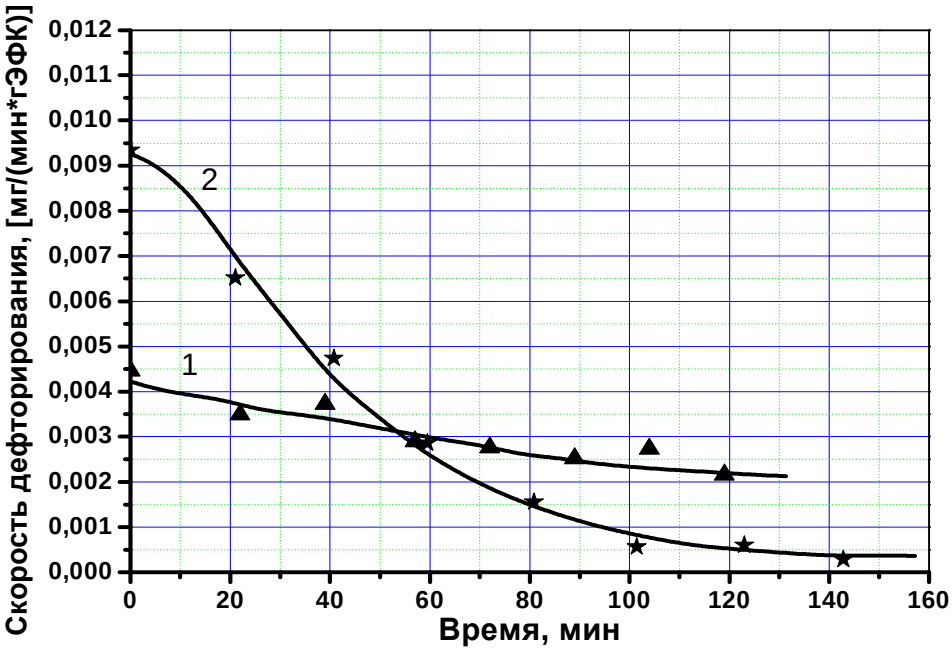


Рис. 3.9. Изменение скорости дефторирования ЭФК в пересчёте на фтор при отдувке воздухом при 90°С:
1 - ЭФК; 2 - ЭФК + H_2SO_4 (5 %)

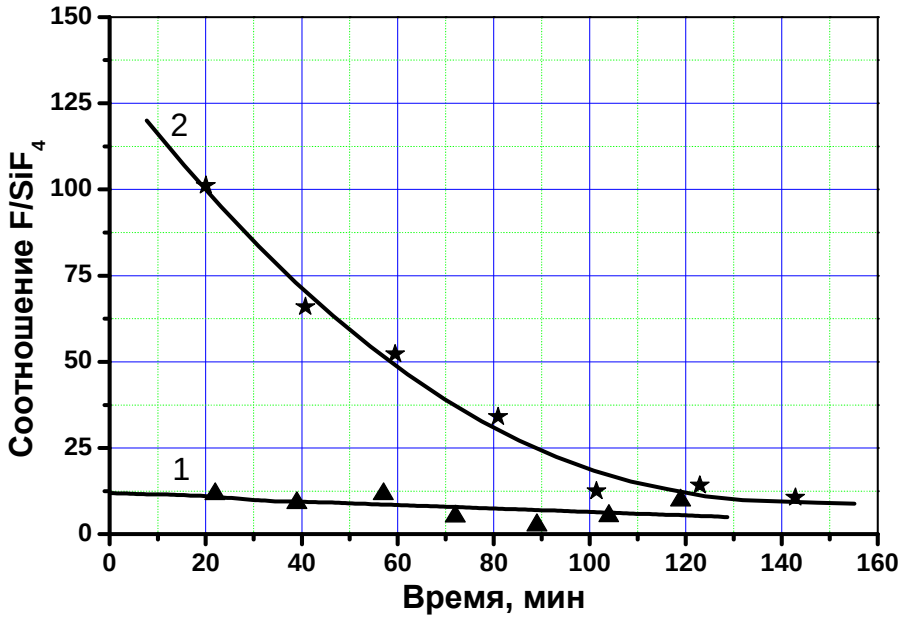


Рис. 3.10. Изменение состава газовой фазы над раствором ЭФК

Мольное соотношение HF/SiF_4 в газовой фазе для:
1 –ЭФК; 2 – ЭФК + H_2SO_4 (5 %)

Это обусловлено смещением равновесия (XXVI) вправо с образованием SiO_2, при одновременном смещении равновесия (XXVI) влево. При этом SiO_2 в водных растворах ЭФК гидратирует до $SiO_2 \cdot nH_2O$.

Гидролиз кремнегеля представляет собой сложный процесс образования растворённых форм и гидрофторкомплексов кремния. Методом МУР [33] рентгеновских лучей показано, что под воздействием серной кислоты происходит дефторирование и дегидратация этих соединений, сопровождающаяся появлением аморфной фазы с начальным размером частиц 40-70 Å. Образование твёрдой фазы обнаруживается непосредственно в ходе эксперимента при удалении соединений фтора, что способствует осаждению части фтора, связанного в комплексные соединения.

Обнаружено, что при повышении концентрации серной кислоты (5 – 7%) скорость выделения твёрдой фазы увеличивается (XXVI). Смещение данного равновесия объясняется ассоциацией ионов H^+ и F^- с образованием избытка физически растворённого HF, что обеспечивает отделение его в газовую фазу в процессе отдувки.

Отметим также, что водно-фосфатные системы, начиная уже с 15 мол.% H_3PO_4, образуют устойчивые полимерные структуры, переходящие в стеклообразное состояние [61, 62], что свидетельствует о формировании прочных межмолекулярных связей, составляющих структуру ЭФК. Следует ожидать, что с повышением степени структурирования жидкости, выделение фтористых соединений в газовую фазу и осаждение из раствора будет затруднено. По этой причине при воздействии серной кислоты (рис.3.9, кр.4) следует отметить структуроразрушающее её воздействие на раствор ЭФК в данных условиях. Серная кислота способствует осаждению примесей из раствора и повышению давления паров летучих компонентов над раствором ЭФК.

Таким образом, при воздействии серной кислоты в осадок могут выпадать соединения кремния, а также часть продуктов разложения комплексных соединений железа и алюминия. Комплексы железа и алюминия,

очевидно, осаждаются сокристаллизацией совместно с кремнегелем, образуя общий осадок сложного состава.

В ряде работ рассмотрено влияние серной кислоты на физические свойства ЭФК. Так, например, изменяется парциальное давление SiF_4 и HF. Однако остается неясным механизм образования осадка и влияние его на процессы удаления фтористых соединений в газовую фазу.

При проведении процесса концентрирования происходит образование дополнительных комплексных соединений, которые образуются в растворе ЭФК и описываются следующими уравнениями [27, 49, 42, 63 - 65]:

$$2H_3PO_4 + H_2SiF_6 \overset{T}{\rightleftarrows} 2H_2PO_3F + SiF_4\uparrow + H_2O \qquad \text{(XXVIII)}$$

$$H_2PO_3F + H_2O \overset{T}{\rightleftarrows} HF\uparrow + H_3PO_4 \qquad \text{(XXIX)}$$

$$H_2SiF_6 \overset{T}{\rightleftarrows} 2HF\uparrow + SiF_4\uparrow \qquad \text{(XXX)}$$

$$H_2SiF_6 \overset{H_2O}{\rightleftarrows} HF\uparrow + HSiF_5(OH) \text{ и т.д.} \overset{H_2O}{\rightleftarrows} HF + SiO_2 \qquad \text{(XXXI)}$$

$$(Al, Fe)_2(SiF_6) \overset{H_2O}{\rightleftarrows} 3HF\uparrow + (Al, Fe)_2SiF_5(OH)_3 \text{ и т.д.} \qquad \text{(XXXII)}$$

$$AlF_2HSO_4 + 2H_2SO_4 \rightleftarrows Al(HSO_4)_3 + 2HF\uparrow \qquad \text{(XXXIII)}$$

$$AlF_2HSO_4 + 2H_4PO_4 \rightleftarrows Al(H_2PO_4)_3 + 2HF\uparrow \qquad \text{(XXXIV)}$$

Присутствие в фосфорнокислотных растворах свободной серной кислоты является фактором интенсификации процесса дефторирования ЭФК. Об этом наглядно свидетельствуют рисунки 3.8, 3.9, 3.10.

Для выявления концентрационного фактора исследовано влияние концентрации серной и фосфорной кислот на давления паров фтористых соединений и воды (рис. 3.11).

В сравнении с искусственно введенными в фосфорную кислоту марки «Т2» при ее дефторировании методом отдувки ингредиентами самое действенное значение оказывает H_2SO_4 (рис. 3.8). Механизм ее действия многогранен. Серная кислота снижает вязкость раствора и поверхностное

натяжение, увеличивая упругость паров фтористых соединений (HF + SiF_4), ускоряя перенос их в газовую фазу (рис. 3.9). Вместе с тем, как сильное водоотнимающее средство, H_2SO_4 сдвигает равновесие реакций (XXIII, XXVIII), понижает давление паров воды и, соответственно, скорость дегидратации, сама образуя гидраты (рис. 3.10.) [66].

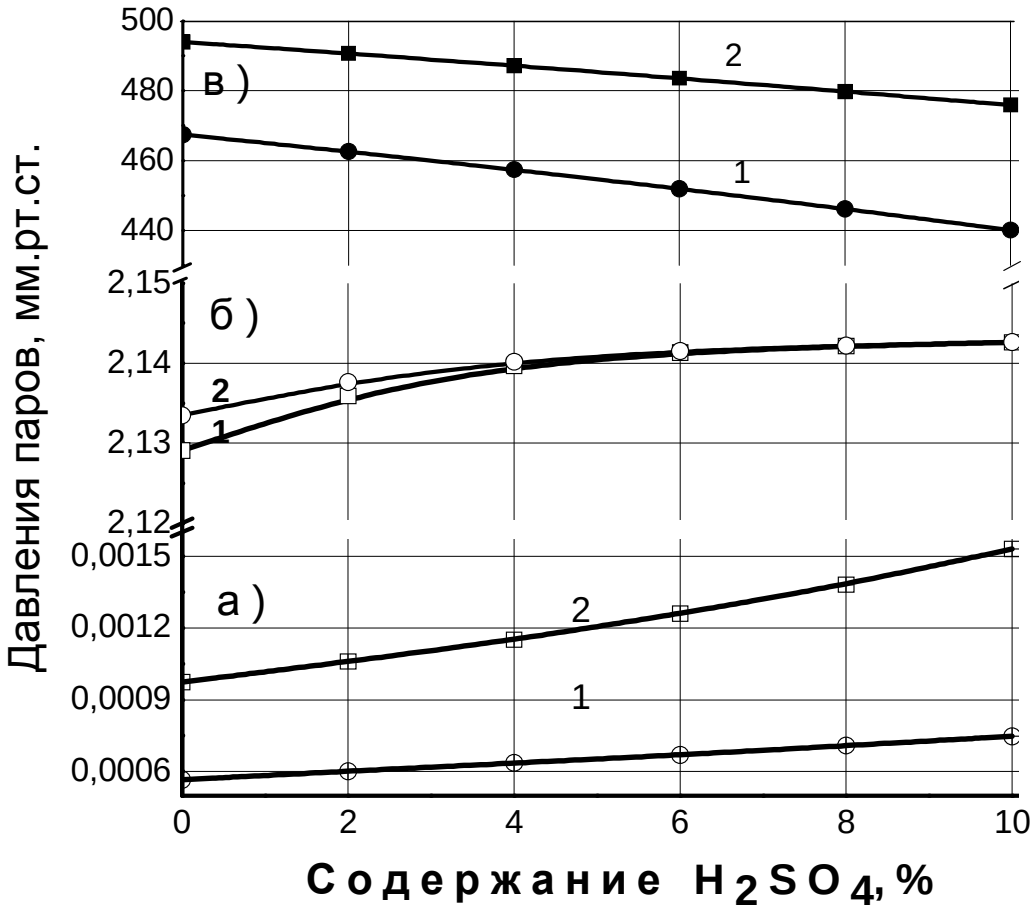


Рис. 3.11. Зависимость давления паров фтористых соединений и воды над ЭФК «Т2» при t = 90°С от содержания H_2SO_4

а) SiF_4; б) HF; в) H_2O. 1 - 40% P_2O_5; 2 - 60% P_2O_5.

И, наконец, как кислый компонент, серная кислота разрушает (ступенчато) комплексы 3-х валентных металлов с выделением в газовую фазу HF до образования продуктов с основными свойствами, которые образуются в виде осадка, сорбирующегося на адсорбентах с кислыми активными центрами, что было обнаружено при последующем анализе этих сорбентов после

эксперимента [67]. Очевидно, можно представить механизм высвобождения HF следующей схемой при условии воздействия серной кислоты:

$$MeF_2^+ \xrightarrow{H_2O} MeF^{2+} + HF\uparrow \xrightarrow{H_2O} MeOH^{2+} + HF\uparrow$$

В порядке обсуждения действия других вводимых ингредиентов на отдувку фтора из ЭФК (рис. 3.8) отметим, что введенный гидроксид алюминия тормозит процесс отдувки фтора, так как активно начинает образовывать растворимые комплексы со фтором анионного типа $AlF_n^{(3-n)-}$, которые устойчивы к разложению [28, 29].

Что касается гидроксида железа, то и он образует подобные комплексы, но гораздо менее устойчивые, что его условно можно считать инертным к образованию фторидных комплексов. Однако следует отметить, что введенный в фосфорную кислоту $Fe(OH)_3$ образует также фосфатные комплексы железа типа: $[Fe_2(OH)(PO_4)]^{2+}$ или $[Fe_2(H_3PO_4)]^{3+}$, которые сами являются сорбентами по отношению к соединениям F [37, 68].

Таким образом, для интенсификации процесса дефторирования предлагается дополнительно вводить в раствор очищаемой ЭФК серную кислоту. Практика показала, что повышение содержания серной кислоты целесообразно не более чем до 7 % SO_3. Поскольку при большем увеличении концентрации H_2SO_4 возникает опасность коррозии конструкционных материалов используемого оборудования.

Удаление сульфатов из ЭФК возможно путём использования карбоната стронция. Такой метод, как наиболее эффективный, был предложен Бушуевым [69]. $SrCO_3$ предложен в качестве осадителя, дает в конечном результате тонкую очистку с остаточным содержанием SO_4^{2-} < 0,01%, согласно ГОСТ 10678-76 на пищевую фосфорную кислоту [70].

При проведении процесса проходит реакция

$$SrCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SrSO_4\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

В осадок выпадает сульфат $SrSO_4$, и выделяется газ CO_2. Осаждение происходит в течение 0,5–1 часа.

Использование такого способа позволяет получить глубокоочищенную от сульфатов кислоту. Кроме того, возможно соосаждение в твёрдую фазу примесей, в состав которых входят соединения F, Fe и Al [71].

На основании проведённых исследований сделаны следующие выводы:

1. Изучен химический состав исходных ЭФК известных марок на содержание компонентов. Результаты анализа показывают, что фтористые соединение в ЭФК могут находиться в виде HF, H_2SiF_6 и комплексных соединений с Al, Fe и др. примесями.
2. Исследовано влияние примесей, входящих в состав ЭФК на процессы дефторирования и отдувки. Раскрыта физико-химическая сущность процесса очистки ЭФК от соединений фтора в присутствии примесей. Установлено положительное влияние серной кислоты на процессы удаления соединений фтора в газовую фазу при упаривании с продувкой газового теплоносителя, а также на интенсивность и глубину процесса очистки ЭФК. Выявлено, что присутствие серной кислоты увеличивает скорость удаления фтористых соединений из ЭФК. Показано её инициирующее действие к разложению соединений фтора и дефторирования ЭФК. Удаление серной кислоты предложено производить методом осаждения карбонатом стронция.
3. Предложено на практике для повышения степени очистки ЭФК в качестве добавки, активирующей процесс обесфторивания, использовать H_2SO_4 в количестве до 7% в расчете на SO_3.
4. Предложен механизм разложения и удаления фтористых соединений в газовую фазу, основанный на экспериментальных фактах их поведения. Основным критерием механизма является интенсификация разложения трудноразлагаемых комплексов с образованием легколетучих компонентов (HF и SiF_4) и удаление последних в газовую фазу в процессе отдувки.

В связи с образованием твёрдой фазы на данном этапе возникает необходимость исследования адсорбционно-химического равновесия ЭФК-адсорбент и выбора возможного адсорбента.

3.5. Выбор и модификация адсорбента для удаления примесей из раствора экстракционной фосфорной кислоты

Для адсорбции примесей из полярных растворов, которыми является фосфорная кислота, должны применяться, прежде всего, углеродистые пористые материалы (различные типы активных углей), либо органические синтетические сорбенты. Полярные гидрофильные материалы – глины, силикагели, алюмогель – для адсорбции веществ из водных растворов практически не пригодны, так как энергия взаимодействия их с молекулами раствора почти равна или превышает энергию адсорбции примесей. В данном случае в качестве поглотителей в химической промышленности находят широкое применение материалы с высокой удельной поверхностью, с развитой пористой структурой. Активные угли, единственный гидрофобный тип промышленных адсорбентов, имеющий низкую степень набухания, что позволяет использовать их длительное время, а также они имеют рабочий интервал при pH=2-10. Следовательно, они могут работать в кислой среде [72].

В процессе проведения анализа разных марок ЭФК на содержание фтора, установлено, что фтор содержится в виде кремнефтористоводородной, фтористоводородной кислот и комплексов их солей.

Разложение кремнефтористоводородной кислоты в определенных условиях сопровождается замещением ионов фтора гидроксильной группой:

$$H_2SiF_6 \xrightleftharpoons{H_2O} HF + HSiF_5(OH) \xrightleftharpoons{H_2O} HF + SiF_4(OH)_2 \xrightleftharpoons{H_2O} HF + SiF_3(OH)_3$$
$$\xrightleftharpoons{H_2O} HF + SiF_2(OH)_4 \xrightleftharpoons{H_2O} HF + SiF(OH)_5 \xrightleftharpoons{H_2O} HF + Si(OH)_4 \qquad (XXXV)$$

По-видимому, соединения с большим числом гидроксильных групп малоустойчивы. Образующиеся по реакции (XXXV) плавиковая кислота и соединения кремния взаимодействуют между собой, давая неустойчивые комплексы типа $SiF_3(OH)_3 \cdot mHF$, $SiF_2(OH)_4 \cdot nHF$ и др., а также с H_3PO_4 и с H_2SO_4.

Ранее в исследовательских работах с целью интенсификации удаления фтористых соединений в систему добавлялся кремний в активной форме SiO_2

[27]. Предполагается, что в присутствии кремнийсодержащих соединений в ЭФК могут образовываться силоксаны. Учитывая прочность силоксановых связей ≡ Si- O - Si ≡, а также то, что многие силоксаны являются в обычных условиях газами или легко летучими жидкостями, предполагается, что в начале процесса отгонки образуются фторсилоксаны. Однако не все они удаляются.

Действительно, повышению скорости выделения фтористых соединений при отгонке из фосфорной кислоты способствует добавление SiO_2 в активной форме, увеличение кислотности, повышение температуры (рис. 3.11). На основании анализа системы с углём, (рис. 3.11, а), в растворе обнаруживается повышенное содержание SiO_2 в угольном сорбенте. Влияние SiO_2 и серной кислоты начинает проявляться при концентрации кислоты выше 40 % P_2O_5. Вероятно, при этой концентрации кремниевая кислота и серная кислота разрушают фторфосфорные кислоты и кремнефтористоводородные комплексы. Действие SiO_2 можно объяснить тем, что образование по реакции

$$4H^+ + 4F^- + SiO_2 \rightarrow \uparrow SiF_4 + H_2O$$

четырехфтористого кремния и его выделение в газовую фазу вызывает сдвиг равновесия между фтористыми соединениями в фосфорной кислоте в сторону легко летучих соединений. При введении адсорбента дефторирование происходит уже по иному механизму, хотя присутствие кремнегеля в растворе, очевидно, способствует удалению фтора. На практике, в отсутствие адсорбента, при достижении в ЭФК концентрации 50 % P_2O_5 при температуре порядка 110–120°С скорость выделения соединений фтора уменьшается, несмотря на наличие в кислоте значительного количества кремния. Это можно объяснить образованием медленно разрушающихся соединений фтора с Si, Al, Fe и др. В результате разрушения тройных кремнефторфосфорных соединений в газовой фазе преобладает фтористый водород, что подтверждается при анализе конденсата (рис. 3.11, 3.12, 3.13). После практически полного удаления кремния (при 52–58 % P_2O_5 и 128–140°С) скорость выделения соединений фтора опять повышается. Кроме того, присутствие соединений кремния приводит к инкрустации на внутренних поверхностях оборудования. Таким образом, введение кремнийсодержащих добавок не способствует удалению фтористых

соединений в полной мере, вероятно, за счёт связывания растворе Si и F не только в комплексы SiF_6, но и в структуру с более прочными связями. Поэтому введение SiO_2, особенно при использовании адсорбента, не целесообразно.

В процессе отгонки из фосфорной кислоты в лабораторных условиях в газовую фазу выделяются пары воды, HF и SiF_4. Проведение эксперимента было организовано таким образом, что концентрация ЭФК поддерживалась постоянной в течение всего опыта (40 % P_2O_5). Содержание соединений фтора в фосфорной кислоте понижалось с 0,147 % до 0,05%. Скорость удаления фтора в процессе очистки (рис. 3.11, а) снижалась с 3,5 мг/(мин·л) до 0,5 мг/(мин·л). В начальный момент времени в газовую фазу выделяются HF и SiF_4 В процессе отгонки скорость выделения кремнефторидов уменьшается. В конце опыта в газовой фазе преимущественно содержится HF.

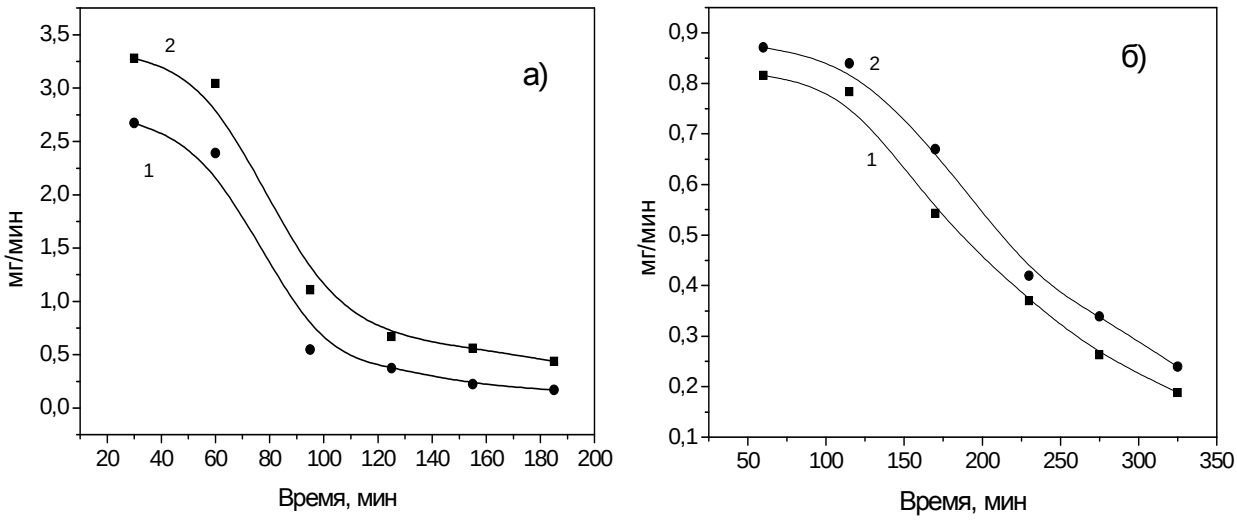


Рис. 3.12. Скорость удаления фтористых соединений из ЭФК при комбинированной очистке:
а – при добавлении угля БАУ; б – без добавления адсорбента;
1 – скорость удаления HF, 2 – скорость удаления общего количества соединений фтора ($HF+SiF_4$)

Для очистки исследуемой кислоты в работе применялся угольный адсорбент марки БАУ и различные его модификации. С помощью потенциометрического титрования было определено содержание кислотно-основных центров на поверхности угля. Из рисунка 3.4 видно, что на поверхности исходного угля преобладают щелочные центры с концентрацией примерно 0,2 мг-экв/г адс. и константой основности $pK_в$=6-8 [73]. Это обусловлено присутствием в составе

угля щелочных металлов (Ca, Mg, K, Na), что указывает на сдвиг кривых титрования вправо.

После обработки активированного угля сильными кислотами, такими как H_3PO_4, HNO_3, HCl (pK_a=1,96; -1,32; -6, соответственно [72]), происходит увеличение концентрации кислотных центров до 0,2-0,4 мг-экв/г адс.

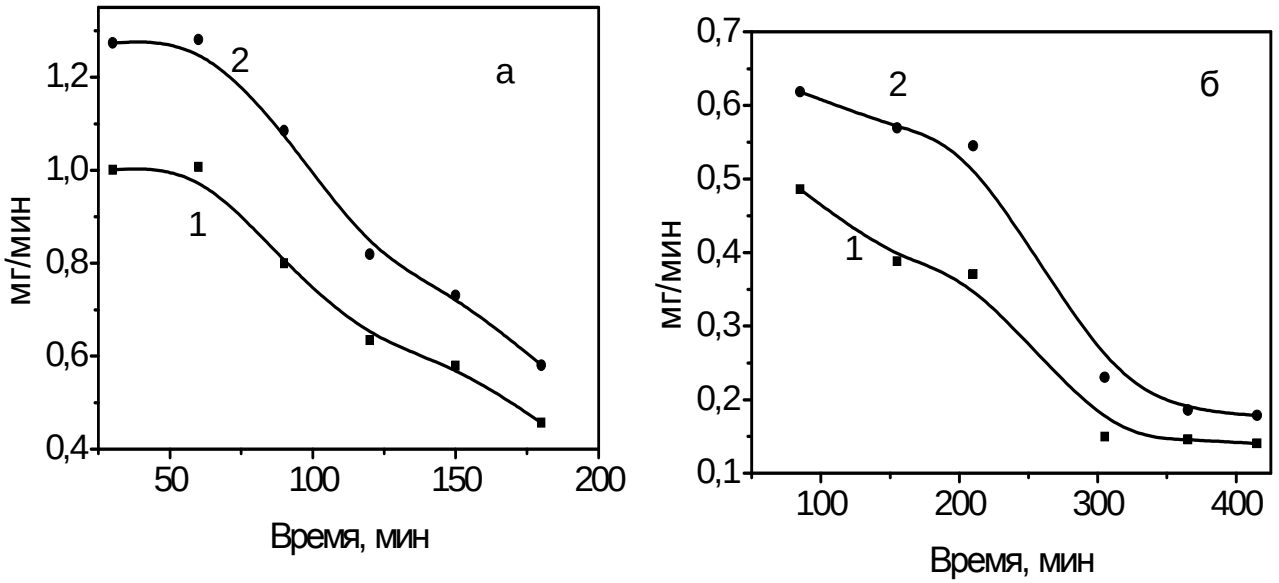


Рис. 3.13. Скорость удаления фтористых соединений из ЭФК при комбинированной очистке
при добавлении: а – БАУ, обработанный 20% раствором KOH; б – БАУ, обработанный 56% раствором HNO_3
1 – скорость удаления HF, 2 – скорость удаления общего количества соединений фтора ($HF+SiF_4$)

В процессе очистки фосфорной кислоты с уменьшением концентрации фтористых соединений в жидкой фазе давление водяных паров увеличивается. Это подтверждает сделанные ранее выводы об образовании кремнефтористых соединений. Также данные рисунков 3.14 – 3.15 указывают, что использование различным образом модифицированных углей существенно влияет на величину давления паров. При отдувке ЭФК без адсорбента давление паров воды составляет 150 мм рт. ст. при температуре 110 °С. Метатитановая кислота, вследствие ее растворения в фосфорной кислоте, понижает давление паров, что делает ее непригодной для использования в качестве адсорбента.

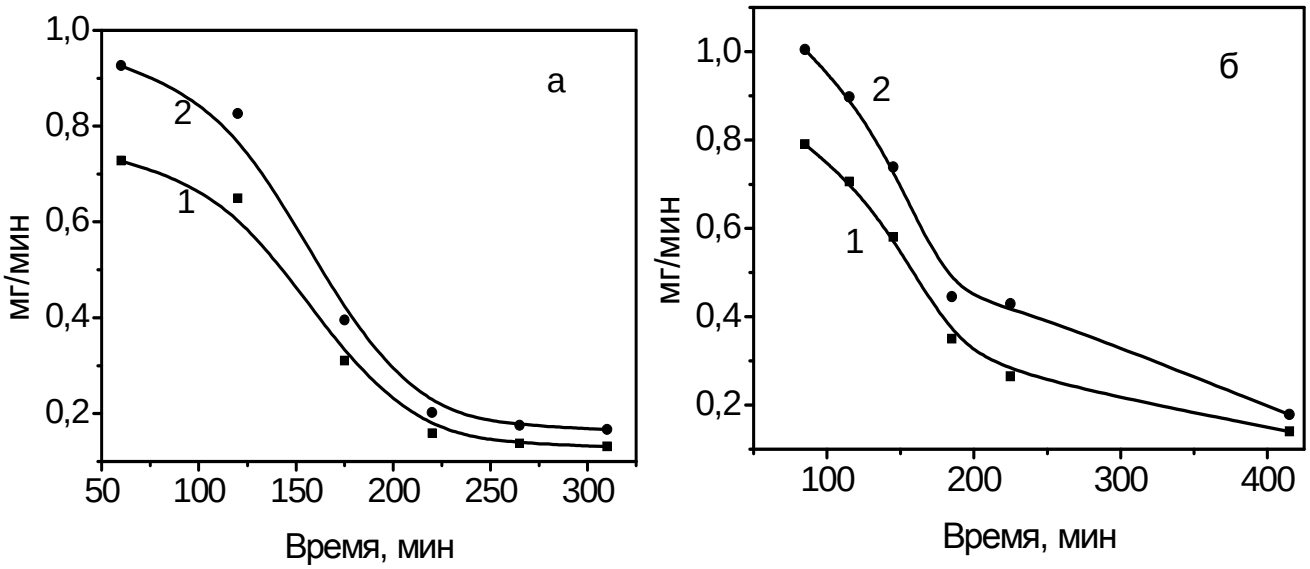


Рис. 3.14. Скорость удаления фтористых соединений из ЭФК при комбинированной очистке

при добавлении: а – БАУ, обработанный 88% раствором H_3PO_4; б – метатитановой кислоты.

1 – скорость удаления HF, 2 – скорость удаления общего количества соединений фтора ($HF+SiF_4$)

Наиболее активным по отношению к примесям ЭФК является уголь марки БАУ с развитыми кислотно-основными центрами. Происходит увеличение давления паров воды примерно в два раза.

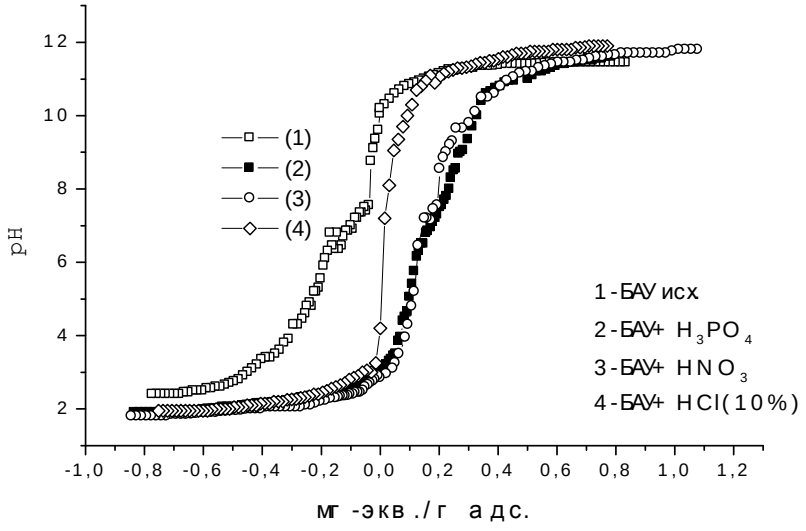


Рис. 3.15. Определение кислотно - основных центров на поверхности угля

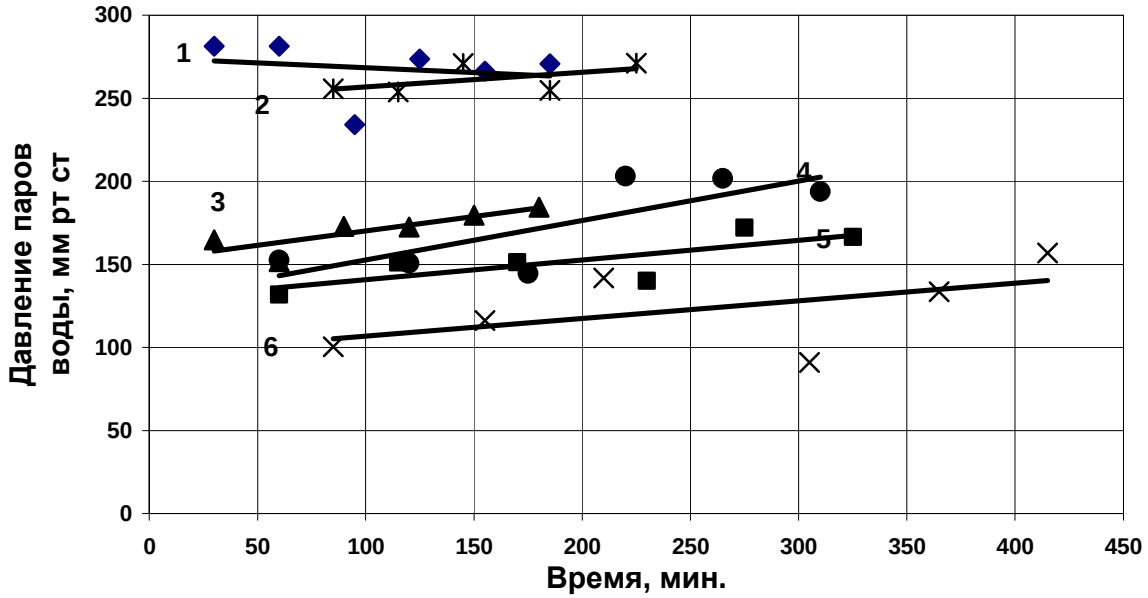


Рис. 3.16. Зависимость давления паров воды от времени протекания процесса при температуре 90°С: 1 – ЭФК + БАУ; 2 – ЭФК + метатитановая кислота; 3 – ЭФК + БАУ, обработанный КОН; 4 – ЭФК + БАУ, обработанный H_3PO_4; 5 – ЭФК без БАУ; 6 – ЭФК + БАУ обр. HNO_3.

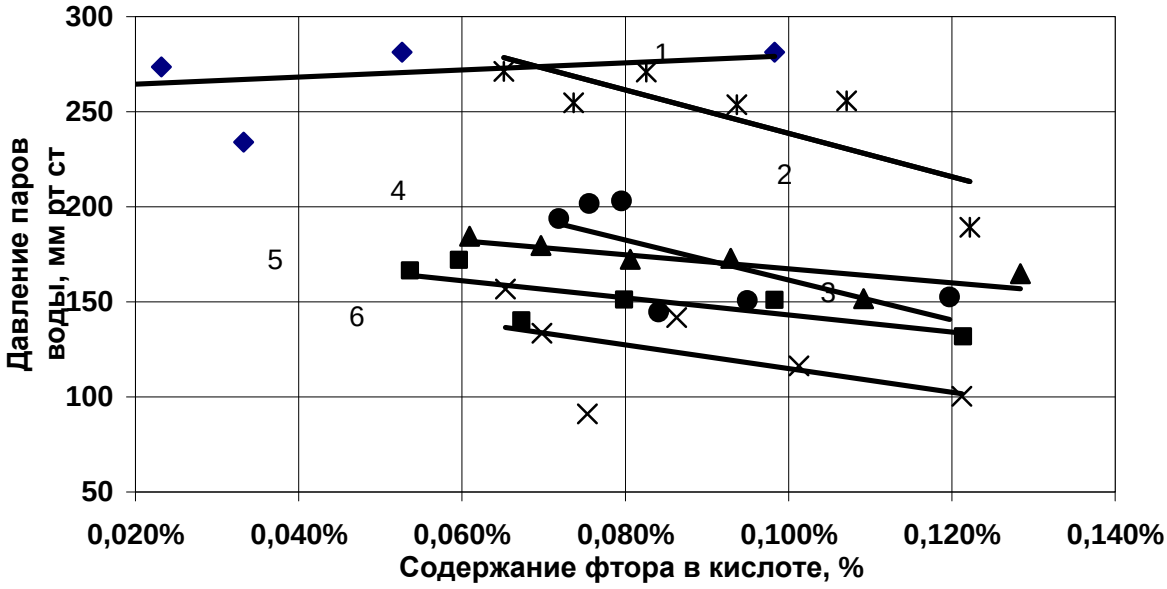


Рис. 3.17. Зависимость давления паров воды от содержания фтора в кислоте при температуре 90°С:

1 – ЭФК + БАУ(исх); 2 – ЭФК + метатитановая кислота; 3 – ЭФК + БАУ, обработанный КОН; 4 – ЭФК + БАУ, обработанный H_3PO_4; 5 – ЭФК без БАУ; 6 – ЭФК + БАУ обр. HNO_3

После очистки экстракционной фосфорной кислоты, полученные растворы проанализированы на содержание различных атомов металлов с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии. Результаты атомно-абсорбционного анализа указывают на содержание ионов кальция, магния, свинца, меди и др. металлов в исходной фосфорной кислоте и в очищенных ее растворах. Для удобства полученные данные сводим в таблицу 3.4.

Таблица 3.4

Данные атомно-абсорбционного анализа

	ЭФК исходная, в т.ч.:	ЭФК без адсорбента	ЭФК+БАУ (обр.HNO_3 конц.)	ЭФК+БАУ исх.	ЭФК+БАУ (обр.H_3PO_4 конц.)	ЭФК+БАУ (обр.КОН)	ЭФК+БАУ (обр.КОН)	ЭФК + метатитановая кислота
	до отгонки	после отгонки						
P_2O_5	47,8	48,50	34,90	46,70	32,20	43,20	43,20	37,70
Ca	0,43	0,13	0,30	0,14	0,61	0,15	0,15	0,12
Cu	1,76	0,07	1,42	0,06	0,07	0,12	0,12	0,07
Fe	4,12	0,40	0,24	0,99	0,16	0,50	0,50	0,91
Pb	1,22	–	1,78	0,41	0,42	–	–	0,35
Cr	0,67	0,17	0,45	0,19	0,19	0,21	0,21	0,18
Zn	0,09	0,39	0,47	0,14	0,18	0,28	0,28	0,31
Mg	0,29	0,53	0,18	0,62	0,62	0,69	0,69	0,53
As	0,02	–	0,04	–	–	–	–	–
F	0,15	0,06	0,05	0,05	0,07	0,07	0,07	0,07
SO_3	3,90	8,40	2,20	2,50	7,80	2,03	2,03	3,30
Cd	–	0,01	–	–	–	0,01	0,01	–

Данные таблицы показывают, что удается понизить содержание перечисленных металлов при отдувке кислоты с применением исходного активированного угля, метатитановой кислоты и угля, обработанного 20 %-м раствором КОН.

Применение углей, модифицированных концентрированными растворами фосфорной (88 % H_3PO_4) и азотной (56 % HNO_3) кислотами, не дали удовлетворительного результата.

В качестве адсорбента рекомендовано использовать активированный уголь марки БАУ. Уголь этой марки является крупнопористым, что существенно облегчает диффузионные процессы, протекающие в порах при взаимодействии с вязкими жидкостями, которой является фосфорная кислота.

Для изучения процесса адсорбции были построены кривые титрования фтористой и кремнефтористоводородной кислоты раствором щелочи с применением угля и без него.

При титровании кислоты на кривой наблюдается два скачка в области pH=6 – 12. При этом протекает реакция:

$$H_2SiF_6 + 4NaOH = SiO_2 + 6NaF + 2H_2O \qquad \text{(XXXVI)}$$

При добавлении угля наблюдается смещение кривых титрования в область низких pH, равновесие реакции (XXXVI) сдвигается вправо, что указывает на адсорбцию. При увеличении соотношения кислота/уголь сдвиг кривых (рис. 3.17) можно объяснить связыванием иона водорода и образованием различных кремнефтористоводородных соединений. Разложение кремнефтористоводородной кислоты – процесс многостадийный и сложный.

$$H_2SiF_6 \xrightleftharpoons{HO^-} F^- + HSiF_5(OH) \xrightleftharpoons{HO^-} F^- + SiF_4(OH)_2 \xrightleftharpoons{HO^-} F^- + SiF_3(OH)_3$$

$$\xrightleftharpoons{HO^-} F^- + SiF_2(OH)_4 \xrightleftharpoons{HO^-} F^- + Si(OH)_6$$

Соединения с большим числом гидроксильных групп малоустойчивы. Образовавшиеся в результате взаимодействия F^- и соединений, обогащенных кремнием, неустойчивые комплексы типа $SiF_3(OH)_3 \cdot nXF$, $SiF_2(OH)_4 \cdot nXF$ (где n=1-6), разрушаются вначале с отщеплением иона F^- по уравнению:

$$SiF_2(OH)_4 \cdot nXF \rightarrow SiF_2(OH)_4^- + nXF,$$

а затем комплексных соединений типа геля кремниевой кислоты с адсорбированными на поверхности соединениями фтора, а также комплексами с Al и Fe. Наличие в твёрдой фазе Si, Al и Fe подтверждено рентгеновскими методами и ИК-спектроскопией.

Исходя из сказанного, можно сделать вывод о том, что уголь адсорбирует соединения, обогащенные кремнием, а в растворе остается F^- [73].

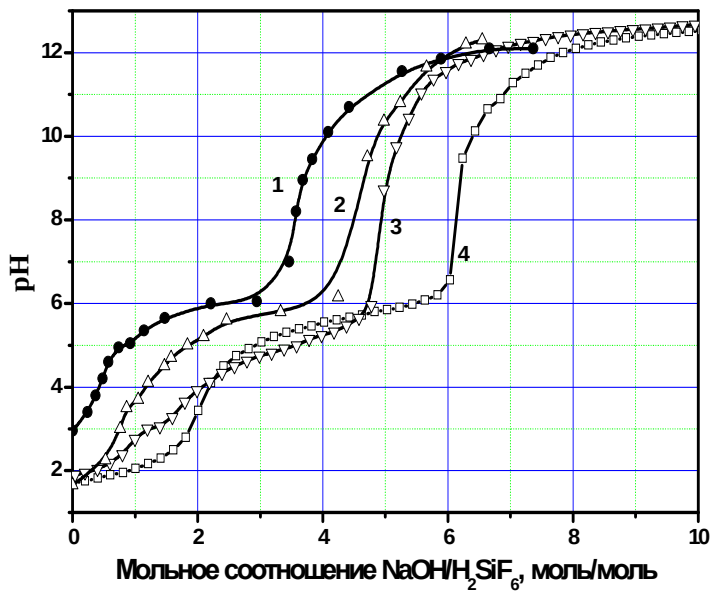


Рис. 3.18. Кривые титрования H_2SiF_6 0,5М раствором NaOH в присутствии угля активированного марки БАУ.

Массовое соотношение кислота/уголь: 1 – 1/10; 2 – 1/5; 3 – 1/1; 4 – чистая кислота

Из дифференциальных кривых титрования (рис. 3.19) видно незначительное смещение значений pH, что говорит об изменении величины константы диссоциации.

На рис. 3.20 показано, что с увеличением содержания кремнефторида натрия концентрация ионов F^- очень мала (10^{-5} моль/л). При использовании активированного угля марки БАУ содержание F^- резко возрастает до значения 0,0023 моль/л при концентрации Na_2SiF_6 0,0007 моль/л, что дает право говорить о разрушении соли и предположить, что идет взаимодействие Na_2SiF_6 с углем, то есть на поверхности угля идет сорбция.

Анализ поведения угля при различных pH (рис.3.21) показывает, что он способен вести себя как кислота и как основание в зависимости от условий. Исходный уголь имеет щелочные поверхностные центры с константой диссоциации $7{,}94 \cdot 10^{-8}$, что соответствует щелочи средней силы. Кривые титрования позволяют рассчитать число центров, участвующих в нейтрализации.

Преимущество в применении активных углей для улавливания вышеуказанных примесей из ЭФК по сравнению с другими аналогичными сорбентами состоит в сорбции органических соединений из кислоты, придающих ей цветность.

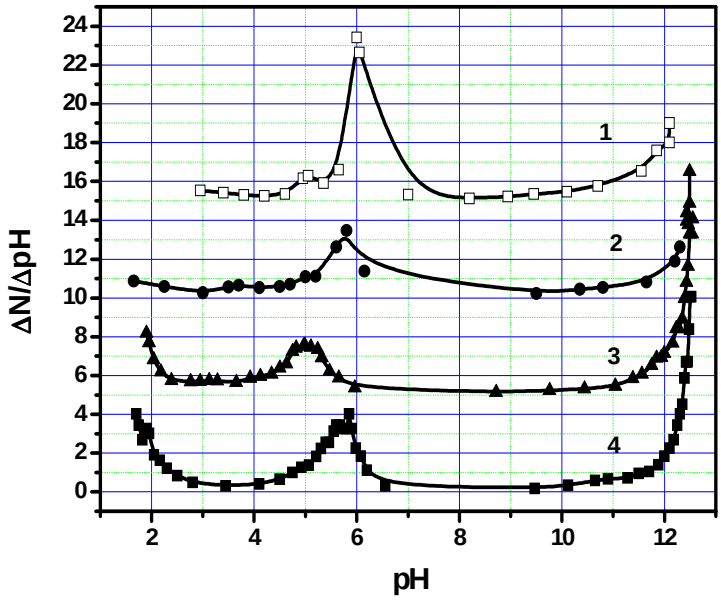


Рис. 3.19. Дифференциальные кривые титрования H_2SiF_6 0.5М раствором NaOH в присутствии активированного угля марки БАУ;

массовое соотношение кислота/уголь: 1 – 1/10; 2 – 1/5; 3 – 1/1; 4 – чистая кислота

Разработаны способы дополнительной очистки ЭФК от этих примесей с помощью активных углей в совокупности с окислителями (H_2O_2) [74, 75]. Цветность кислоте придают такие органические соединения, как таловое масло, олеанты Na, K, которые использовались как флотореагенты еще на стадии обогащения фосфатного сырья. Хемосорбция этих соединений при обесцвечивании ЭФК протекает за счет взаимодействия с активными центрами –C–R.

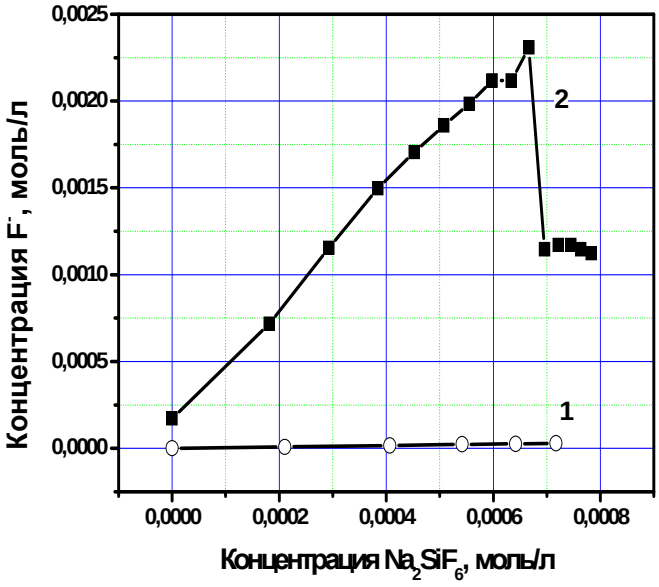


Рис. 3.20. Концентрация фтор-иона в растворе кремнефторида натрия.

1 – без угля; 2 – в присутствии угля

Таким образом, сравнивая между собой различные сорбенты по эффективности очистки от фтористых соединений, при низких температурах (20 – 40°С) фтор может вступать в реакцию с основными центрами OH^- и сорбироваться в виде SiF_6^{-2}. В то же время, при высоких температурах (60 – 100°С) кремнефтористая кислота диссоциирует с переходом в газовую фазу HF и SiF_4, а сорбироваться могут комплексные фториды и кремнефториды трехвалентных металлов, причем эффективность их сорбции выше на кислых центрах сорбентов.

Среди сорбентов указанным требованиям отвечает древесный активированный уголь марки «БАУ», который выбран после сравнения по эффективности суммарной сорбции соединений фтора, железа и алюминия с другими промышленно выпускаемыми углями: гидросорб, ДАК, АГ-3, КАД-иодный, сульфоуголь СК. Все эти угли предназначены для очистки растворов.

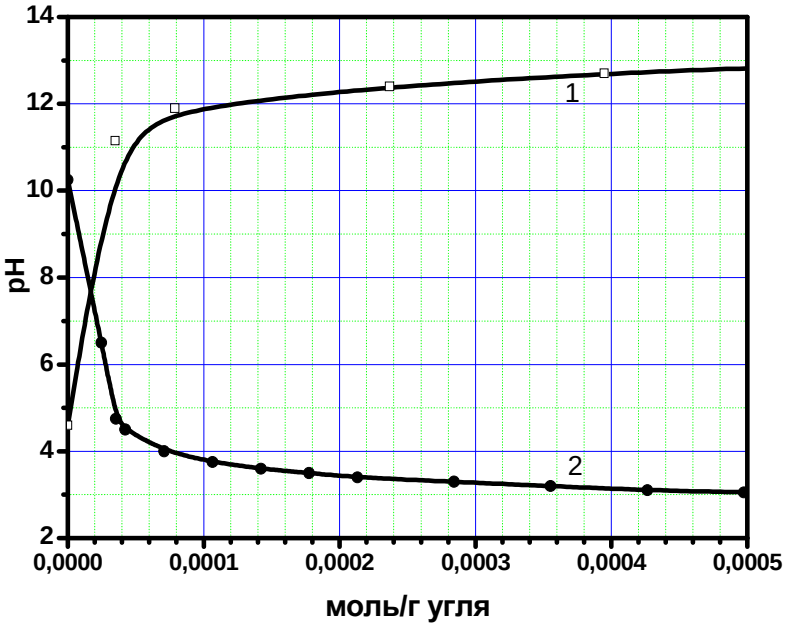


Рис. 3.21. Титрование угля марки БАУ:

1 – регенерированного угля 0,5 М раствором NaOH;

2 – исходного угля 0,1М раствором HCl

В таблице 3.5 представлены сравнительные данные по сорбции фтора, железа и фосфорной кислоты из ЭФК на различных сорбентах при температуре 20°С. В качестве поглотителей использовали механически активированный уголь марки «БАУ» и модифицированный 2%-м раствором: KOH, H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3PO_4-термическая. Адсорбатом в данном случае была

концентрированная полугидратная осветленная ЭФК, содержащая P_2O_5 – 52,5%, F – 0,48%, Fe_2O_3 – 0,58%. Для сравнения с действием углей использовали также Al_2O_3 и твердую метатитановую кислоту (H_2TiO_3 или $TiO(OH)_2$).

При высоких температурах эффективность удаления фтора из кислоты в присутствии адсорбента возрастает, так как значительная часть переходит в газовую фазу.

Таблица 3.5

Степень адсорбция F, Fe и P_2O_5 на различных адсорбентах

Тип адсорбента	Степень адсорбции, %		Количество хемосорбированной кислоты: P_2O_5, %
	F	Fe	
Оксид алюминия	66	3	12
Метатитановая кислота	72	11	4
БАУ	62	26	2
БАУ (обр. KOH)	89	12	6
БАУ (обр. HCl)	41	66	0,5
БАУ (обр. H_2SO_4)	45	70	0,4
БАУ (обр. H_3PO_4)	35	62	–
БАУ (обр. HNO_3)	40	40	0,6

Из рисунка 3.22 можно видеть, что уголь адсорбирует соединения фтора и H_2SO_4.

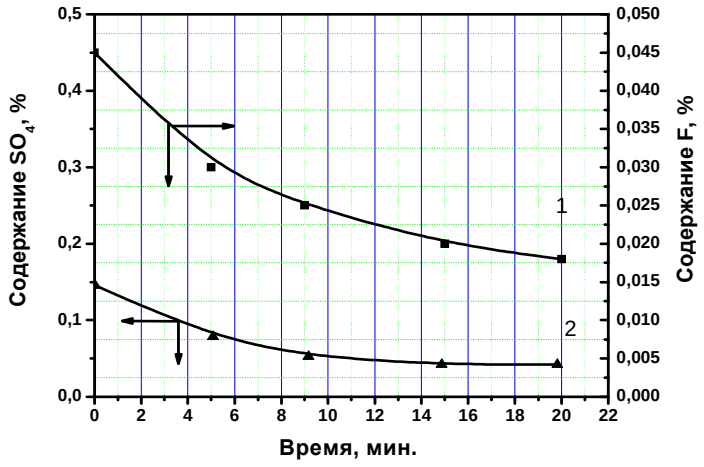


Рис. 3.22. Изменение содержания фтора (1) и SO_4^{2-} (2) при адсорбции на активированном угле марки «БАУ» из кислоты «Т2» в зависимости от времени

На рисунке 3.23 приведено сравнение двух вариантов обесфторивания кислоты марки «Т2» (очищенная ЭФК 53,0% P_2O_5) при температуре 90°С в присутствии активированного угля БАУ и без угля. Помимо чисто

адсорбционного механизма, адсорбент увеличивает давление паров HF, SiF_4 и воды, сдвигая равновесную концентрацию в системе жидкость – газ.

Для расчета равновесного давления паров над растворами используют зависимость Ли-Кеслера. По результатам расчётов можно утверждать, что скорость отдувки фтора воздухом при температуре 90°С из концентрированной неочищенной кислоты без угля составляет 0,50 мл/мин, тогда как присутствие адсорбента увеличивает эту величину до 1,12 мл/мин.

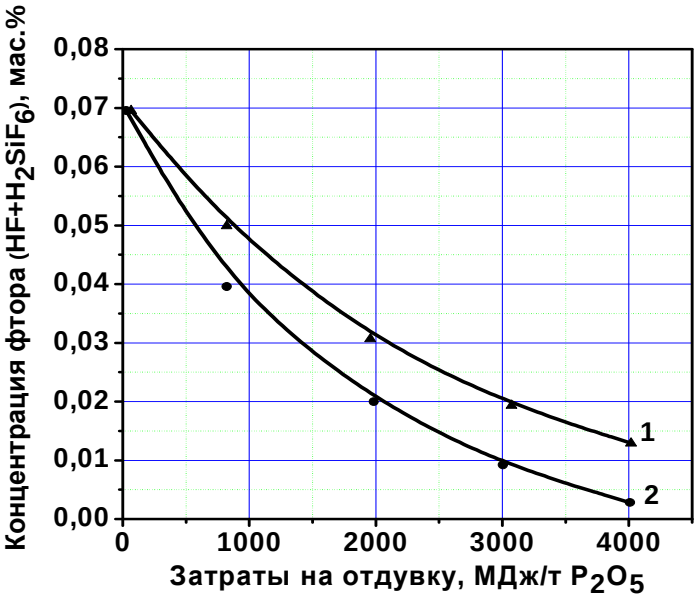


Рис. 3.23. Изменение энергозатрат на отдувку соединений фтора:

1 – без применения адсорбента; 2 – комбинированная очистка на активированном угле

Модифицирование адсорбента кислотами снижает скорость отдувки, но увеличивает количество сорбируемого фтора за счет восстановления активных центров, приводит к стабилизации удельной поверхности и развития пористой структуры (рис. 3.24, 3.25, 3.26).

Пористая структура адсорбента исследована по данным о рассеянии рентгеновского излучения под малыми углами. С использованием уравнения Гинье построены кривые распределения пор по радиусам. Полученные данные (рис. 3.24) свидетельствуют о преимущественном заполнении субмикропор с радиусом менее 0,2 нм и микропор с радиусом 0,2 – 1 нм. В результате

заполнения микропор их доля снижается, а доля мезопор с радиусом 4 – 12 нм в общем объеме пор увеличивается.

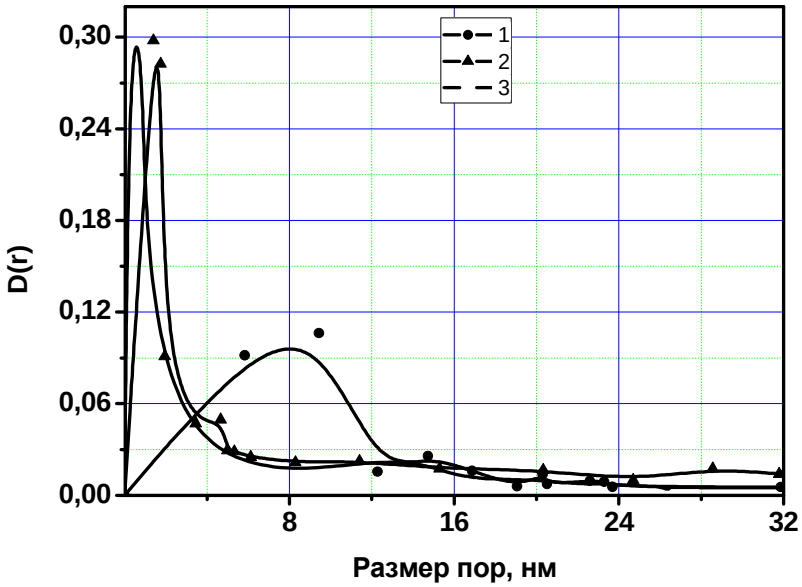


Рис. 3.24. Изменение пористой структуры угля БАУ.
1 – исходный БАУ; 2 – регенерированный; 3 – отработанный

Изменение пористой структуры адсорбента свидетельствует, что под действием дисперсионных сил сорбция примесей преимущественно происходит в микропорах.

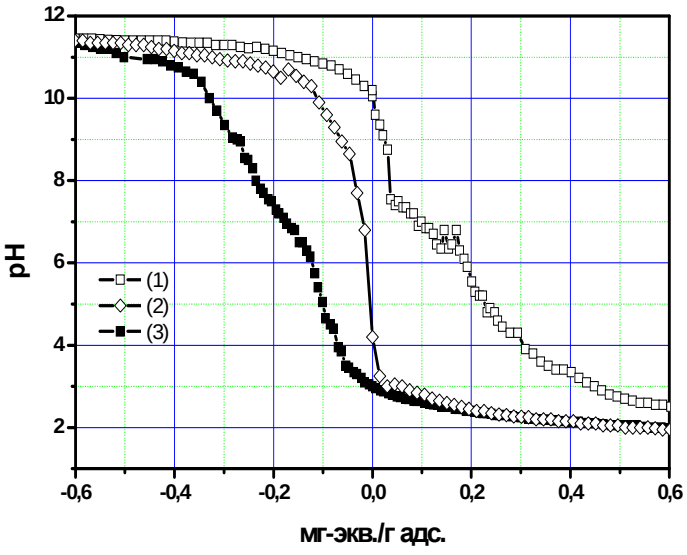


Рис. 3.25. Концентрация кислотно-основных центров на поверхности угля
1 – исходный уголь; 2 – 50% степень поглощения; 3 – отработанный

Количество адсорбируемых примесей достигает 0,2 – 0,4 кг/кг, что

соответствует объему микропор, который составляет для используемых углей 0,22 – 0,25 дм^3/кг.

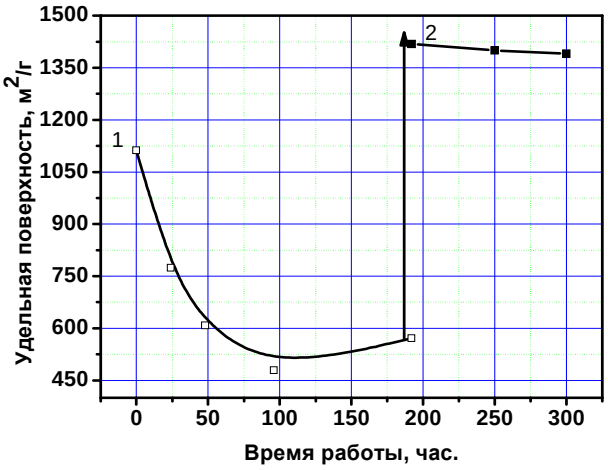


Рис. 3.26. Изменение удельной поверхности регенерированного угля «БАУ».
Регенерация угля: 1–в воде; 2 – плавиковой кислотой (1 мас.%) Температура регенерации 90°С.

Проведение адсорбционной очистки при отгонке соединений фтора горячим теплоносителем при температуре ~ 85 – 95°С позволяет достичь более низких остаточных концентраций по фтору и другим примесям [76] и сделать положительный вывод в пользу комбинированной очистки экстракционной фосфорной кислоты.

3.6. Исследование процесса дефторирования в присутствии серной кислоты с адсорбцией на угольном сорбенте

Повышение концентрации серной кислоты способствует выпадению в осадок соединений кремния. Комплексы железа и алюминия осаждаются сокристаллизацией совместно с кремнегелем и вместе с ним образуют общий осадок сложного состава. Для ускорения процесса выделения из раствора гидрокремнегеля предложено использовать угольный адсорбент марки БАУ.

Угольный адсорбент, вводимый в кислоту и выступающий в качестве поглотителя, является инициатором смещения равновесий (3.3–3.7) в сторону образования твёрдой фазы, что приводит к увеличению соотношения HF/SiF_4 и

скорости дефторирования (рис. 3.27 и 3.28 , кр.3). Образующиеся частицы твёрдой фазы обладают высокоразвитой поверхностью. При дефторировании ЭФК в присутствии угля «БАУ» скорость процесса повысилась в 1,5 раза (рис.3.27 , кр.1 и кр.3), что обеспечивается выделением в раствор физически растворённого HF и обесфторианием по равновесию (I), после образования гидрокремнегеля за счёт смещения равновесия (XIV) в сторону твёрдой фазы. Таким образом, уголь существенно влияет на структуру ЭФК.

В итоге степень дефторирования с углём близка к степени при использовании добавки серной кислоты. Поэтому было рекомендовано провести эксперимент с использованием обоих компонентов при дефторировании в совместном режиме, используя уголь и серную кислоту.

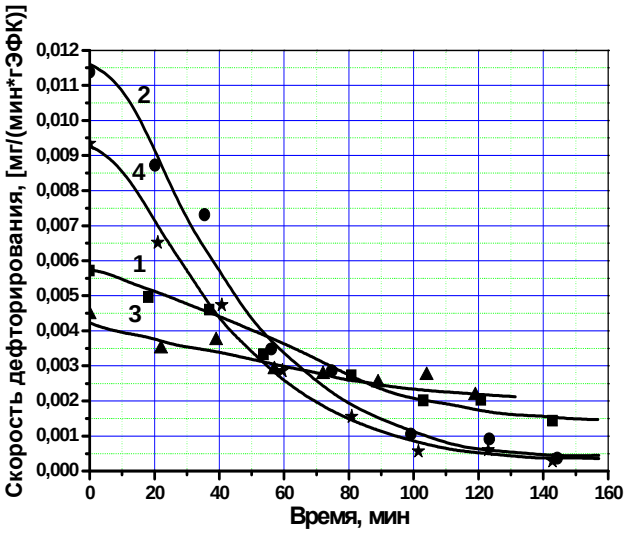


Рис. 3.27. Изменение скорости дефторирования ЭФК в пересчёте на фтор в режиме с отдувкой воздухом при температуре 90°С.

1 – ЭФК + уголь «БАУ»;2 – ЭФК + H_2SO_4 (5 %) + уголь «БАУ»; 3 – ЭФК; 4 – ЭФК + H_2SO_4 (5 %)

Совместное использование серной кислоты и угля влияет на скорость дефторирования ЭФК и общую степень очистки. Начальная скорость дефторирования в присутствии H_2SO_4 и угля (рис.3.27) выше по сравнению с процессом без добавок. В данном случае несмотря на то, что к концу эксперимента скорость дефторирования резко снижается, основная масса фтористых соединений извлекается на начальном этапе и общая степень дефторирования достигает 99% (см. рис. 3.29, кр.2).

Таким образом, процесс дефторирования обусловлен протеканием последовательных реакций. Комплексные соединения Al, Fe, Si разрушаются с

образованием HF и SiF_4, т.е. с выделением из внутренней координационной сферы SiF_4 и HF и последующего их удаления в газовую фазу.

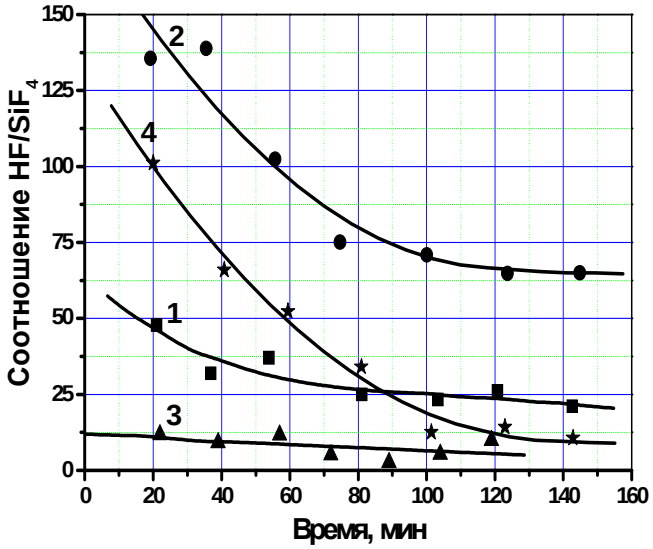


Рис. 3.28. Изменение состава газовой фазы над раствором ЭФК.

Мольное соотношение HF/SiF_4 в газовой фазе для систем: 1 – ЭФК + уголь «БАУ»; 2 – ЭФК + H_2SO_4 (5 %) + уголь «БАУ»;

3 –ЭФК; 4 – ЭФК + H_2SO_4 (5 %)

Продуктами разрушения этих соединений являются SiF_4, HF и гидрогели $SiO_2 \cdot nH_2O$, $Al_2O_3 \cdot nH_2O$, а также соединения с общей формулой $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5 \cdot zHF \cdot nH_2O$. Рассматривая процесс, проводимый с использованием угольного адсорбента, следует отметить распределение фтора по фазам. Из графика (рис.3.30) следует, что при дефторировании в присутствии угля (кр.1) основная масса фтора уходит в газовую фазу (кр. 2) и часть в твёрдую (кр.3). Поэтому при отсутствии угля в исходной ЭФК столь низкая степень дефторирования (рис.3.29, кр.3) объясняется именно тем, что не адсорбированная в том случае твёрдая фаза (взвесь), в которую входит часть фтора, остается в растворе в связанном виде или во взвешенном состоянии, то есть в виде нелетучих компонентов.

Итак, присутствие в растворе серной кислоты подавляет диссоциацию HF и, таким образом, снижает равновесную концентрацию кремнефторидов, а присутствие угля способствует извлечению из раствора *твёрдофазных зародышей*, обеспечивая тем самым более интенсивное удаление физически растворённых газов, в частности HF.

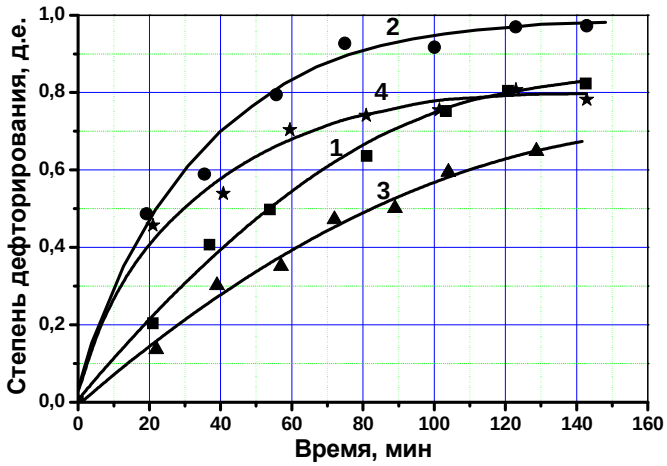


Рис. 3.29. Степень дефторирования ЭФК в разных условиях при 90°С:
1 – ЭФК + уголь «БАУ»; 2 – ЭФК + H_2SO_4 (5 %) + уголь «БАУ»; 3 – ЭФК; 4 – ЭФК + H_2SO_4 (5 %)

Избыточное содержание сульфатов до норм на пищевую фосфорную кислоту (термическую) согласно ГОСТ 10678-76 предложено удалять путём осаждения солями щелочноземельных металлов, например карбонатом стронция [195]. Осаждение сульфата стронция происходит при тех же температурах, что и отдувка фтористых соединений и адсорбция на угле (90–105°С).

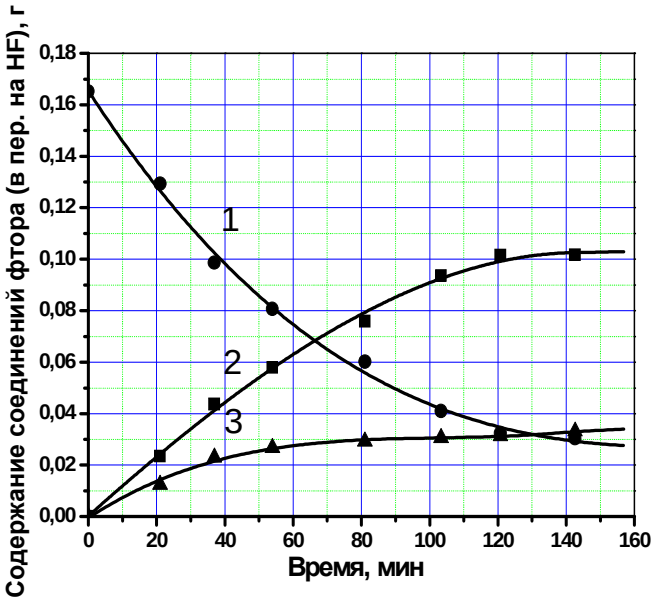


Рис. 3.30. Баланс распределения фтора по фазам в пересчёте на HF при дефторировании ЭФК в присутствии угля «БАУ» при температуре 90°С.
Изменение массового содержания фтора:
1 – в жидкой фазе; 2 – в газовой фазе; 3 – в твёрдой фазе адсорбента

Получаемая продукционная кислота с учётом концентрирования имеет следующий состав: 52–54% P_2O_5; 0,0008% F; < 0,01% SO_4^{2-}; 0,0017% SiO_2; 0,0075% Al_2O_3; 0,007% Fe_2O_3.

Таким образом, для интенсификации процесса разложения кремнефторидов, протекающего с образованием осадка, для его выведения предложено чередовать стадию концентрирования-дефторирования с адсорбцией на угольных адсорбентах [77, 78].

По вопросу разделения и удаления фтористых соединений в газовую фазу при упаривании ЭФК имеется достаточное количество публикаций. Однако единого мнения о протекающих реакциях и равновесии в газовой и жидкой фазе отсутствует. [26, 27, 60, 79].

3.7. Исследование процесса регенерации отработанного угольного сорбента

После четырех суток работы удельная поверхность активированного угля марки БАУ снижается до 20 $м^2/г$ (исходная удельная поверхность 1100 $м^2/г$) (рис. 3.31). Промывка угля водой при температуре 90°С позволяет регенерировать уголь на 80 – 90 %. Удельная поверхность возрастает до 800 $м^2/г$ (рис. 3.20 (2)). При этом 800 $м^2/г$ – удельная поверхность после однократной экстракции горячей водой, после второй экстракции она снижается до 600 $м^2/г$ и в дальнейшем стабилизируется на уровне 500 $м^2/г$.

Наиболее эффективным методом регенерации угля является обработка слабыми растворами минеральных кислот, которые позволяют растворять образующиеся в порах соединения фтора, серы, кальция, алюминия, железа.

Использование в качестве регенерирующего раствора слабой соляной кислоты HCI (1%) при (90ºС) приводило к повышению удельной поверхности до 1410 $м^2/г$. То есть при регенерации угля слабым раствором соляной кислоты происходит удаление адсорбируемых веществ, а также примесей, изначально присутствующих в порах угля. Но HCl использовать в качестве регенерирующего раствора не целесообразно, так как это приводит к загрязнению продукта. Исходя из этого, наиболее эффективным регенерирующим раствором является 1-2 % раствор фтористых соединений (HF, H_2SiF_6). В таком растворе практически полностью восстанавливается удельная поверхность угля после пятикратного цикла экстракции.

Данные о структуре исходного, отработанного и регенерированного угля можно получить с помощью рентгеноструктурного анализа, в основу которого положен метод малоуглового рассеяния излучений. Явление рассеяния и поглощения широко используют для изучения сплошных сред с целью выявления неоднородностей с размерами, превышающими длину волны измерения. Рентгеновский структурный анализ в обычном варианте основан на изучении дифракционной картины рассеяния излучения под углом $\varphi \geq 5^{\circ}$. По расположению и интенсивности дифракционных линий и максимумов рассчитывают параметры кристаллической решетки твердого тела, степень упорядоченности материала и размеры кристаллов.

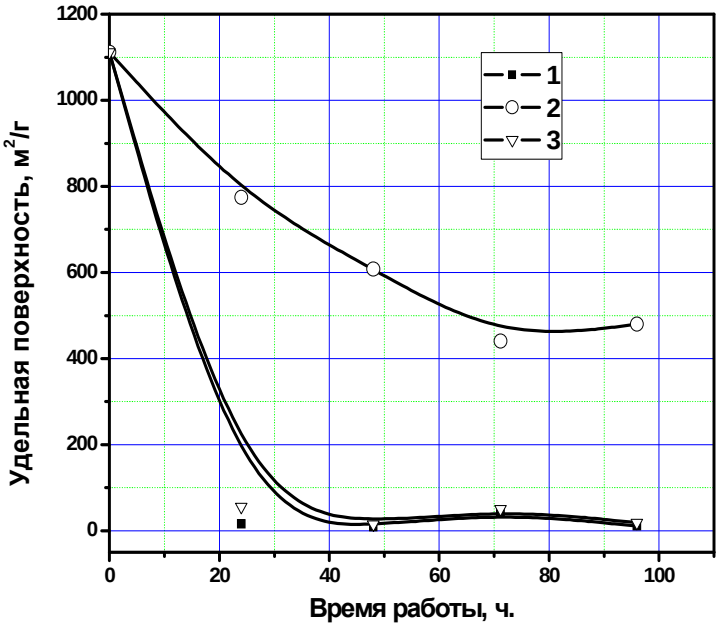


Рис. 3.31. Изменение удельной поверхности угля марки БАУ:

1 – после очистки ЭФК, 2 – после регенерации кипячением в воде; 3 – после отмывки на фильтре

Результаты, полученные рентгеноструктурным анализом, представлены на рисунке 3.24. Из него видно, что адсорбент сохраняет характер распределения пор по радиусу после регенерации. В области значений размера пор от 0 до 2 нм наблюдается ярко выраженный пик, который характеризует наличие микропор, супермикропор, согласно принятой классификации пор по Дубинину. В отработанном адсорбенте доля микропор и супермикропор уменьшается до значения 0,09. Это объясняется тем, что в процессе очистки фосфорной кислоты происходит заполнение микропор и супермикропор примесями, содержащимися в

этой кислоте. Это приводит к изменению распределения пор по радиусу, то есть микро- и супермикропоры исчезают, а доля мезопор увеличивается, хотя общая пористость при этом уменьшается.

Изменение удельной поверхности при регенерации разными растворами представлено на рисунке 3.26.

Обобщая проведённые исследования, можно сделать следующие выводы:

1. Исследованы процессы адсорбционно-химического взаимодействия в системе ЭФК-адсорбент. В результате выявлено активирующее действие адсорбента на процессы кристаллизации осадка из пересыщенного раствора, образующегося в результате разложения комплексных соединений. Показано, что при применении угольного сорбента процесс отдувки фтористых соединений из экстракционной фосфорной кислоты интенсифицируется. Установлена взаимосвязь эффективности очистки ЭФК с кислотно-основными свойствами поверхности угольного адсорбента.

2. Исследовано влияние примесей, содержащихся в фосфорной кислоте, на величину давления водяных паров. Установлено, что в процессе очистки фосфорной кислоты с уменьшением концентрации фтористых соединений в жидкой фазе давление водяных паров увеличивается. Это подтверждает образование кремнефтористых соединений. Полученные данные также указывают, что использование различным образом модифицированных углей существенно влияет на величину давления паров воды и фтористых соединений. При отдувке ЭФК без адсорбента давление паров воды составляет 150 мм рт. ст. при температуре 110°С. Наиболее активным по отношению к примесям ЭФК является уголь марки БАУ с развитыми кислотно–основными центрами. Происходит увеличение давления паров воды примерно в два раза. При этом уголь адсорбирует соединения, кремния, с мольным соотношением F:Si = 2, а в жидкую фазу выделяются ионы F^-.

3. Введение адсорбента на основе угля БАУ целесообразно, поскольку эффективность удаления фтористых соединений при упаривании ЭФК возрастает. Положительный характер имеет введение адсорбента, модифицированного серной кислотой.

4. Изучен процесс регенерации отработанного угля. Водная обработка при температуре 90°С позволяет регенерировать уголь на 80-90 %, при этом удельная поверхность после однократной экстракции составляет 800 $м^2$/г. Для повышения эффективности регенерации угля были использованы минеральные кислоты, которые позволяют растворить образующиеся на поверхности адсорбента соединения фтора, серы, кальция и т. д. Установлено, что наиболее эффективным регенерирующим раствором является 1-2 % раствор кремнефтористоводородной кислоты. Регенерация в таком растворе позволяет практически полностью восстановить удельную поверхность угля после пятикратного цикла экстракции.

5. Модифицированные адсорбенты на основе угля БАУ позволяют повысить глубину обесфторивания фосфорной кислоты, а также являются инициатором ускорения процессов кристаллизации из раствора ЭФК. Показано наличие в осадке следующих компонентов: $SiO_2 \cdot nH_2O$, высокомолекулярные соединений переменного состава с общей формулой – $xAl_2O_3 \cdot yP_2O_5 \cdot zHF \cdot nH_2O$, а также соосаждающихся кремнефторидов типа $CaSiF_6$ и др.

Глава 4

Разработка ресурсо- и энергосберегающей технологии получения высококонцентрированных фосфорных кислот

В мировой практике концентрирование дигидратной и полугидратной ЭФК до суперфосфорных кислот осуществляется в две стадии: 1) от 28 – 38% P_2O_5 до 52 – 54% P_2O_5; 2) от 52 – 54% P_2O_5 до 69 – 72% P_2O_5. При этом учитывается значительное количество испаряемой воды, а также поведение примесных соединений: Концентрирование растворов относится к самым энергоемким процессам во всей химической технологии. Конкретно, при концентрировании агрессивных в коррозионном отношении ЭФК значительно возрастают капитальные затраты, составляющие ~ 50% от суммарных затрат на выпаривание [1, 2]. Стремление к достижению максимальных степеней концентрирования порождает проблемы возникновения твердых отложений на поверхностях контакта, выделение тумана и, соответственно, необходимость борьбы с загрязнением окружающей среды. Таким образом, можно сформулировать следующие основные задачи в области совершенствования техники и технологии получения высококонцентрированных фосфорных кислот:

- снижение энергетических затрат на выпаривание;
- снижение капитальных затрат, в частности, уменьшение расходов дорогостоящих антикоррозионных материалов;
- достижение высоких степеней концентрирования растворов при удовлетворительных технико-экономических, экологических и эксплуатационных показателях.

Мировой опыт использования выпарных аппаратов для концентрирования фосфорной и получения суперфосфорной кислот свидетельствует о том, что наибольшее распространения получили два основных способа выпаривания:

- выпаривание кислоты в аппаратах с косвенным нагревом через теплопередающую поверхность, в вакуум-выпарных аппаратах;
- выпаривание кислоты в аппаратах контактного типа при нагреве кислоты при непосредственном соприкосновении с горячими топочными газами.

Для концентрирования ЭФК под вакуумом через греющую поверхность характерно интенсивное отложение осадков на греющих поверхностях и соответствующее снижение коэффициента теплопередачи. Это ограничивает непрерывный пробег оборудования между чистками и промывками до 7 – 9 суток и вызывает повышенный расход теплоносителя (пара высокого давления). Проведение концентрирования при многократной циркуляции через теплообменное оборудование значительно снижает интенсивность и, соответственно, производительность процесса, а также срок службы дорогостоящих конструкционных материалов, не превышающий для 1-й стадии выпаривания двух лет, а для 2-й стадии – одного года [1, 3].

Проблема усугубляется в связи с широким использованием фосфоритов (Марокко, Тунис, Иордания и др.). По данным фирмы “TVA” (США) в кислотах, полученных из такого сырья, обнаружено присутствие 75 кристаллических соединений, составляющих основную массу осадков, выпадающих из ЭФК при повышенных температурах и концентрациях. Это преимущественно соединения кальция, магния, алюминия, железа, натрия, фтора, кремния, серы [3].

Так как основные затруднения при технологии вызывают соединения магния и кальция, то зарубежными фирмами разработаны схемы получения концентрированных ЭФК с одновременной очисткой от этих примесей, в основном, методами ионного обмена, фильтрации или отстаивания [4 – 8].

Использование в качестве теплоносителя для концентрирования ЭФК греющего пара, получаемого в производстве серной кислоты, позволило отказаться от использования дорогого пара, получаемого сжиганием топлива, и решить энергетическую проблему теплоносителя, используя также тепло,

выделяемое при разбавлении серной кислоты [9 – 12]. С этой точки зрения экономически целесообразно строить комплекс производств H_2SO_4, ЭФК и концентрирования. Реализуя эти условия, ряд западных фирм использует вакуум-выпарную технологию аппаратурно-технологической схемы «Свенсон» на обоих стадиях выпарки: «Спи-Батиньоль», «Рон-Пуленк», «Кестнер», «Прайон».

В России и странах ближнего зарубежья большинство заводов работают на неочищенной апатитовой ЭФК, не содержащей соединений магния, и реализуют процесс на первой стадии концентрирования в основном на вакуум-выпарных установках. При этом основные проблемы связаны с инкрустацией на греющих поверхностях кристаллизующегося сульфата кальция [13].

Для предотвращения отложений твердой фазы разработан ряд способов:

- увеличение скорости циркуляции раствора ЭФК в зоне теплообмена [14];
- проведение выпарки по циркуляционной схеме путем частичного возврата концентрированной ЭФК на смешение с исходной разбавленной кислотой с последующим отделением образующихся твердых включений в отстойнике [7, 15];
- введение затравки сульфата кальция или ионов Ca^{2+} с последующим отделением образовавшихся взвесей в отстойнике [16 - 18].

Указанные выше проблемы для поверхностных вакуум-выпарных установок обостряются при переходе к концентрированию до СФК из-за многократной циркуляции кислоты при повышенной температуре (190 – 210°С). Отечественные нержавеющие стали наиболее легированные (ЭИ-943, ЗИ-130) и зарубежные (Chastelloi-j, Sanicro) выдерживают в среде ЭФК температуру не выше 100°С [1, 19].

Учитывая все сказанное, интерес с экономической точки зрения представляет получение СФК в контактных аппаратах. При разработке отечественных аппаратурно-технологических схем учитывался мировой опыт, уровень отечественного машиностроения и анализ литературных источников.

Для первых отечественных установок получения СФК на Мелеузовском и Краснодарском заводах были разработаны концентраторы барботажного [20] и аэрлифтного типа [21] под руководством М.В. Лыкова [22]. Эти аппараты отличались высокой интенсивностью и, соответственно, производительностью.

4.1. Энергетические концепции получения концентрированных фосфорных кислот при интенсивном тепломассообмене

Разработанные для первых отечественных установок аппаратурно-технологические схемы отличались высокой интенсивностью и, соответственно, производительностью по сравнению с ВВУ по двум основным причинам:

– концентрирование ЭФК до СФК осуществляется за один проход кислоты через концентратор;

– движущей силой процесса при этом являются высокие температуры, при которых осуществляется концентрирование (температура топочных газов в концентраторе ~ 850 – 950°С; температура концентрирования, т.е. кислоты на выходе из рабочей зоны ~ 170 – 190°С; температура газов, отходящих из концентратора ~ 125 – 135°С).

При этом довольно жесткий температурный режим процесса предполагает повышенные энергозатраты за счет увеличения расхода теплоносителя (природного газа) без утилизации тепла газов и кислоты и повышенного расхода технической воды на охлаждение продукта и улучшения абсорбции тумана H_3PO_4 в отходящих газах. Вторым негативным последствием высокотемпературного режима являются трудности подбора и эксплуатации конструкционных материалов. Кроме того, указанный температурный режим определяет возможность локальных перегревов кислоты в концентраторе и пересыщения отходящей парогазовой смеси, что ведет к выпадению твердой фазы в аппарате и наличию значительного количества тумана фосфорной кислоты в отходящих топочных газах и создает определенные экологические проблемы [1, 23, 24].

Процесс термической дегидратации в аппаратах барботажного и аэрлифтного типа протекает по классическому варианту, т.е. при кипении из объема ЭФК, что предопределяет высокие температуры концентрирования [25].

Исключить вышеперечисленные технологические проблемы можно, если процесс концентрирования вести в интервале температур ниже температуры кипения фосфорнокислотных растворов, то есть при испарении с поверхности. При этом для роста интенсивности процесса необходимо, чтобы межфазовая поверхность была высокоразвита, обеспечивая высокую скорость подвода тепла и скорость транспорта продуктов дегидратации из жидкой в газовую фазу. Это реализовано при интенсивном диспергировании кислоты газом в турбулентном режиме взаимодействия фаз [29-31].

Таким образом, основная энергетическая концепция разработки рациональной и экономичной технологии получения СФК сводится в целом к снижению температур процесса за счет 3-х основных факторов:

– снижения температур кипения;

– полной утилизации тепла продукционной кислоты и отработанного теплоностителя;

– интенсификации тепломассопередачи с помощью гидродинамических параметров работы концентратора, ведущей к росту высоты газожидкостного слоя и его межфазовой поверхности.

Все указанные факторы с успехом могут быть реализованы в аппаратах тарельчатого типа, разработанных в ОАО «Воскресенский НИУиФ» [23 - 30].

Концентратор-дефторатор (рис. 4.1) представляет собой вертикальную цилиндрическую колонну с тремя ступенями контакта фаз, взаимодействующих в противотоке, и сепаратором. Контактные зоны разделены газораспределительными тарелками провального типа. По ходу ЭФК сверху вниз трижды осуществляется контакт ее с теплоносителем в газожидкостном слое. При этом происходит подогрев кислоты и, соответственно, утилизация тепла газов, концентрирование ЭФК, охлаждение

полученной СФК и утилизация ее тепла воздухом. Концентрирование до нужной кондиции осуществляется за один проход кислоты через концентратор.

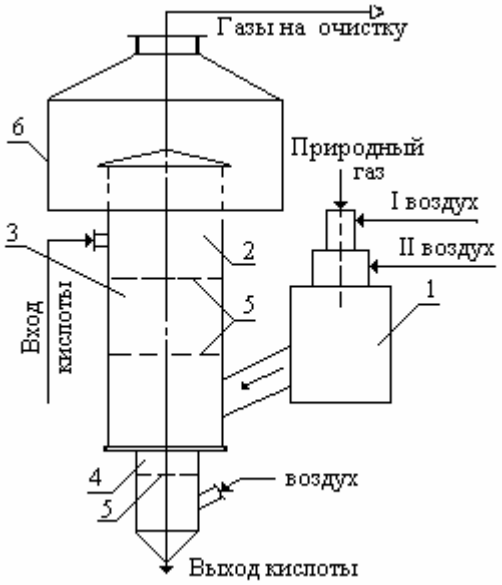


Рис. 4.1. Концентратор тарельчатого типа для получения СФК из ЭФК:
1 – топка; 2 – зона подогрева кислоты; 3 – зона концентрирования;
4 – зона утилизации тепла продукционной кислоты; 5 – газораспределительные тарелки; 6 – сепаратор с брызгоотбойником

Для определения граничных условий, относительно которых оценивается температурный режим концентрирования, использовали данные по температуре кипения дигидратной ЭФК с различным содержанием P_2O_5 (см. рис. 4.2). Они свидетельствуют о более низких температурах кипения ЭФК относительно ТФК за счет присутствия примесных соединений.

Опытные испытания проводились на двух установках в концентраторах с диаметрами рабочих зон (концентрирования) – 0,288 и 0,52 м и средней производительностью соответственно – 0,47 и 1,14 т P_2O_5/ч. При этом были исследованы гидродинамика и температурный режим процесса, их взаимовлияние и корреляция с интенсивностью процесса и удельными энергозатратами.

Для установления основных закономерностей концентрирования в тарельчатых аппаратах и оптимизации параметров его проведения была разработана теоретическая (теплофизическая) модель, в основу которой положена система многопараметрических уравнений материально-теплового баланса стадий процесса. Анализ проводили для двух вариантов: 1) с учетом

стадий образования теплоносителя и концентрирования; 2) с учетом стадий образования теплоностителя, концентрирования и утилизации тепла продукционной кислоты.

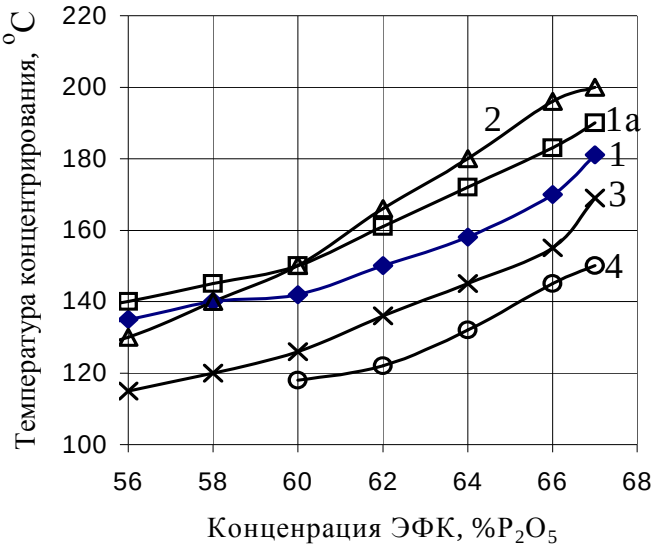


Рис. 4.2. Зависимость достигаемой концентрации ЭФК от температуры концентрирования. 1, 1,а - кривые кипения ЭФК и ТФК, соответственно; 2 - в барботажном аппарате; 3 - в тарельчатом аппарате; 4 - в тарельчатом аппарате с утилизацией тепла кислоты

Наиболее эффективный режим (температура, расход и др.) определялся совместным решением ряда уравнений относительно искомых параметров в диапазоне концентрации фосфорной кислоты 52 ÷ 65% P_2O_5 [1, 29, 30, 32]. Одним из результатов модели является вывод зависимости температур кипения реальных растворов фосфорной кислоты от ее концентрации при давлении близком к атмосферному [33, 34]:

$$T_{кип,К} = 373 + 0{,}031 \cdot C \cdot e^{0{,}055 \cdot C}, \qquad (4.1)$$

где С – массовая доля P_2O_5, %.

Полностью модель представлена в публикациях [260, 306], а отдельные ее фрагменты в [257, 258, 303].

Кривые 1 и 1,а на рис. 4.2 описываются параболическим уравнением 2 порядка (4.2) и (4.3).

$$t_{кип} = 0{,}0347 \cdot C^2 - 1{,}4777 \cdot C + 113{,}94; \qquad (4.2)$$

$$t'_{кип} = 0{,}068 \cdot C'^2 - 3{,}8392 \cdot C' + 149{,}68. \qquad (4.3)$$

Кривая 2 соответствует проведению процесса в барботажном аппарате и находится в области кипения ЭФК.

Из решения модели следует, что производительность процесса по перерабатываемой кислоте, реализуемого с утилизацией тепла продукционной кислоты, почти на 20% больше аналогичной величины для процесса без утилизации тепла. Использование тепла продукционной кислоты с соответствующим увеличением производительности возможно реально лишь в качестве хладоагента воздуха, причем наибольший эффект получается при полном замыкании охлаждающего воздуха в цикл и замены им вторичного воздуха в топку. Такой эффект возможен, как показывает модель, лишь при температуре топочных газов ~ 500 ÷ 600°С. При более высоких температурах проблематично замкнуть весь хладоагент в цикл, поэтому в промышленных схемах, работающих при температурах теплоносителя 700 – 1000°С, используется водяное охлаждение кислоты, требующее громоздкого оборудования и повышенного расхода воды и электроэнергии. При проведении процесса с утилизацией тепла продукционного раствора снижение расхода топлива достигает 20% на производительность 20,9 т/ч P_2O_5. При этом на 10 – 15% снижается расход воздуха на сжигание природного газа.

При практическом использовании результатов данной модели следует стремиться к проведению процесса в рамках приближенных к оптимальным параметрам:

- температура теплоносителя перед концентратором, °С 500 – 600
- расход теплоносителя, $м^3/м^3$ природного газа 42 – 51
- удельный расход природного газа, $м^3/т$ P_2O_5 34,7 – 35
- температура газового потока на выходе из концентратора, °С 76 – 79
- температура воздуха со стадии утилизации тепла, °С 75 – 95

Следует заметить, что использование тепла продукционной кислоты и применение низкотемпературного теплоносителя (500 – 600°С) увеличивает на 30 – 40% объем газов, подлежащих очистке в системе абсорбции.

Предложенная модель не учитывает возможность интенсификации процесса концентрирования за счет улучшения структуры и характеристик пенных слоев при варьировании гидродинамических параметров работы

аппарата тарельчатого типа. Кроме того, модель не определяет значения температуры кислоты в газожидкостном слое, поскольку указанный параметр не является характеристикой компонента процесса (входящего или выходящего). Цикл технологических исследований в полупромышленных условиях подтвердил корректность составленной модели, уточнил температурный режим и указал пути интенсификации процесса и снижения энергозатрат. На рис. 4.2 кривые 3 и 4 представляют изменение температур концентрирования ЭФК и СФК в интервале 52 – 67% P_2O_5 без использования тепла продукционной кислоты и с использованием, соответственно. Оба процесса протекают в области испарения (ниже температуры кипения) и интенсифицируются изменением гидродинамического режима, ведущего к увеличению межфазной поверхности и турбулентной диффузии и, как следствие, улучшению транспорта паров воды, а также летучих компонентов кислоты (HF, SiF_4) из жидкой в газовую фазу. Изменяемые гидродинамические параметры:

- скорость газового потока в концентраторе ω;
- плотность орошения L;
- свободное сечение тарелок всех ступеней аппарата $F_{св}$.

Поскольку межфазную поверхность и высоту пенного слоя замерять в практических условиях не представлялось возможным, корреляционным параметром, свидетельствующим о качестве пенного слоя и, соответственно, интенсивности тепломассообмена, было использовано гидравлическое сопротивление аппарата в целом, а также по отдельным ступеням – Δ Р.

Обработкой экспериментальных зависимостей ΔР с варьируемыми гидродинамическими параметрами на ЭВМ получено уравнение (4.4)

$$\Delta P = 13960 \cdot L^{0.46} \cdot \omega^{0.79} \cdot F_{св}^{-1,11} \qquad (4.4)$$

Зависимость справедлива при L=5,8÷8,5 $м^3/м^3ч$, ω=4,8÷8,6 м/с, $F_{св}$=20÷50%.

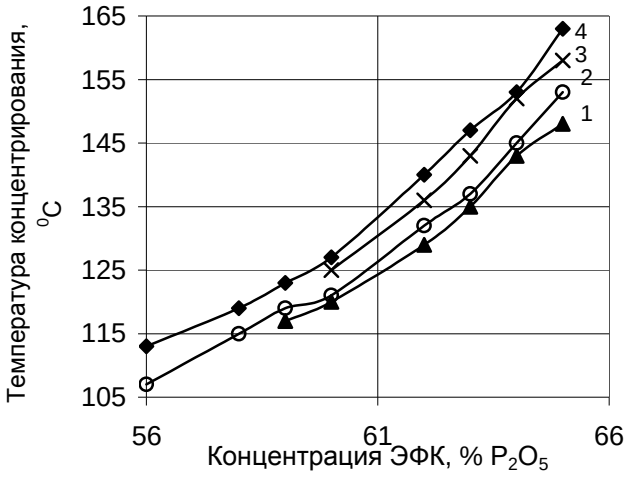


Рис. 4.3. Зависимость достигаемой концентрации ЭФК от температуры концентрирования при различных гидродинамических режимах работы концентратора тарельчатого типа:
1 – $F_{св}$=25%, ΔP=2800 Па; 2 – $F_{св}$=30%, ΔP=2000 Па; 3 – $F_{св}$=40%, ΔP=1200 Па; 4 – $F_{св}$=50%, ΔP=600 Па

Полученные данные согласуются с процессами, протекающими в пенных аппаратах [31, 36, 37]. Данные, представленные на рис. 4.3, свидетельствуют о возможности снижения температуры концентрирования ЭФК путем уменьшения свободного сечения тарелок с 50 до 25% и соответствующего увеличения Δ P этой ступени с 600 до 2800 Па.

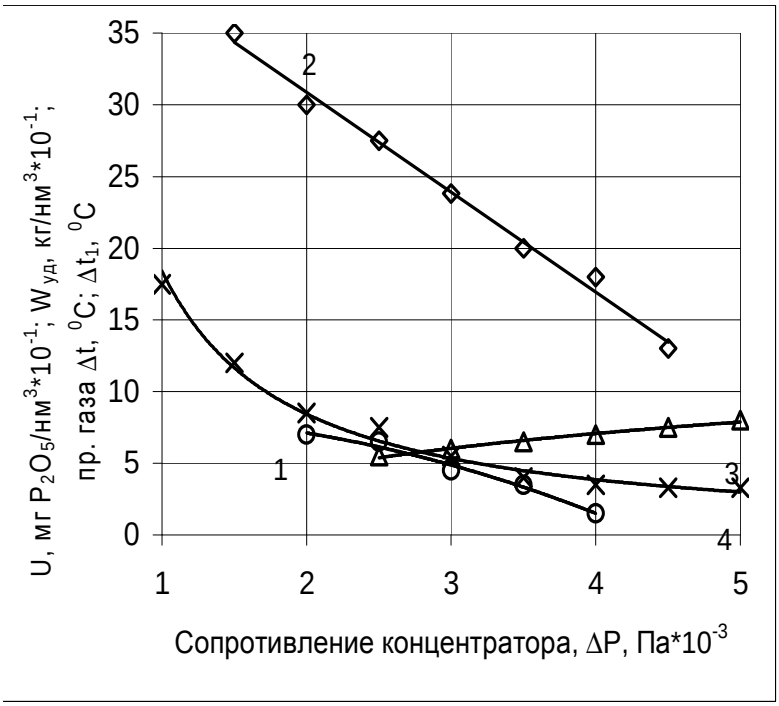


Рис. 4.4. Влияние гидравлического сопротивления концентратора на эффективность концентрирования ЭФК:
1 - Δt=f(ΔP); 2 - $Δt^1$=f(ΔP); 3 – $W_{уд}$=f(ΔP); 4 – U=f(ΔP)

На эффективность процесса влияет также ΔP ступени подогрева исходной кислоты через разность температур газов после концентратора и кислоты после

зоны подогрева – Δ t, а также Δ Р ступени утилизации тепла продукционного раствора через разницу температур кислоты в слое концентрирования и на выходе из аппарата – Δ t^1. Суммарное сопротивление концентратора (всех ступеней) характеризует эффективность процесса в целом и его температурного режима. На рис. 4.4 мерами такой эффективности являются также удельная производительность по выпаренной воде на единицу объема природного газа – $W_{уд}$, а также содержание тумана фосфорной кислоты в газах на выходе из концентратора – U.

С целью математической идентификации значимости различных экспериментальных параметров эффективности процесса концентрирования ЭФК в аппарате тарельчатого типа данные опытных испытаний обработаны на ЭВМ с помощью программы «Эмпирик» [35]. Обработка производилась при использовании линейной регрессионно-корреляционной модели. В результате получена зависимость основных показателей эффективности в виде функции:

– количество тумана H_3PO_4 выражается зависимостью

$$U = 6{,}2 \cdot 10^{-7} \cdot t_{т.ч.}^{3{,}089} \cdot \Delta P^{-0{,}56} \cdot W^{-0{,}7} \qquad (4.5)$$

– удельная производительность по выпаренной воде:

$$W_{уд} = 3{,}4 \cdot 10^{-3} \cdot L^{0{,}972} \cdot C_{исх}^{5{,}53} \cdot C_{пр}^{4{,}43} \qquad (4.6)$$

– температура газов на выходе из концентратора:

$$t_{г.вых} = 2780 \cdot t_{к.вх}^{0{,}147} \cdot t_{к.вых}^{-0{,}44} \cdot L^{-0{,}16} \cdot \Delta P^{-0{,}12} \qquad (4.7)$$

при относительной погрешности: (4.5) < 4,9 %; (4.6) < 0,7 %; (4.7) < 1,8 %

где $t_{т.г.}$ – температура топочных газов на входе в концентратор, °С; W – количество испаренной воды, кг/ч; $C_{исх}$, $C_{пр}$ – концентрация исходной и продукционной кислоты соответственно, % P_2O_5; $t_{к.вх}$, $t_{к.вых}$ – температура кислоты на входе и на выходе из концентратора, соответственно, °С.

В интервалах изменения Δ Р ступени концентрирования ~ 1800 – 2600 Па и всего концентратора ~ 3000 – 4800 Па динамическая высота газожидкостного слоя и межфазовая поверхность [36, 38, 39, 40] изменялись, соответственно, в пределах 0,7 – 1,2 м и 160 – 280 $м^2/м^2$.

Наиболее мобильным и действующим фактором регулирования гидродинамики и интенсивности процесса в схеме является изменение скорости газа путем увеличения расхода газовой фазы. Как следует из теоретической модели, целесообразность использования повышенного объема газов при относительно невысокой их температуре подтверждается необходимостью организации утилизации тепла при охлаждении кислоты воздухом с полным использованием последнего при концентрировании. Это ведет не только к росту высоты слоя, но и его турбулентности и, соответственно, улучшению его структуры.

Таким образом, улучшение структуры газожидкостного слоя, мерой которой является гидравлическое сопротивление аппарата позволяет снижать температуру процесса концентрирования значительно ниже температур кипения ЭФК и СФК, изменяя величину гидравлического сопротивления (ΔР) в установленных пределах. При этом не только снижаются энергозатраты относительно базовых вариантов, но и количество тумана за счет увеличения скорости газов в аппарате и, соответственно, количество теплоносителя с более низкой температурой.

4.2. Разработка аппарата тарельчатого типа с газожидкостным слоем. Расчет и интенсификация тепло- и массопередачи

При проведении опытных испытаний проходил постепенное усовершенствование и основной аппарат-концентратор тарельчатого типа. Были опробованы несколько вариантов компоновки ступеней аппарата и охладителя, а также местоположения сепаратора [1, 19].

Так как разрабатываемый аппарат относится к типу с интенсивным тепломассообменом, усовершенствования его сводились, в основном, к повышению интенсивности его работы. Проведенные гидродинамические исследования в процессе опытных испытаний позволили определить пути

интенсификации. Различные гидродинамические условия движения потоков определяются сочетанием таких параметров, как скорость газового потока в аппарате, плотность орошения, свободное сечение тарелок, которые, в свою очередь, коррелируют с величиной сопротивления аппарата по уравнению (4.4). Замеряя величину ΔР при испытаниях, соответственно вносят коррективы в изменение конструкции аппарата.

Так, совмещая в одном аппарате три ступени, увеличивали общее сопротивление концентратора за счет суммирования потоков топочных газов и охлаждающего воздуха и сопротивлений отдельных ступеней. Конструкция газораспределительных тарелок имеет немалое значение с точки зрения интенсивности работы аппарата в соответствии с уравнением (4.4). Была разработана и запатентована газораспределительная тарелка провального типа с изменяемым свободным сечением, которая набирается из отдельных колосников, не закрепляемых жестко по концам и совершающих в процессе работы вертикальные возвратно-поступательные движения [41].

С использованием результатов исследований и испытаний был разработан модульный промышленный вариант концентратора-дефторатора (рис. 4.5). Аппарат представляет собой вертикальную колонну с тремя ступенями контакта фаз. Аппарат снабжен сепаратором с брызгоотбойником. Диаметр сепаратора обеспечивает при скорости газа не более 1,0 м/с полное улавливание брызг, а брызгоотбойник при необходимости выполняет роль стабилизатора пены.

Совмещение ступеней концентрирования продукционной кислоты и утилизации тепла газов в одном аппарате позволяет работать при относительно низких температурах с высокой интенсивностью за один проход через концентратор кислоты и достигать значительной производительности без дополнительного охлаждения продукции, что предопределяет его экономичность.

Корпус аппарата изготавливается из углеродистой стали Ст-3, гуммируется латексной композицией «Полан» и футеруется кислотоупорным кирпичом и углеграфитовыми блоками на замазке «Арзамит» [1].

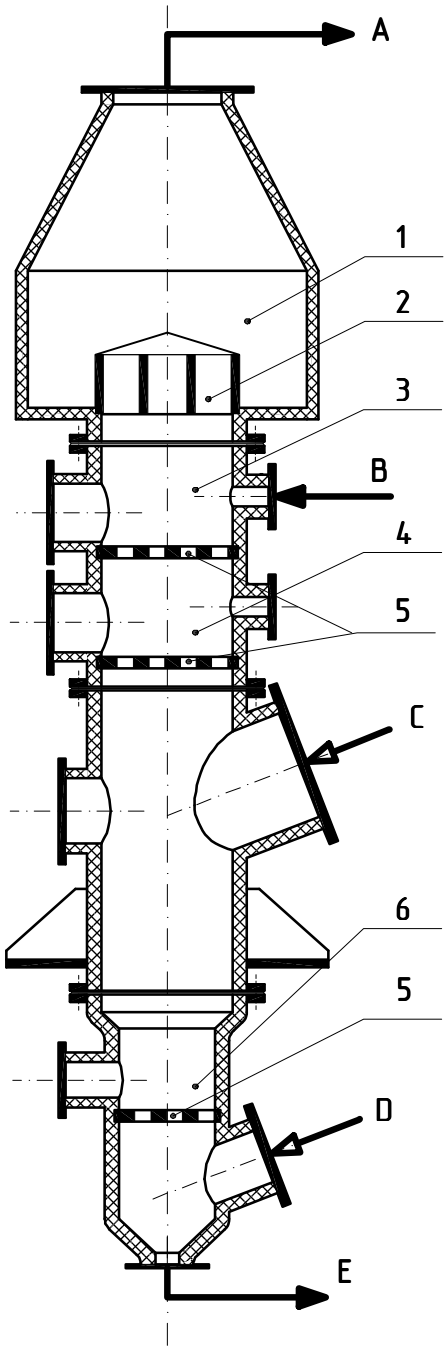


Рис. 4.5. Концентратор дефторатор тарельчатого типа: 1 – сепаратор; 2 – брызгоуловитель; 3 – зона подогрева кислоты; 4 – зона концентрирования; 5 – тарелки провального типа; 6 – зона охлаждения. Потоки: А – газы на очистку; В – исходная кислота; С – теплоноситель; D – воздух на охлаждение; Е – продукционная кислота

Об интенсивности работы аппарата можно судить по коэффициентам тепло- и массопередачи.

Для расчета тепломассопередачи использовали данные опытных испытаний, проведенных в ОАО «Воскресенский НИУиФ» и представленных после обработки в виде различных моделей и графических зависимостей [1, 2, 42], а также технологические и гидродинамические режимы при

промышленной наработке суперфосфорной кислоты в тарельчатых аппаратах различных размеров. Сравнительная характеристика аппаратов представлена в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Тарельчатые аппараты для промышленного получения СФК

Диаметр концентратора внутренний, мм	Площадь сечения тарелки зоны концентри-рования, $м^2$	Расход исходной кислоты, $м^3/ч$	Колличество выпаренной воды, т/ч	Производи-тельность, т/ч P_2O_5	Место работы установки
288	0,065	0,50	0,17	0,43	ОАО «Воскресенский НИУиФ»
524	0,215	1,34	0,44	1,14	ОАО «Воскресенский НИУиФ»
736	0,425	2,45	0,80	2,09	ОАО «Воскресенский НИУиФ»
1520	1,814	13,00	4,26	11,09	ОАО «Балаковские Минудобрения»

При анализе опытных данных исходили из модели идеального смешения жидкости и идеального вытеснения по газу [36, 43]. Расчеты производились на основе принятых допущений:

– коэффициенты тепло- и массопередачи рассчитывались как общие для всего аппарата и относились к сечению зоны концентрирования, равно как движущая сила процесса определялась по параметрам зоны концентрирования;

– при расчете скорости газа использовалась температура газов на выходе из аппарата, так как замерять температуру газа по высоте колонны не представлялось возможным.

Для аппроксимации приняты основные уравнения тепло- и массопередачи в общем виде, которые после преобразования для условия

полного перемешивания жидкой фазы и идеального вытеснения по газу для конкретных условий получили вид:

$$K_M = \frac{W}{F \cdot \Delta P_{ср}} \qquad \frac{кг}{м^2 \cdot ч \cdot кПа}; \tag{4.8}$$

$$K_T = \frac{\sum Q}{F \cdot \Delta t_{ср}} \qquad \frac{вт}{м^2 \cdot {}^oC}, \tag{4.9}$$

где W – количество выпаренной воды, кг/ч; $\Delta P_{ср}$ – средняя движущая сила, рассчитанная по упругости паров над СФК (65% P_2O_5) при температуре 140 °С и упругости паров воды в топочных газах на входе и выходе аппарата [44], кПа; ΣQ – суммарное тепло, затраченное на нагрев и испарение воды, Вт; $\Delta t_{ср}$ – движущая сила теплопередачи.

По результатам анализов, принятых к рассмотрению режимов определены коэффициенты тепло- и массопередачи, отнесенные к сечению колонны в зоне концентрирования с учетом подтарелочного эффекта. Так, полученные коэффициенты теплопередачи при движущей силе 157,9°С находятся в интервале 10300 – 13800 Вт/($м^2$·°С), а коэффициенты массопередачи при движущей силе 22,1 кПа находятся в интервале 86 – 116 кг/$м^2$·ч·кПа.

В рамках указанных интервалов корреляции коэффициентов с размерами аппаратов не наблюдается, подтверждая выводы об автомодельности изучаемого процесса [31, 38]. Зато прослеживается заметная корреляция вышеуказанных коэффициентов с гидродинамическими параметрами работы концентраторов тарельчатого типа всех размеров. На рис. 4.6 представлена зависимость коэффициентов тепломассопередачи от общего сопротивления концентратора – Δ Р, которое складывается из суммы сопротивлений сухих тарелок и газожидкостных слоев всех ступеней [38], но замеряется независимо по разности давлений (разрежений) на входе и выходе газов в концентраторе. Графические корреляции 1 и 2 (рис. 4.6) могут быть представлены в виде уравнений (4.10) и (4.11):

$$K_м = 2{,}3481 \cdot \Delta P + 15{,}954, \tag{4.10}$$

$$K_T = 2{,}804 \cdot \Delta P + 1900{,}6. \qquad (4.11)$$

Используя опытные данные [1, 19], получено эмпирическое уравнение (4.4) зависимости ΔР от основных гидродинамических параметров.

Уравнение (4.4) справедливо при L = 4,8 – 9,5 м/ч; $\omega_г$ = 4,2 – 8,6 м/с; $F_{св}$ = 24 – 35% и описывает опытные данные с точностью ±16%.

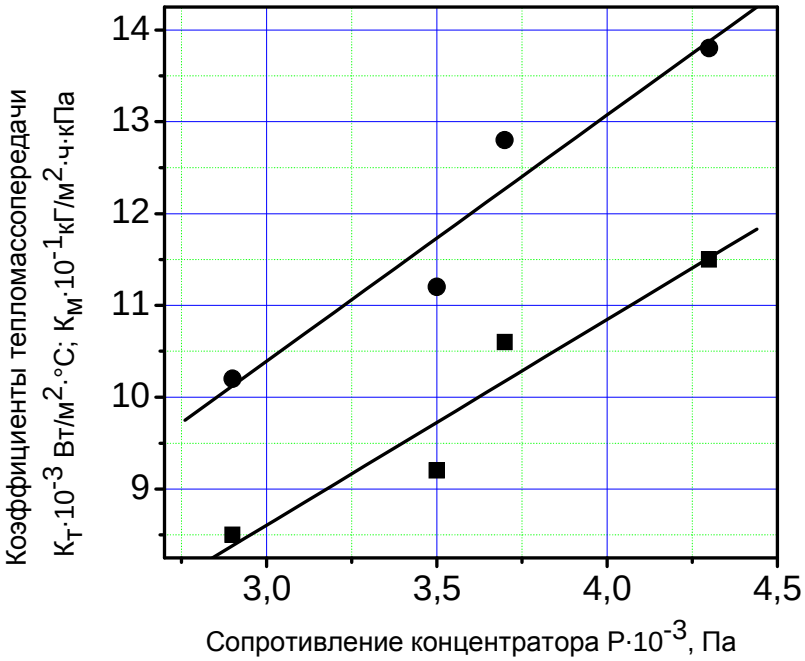


Рис. 4.6. Зависимость коэффициентов тепломассопередачи от сопротивления концентратора:
1 – $К_Т$ = f(Δ Р); 2 – $К_М$ = f(Δ Р)

В уравнение (4.4) в отличие от [31, 36, 37] не входит высота пенного слоя – $Н_{ст}$, замерять которую в реальных промышленных условиях не представляется возможным, равно как и межфазовую поверхность – S_o. Тем не менее, приняв за меру интенсивности процесса гидравлическое сопротивление аппарата, можно констатировать, что наиболее действенным и мобильным фактором, влияющим на интенсивность, является скорость газа в зоне концентрирования аппарата – $\omega_г$. Все это в конечном итоге справедливо для тарельчатых газожидкостных аппаратов [31, 37]. Используя для аппроксимации зависимости (4.10) и (4.11), получены эмпирические уравнения (4.12) и (4.13) для расчета $К_т$ и $К_м$ через те же гидродинамические параметры, что и Δ Р.

$$K_M = 114 \cdot L^{0,402} \cdot \omega_г^{0,208} \cdot F_{св}^{-0,38} \qquad (4.12)$$

$$K_T = 14425 \cdot L^{0,23} \cdot \omega_г^{0,28} \cdot F_{св}^{-0,34} \qquad (4.13)$$

Уравнения (4.12) и (4.13) справедливы в тех же интервалах L, $\omega_г$ и $F_{св}$, что и выражение (4.14) и имеют погрешность для аппаратов с диаметром сечения до 0,52 ~ ± 7%, для больших аппаратов до ~ ± 18%, что вполне приемлемо [36, 37].

Рассчитанные по уравнению (4.12) $К_м$ для различных режимов и аппаратов находятся в интервале 91 – 110 кг/(м^2·ч·кПа), а $К_т$ по уравнению (4.13) – в интервале 11020 – 13130 Вт/(м^2·°С). Полученные коэффициенты могут служить критерием интенсивности тепломассопередачи [37, 38] при сравнении аналогичных процессов, осуществляемых другими способами и в аппаратах разного типа.

В таблице 4.2 представлены коэффициенты теплопередачи для концентрирования фосфорной и получения суперфосфорной кислоты.

Таблица 4.2

Сравнение различных способов концентрирования ЭФК по интенсивности теплопередачи

№ п/п	Источник информации	Способ производства или тип аппарата	Интервалы изменения концентраций P_2O_5 при тепломассообмене, %	Производительность, т/ч P_2O_5	$К_т$, вт/м^2·°С
1	[34]	Поверхностный, вакуумный, паровой (ВВУ)	30 → 53	5,5 – 6,8	690
			53 → 70	6,95	512
2	[45]	То же, без ПАВ	50 → 59,9	2,2	170
		То же, в присутствии ПАВ	52 → 64,5	2,1 – 2,3	250
3	[21, 46]	Контактный, огневой, в барботажном аппарате	52 → 64	9,9 – 1,3	2325
4	[21, 47]	Контактный, огневой, в аэрлифтном аппарате	52 → 64	10,0 – 11,0	4070
5	[31]	Контактный, пенный	30 → 63	–	11600
6	[29, 30]	Контактный, с газожидкостным слоем в тарельчатом аппарате	37 → 53	1,4 – 1,6	13500
			53 → 65	11,0 – 13,0	12700

Коэффициенты теплопередачи в п.п. 3, 4 рассчитаны по результатам опытно-промышленных и промышленных испытаний [21, 46, 47] По коэффициентам массопередачи сравнение в таблице 4.2 не проводится, ввиду отсутствия последних в представленных источниках, а также сведений для их расчета.

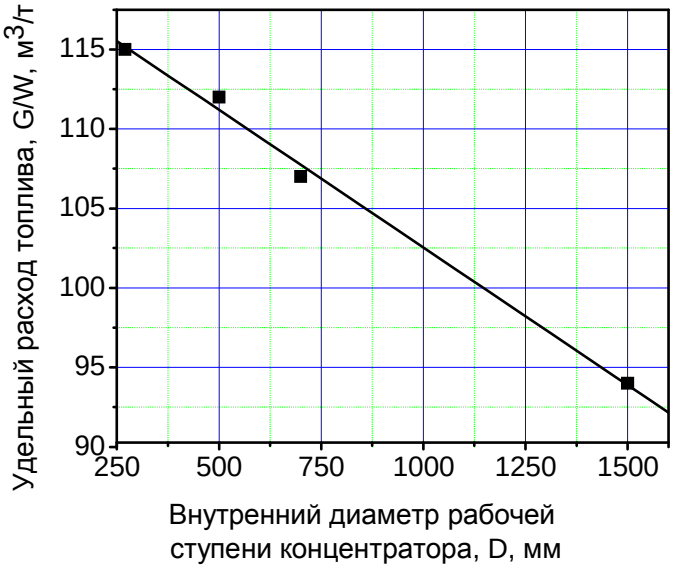


Рис. 4.7. Корреляция между размерами промышленных концентраторов и экономичностью их работы

Таким образом, использование аппаратов тарельчатого типа для концентрирования фосфорной и получения суперфосфорной кислоты вполне оправдано с точки зрения достижения наибольшей интенсивности по сравнению с другими методами. Причем достижение интенсивности не связано с удорожанием технологии, то есть повышением, прежде всего, энергозатрат. Если увеличение масштаба аппаратов не связано с интенсивностью процесса в рамках одного метода производства, то экономичность работы аппаратов увеличивается. Об этом свидетельствует корреляция удельных затрат топлива (природного газа) с внутренним диаметром зоны концентрирования, представленная на рис. 4.7.

После компьютерной обработки эта зависимость приобретает вид уравнения (4.14):

$$\frac{G}{W} = -0,0172 \cdot D + 120,05 \quad {}^{м^3}\!/_{т}. \qquad (4.14)$$

Экономичней вести процесс в аппаратах больших размеров из-за снижения потерь тепла с ростом габаритов.

Интенсификация производства СФК в тарельчатом аппарате с сохранением экономичности процесса представляется путем замены теплоносителя в концентраторе на перегретый пар, имеющий более высокие термодинамические показатели (теплоемкость, энтальпию) [42, 48].

4.3. Сравнение действия различных теплоносителей в аппаратах интенсивного тепломассообмена

Теплоэнергетику процесса концентрирования, а, следовательно, и его экономику, в значительной мере определяет удельный расход теплоносителя, выбор которого, как правило, диктуется реальными условиями, сложившимися на конкретном предприятии. Для вакуум-выпарных установок в подавляющем большинстве используют перегретый пар высокого давления, хотя известны технологические решения и косвенного нагрева ЭФК горячей серной кислотой в качестве теплоносителя [10], а также паров низкого давления, полученных за счет избыточного тепла сернокислотной установки [49].

В установках контактного типа для концентрирования традиционно перспективным считаются топочные газы, полученные от сжигания природного газа [34, 2], либо жидкого топлива [50, 34]. Разработаны также методы концентрирования ЭФК в контактных аппаратах горячим воздухом [51], водяным паром (острым) [52], органическими легколетучими парами [53, 54]. С точки зрения теплотехники выбор перегретого пара в качестве теплоносителя наиболее предпочтителен, так как пар обладает высокой теплоемкостью, и температура такого теплоносителя может быть ниже, чем любого другого [30, 42, 55].

Однако для условий работы заводов нашей отрасли в случае специального получения перегретого пара сжиганием топлива, стоимость его будет значительно превышать стоимость природного газа, и все будет зависеть от соотношения производительностей по продукционной кислоте, получаемой в одном и том же аппарате на паре и на газе.

Было показано [30, 42, 48, 56], что разработанные аппараты и установки для концентрирования ЭФК и получения СФК могут без всякого передела

использовать в качестве теплоносителя как топочные газы, так и перегретый пар. При этом можно без изменения температуры и объема рабочей зоны аппарата значительно увеличить производительность по продукционной кислоте и, соответственно, плотность орошения концентратора. Учитывая также, что плотность пара в условиях концентрирования (ΔP=100 кПа, t = 140°С) в ~ 1,47 раза меньше, чем плотность воздуха, – концентратор одного и того же сечения пропускает больше пара. При этом, соответственно, увеличивается и скорость теплоносителя.

Проведены опытные испытания по получению СФК в тарельчатом аппарате с площадью сечения рабочей зоны ~ 0,065 м^2 (№ 1 в таблице 4.1) с использованием перегретого пара в качестве теплоносителя [42]. Полученные показатели сведены в таблицу 4.3.

Таблица 4.3

Сравнение физико-химических опытных и расчетных характеристик при получении СФК (65% P_2O_5) в тарельчатом аппарате

№ п/п	Тип теплоно-сителя	Плотность теплоноси-теля, ρ, кг/м^3	Теплосо-держание, $\Delta i = i_{500} - i_{100}$, ккал/кг	Расход исходной кислоты, м^3/ч	L, м^3/м^{2}ч	$\omega_г$, м/с	$К_м$, кг/м^2·ч·кПа	$К_т$, Вт/м^2·°С
1	Топочные газы	0,81	120,6	0,5	8,5	8,3	110	13130
2	Перегретый пар	0,55	184,0	0,9	20,0	12,2	207	24900

Для таблицы 4.3 значения $К_м$ и $К_т$ в случае использования топочных газов рассчитаны по уравнениям (4.12), (4.13). Для перегретого пара, учитывая, что L и ω не находятся в вышеуказанных интервалах, для которых справедливы эти уравнения, расчет $К_м$ и $К_т$ произведен с использованием выражений (4.8) и (4.9). Ввиду отсутствия сведений по плотности топочных газов указанное значение дается по плотности воздуха (с влагосодержанием d_{140} = 174 г/кг$_{св}$), которого в топочных газах ~ 97%. При этом топочные газы с теплоемкостью ~ 0,24 ккал/кг·°С имели температуру ~ 550°С, а перегретый пар с теплоемкостью ~ 0,24 ккал/кг·°С - ~ 470°С.

В практических условиях опытного цеха ЭФК ОАО «Воскресенский НИУиФ» для подачи перегретого пара в концентратор был сконструирован пароперегреватель, вмонтированный в существующую топку, и пар перегревался топочными газами, которые после отработки утилизировались в смежных производствах [42]. Учитывая, что степень использования теплосодержания мала по сравнению с топочными газами за один проход через концентратор (22% против 84% у газов) было рекомендовано возвращать пар в цикл для повторного использования. Так как процесс концентрирования ЭФК с перегретым паром сопровождается значительно более интенсивным обесфториванием кислоты по сравнению с топочными газами, пар перед повторным использованием очищается от фтора и кремния на твердых сорбентах (Al_2O_3, CaO) [48]. Учитывая значительную интенсивность и экономичность, схема была рекомендована для промышленной реализации в больших масштабах на установке ОАО «Балаковские минудобрения» (№ 4 в таблице 4.1) с увеличением производительности по продукционной кислоте в 1,8 раза. При этом было учтено более значительное обесфторивание продукционной кислоты и практически отсутствие тумана H_3PO_4 в отходящем из концентратора паре.

4.4. Аппаратурно-технологическая схема концентрирования и дефторирования экстракционной фосфорной кислоты

На основе концентратора тарельчатого типа с интенсивным тепломассообменом разработана аппаратурно-технологическая схема для концентрирования ЭФК и получения СФК, которая позволила решить ряд технологических и экологических проблем, присущих базовым аналогам, реализуемым в промышленных масштабах (в аэрлифтном и вакуум-выпарных аппаратах) [5, 22-24, 47].

Так, промышленная реализация такой схемы для производства СФК на установках разного масштаба в ОАО «Воскресенский НИУиФ» и ОАО «Балаковские минудобрения» позволила:

– сократить до минимума выделение тумана фосфорной кислоты в газовую фазу и, соответственно, потери P_2O_5;

– снизить на 15 – 20% расход топлива за счет полной утилизации тепла контактирующих фаз;

– исключить использование оборотной воды на охлаждение ингредиентов системы;

– удалить из продукционной кислоты большую часть фтористых соединений;

– интенсифицировать процесс за счет увеличения межфазовой поверхности и степени турбулентности и вести его в более мягких температурных условиях и, соответственно, уменьшить капиталовложения в оборудование за счет снижения металлоемкости и уменьшения потребности в высоколегированных сталях.

Технологическая схема концентрирования по данному способу (см. рис. 4.8) основана на прямом контакте ЭФК с теплоносителем при противоточном движении в интенсивном газожидкостном слое. Такой контакт осуществляется трижды. При этом происходит подогрев исходной ЭФК, ее концентрирование и охлаждение полученной СФК воздухом за один проход ее через аппарат сверху вниз. Концентрирование происходит при температуре 130 – 140°С, а после зоны охлаждения продукционная кислота поступает в хранилище при температуре 80 – 85°С и сразу с этой температурой передается на установку получения ЖКУ. Отходящие из верхней части концентратора газы имеют температуру 90 – 95°С и поступают в систему абсорбции для очистки от остаточного тумана и фтора. Система абсорбции состоит из двух аналогичных концентратору абсорберов тарельчатого типа с двумя провальными тарелками. Первый по ходу газа аппарат – технологический абсорбер, второй – санитарный, работают также в пенном режиме при орошении водой или слабой H_2SiF_6, которая постепенно закрепляется при необходимости. Суммарная степень очистки от тумана составляет ~ 70%, а от фтора до 98%.

Представленная схема (см. рис. 4.8) выгодно отличается от базовой [57], прежде всего, с экологических позиций, так как характеризуется значительно меньшим образованием и выделением в газовую фазу тумана фосфорной кислоты и значительно большей степенью обесфторивания кислоты.

Способы получения СФК отличаются, прежде всего, создаваемыми условиями для образования тумана [25, 57-59]. Основными из них являются:

1) условия для локальных перегревов кислоты в концентраторе;

2) условия для пересыщения и конденсации пара при охлаждении отходящих газов на выходе из аппарата.

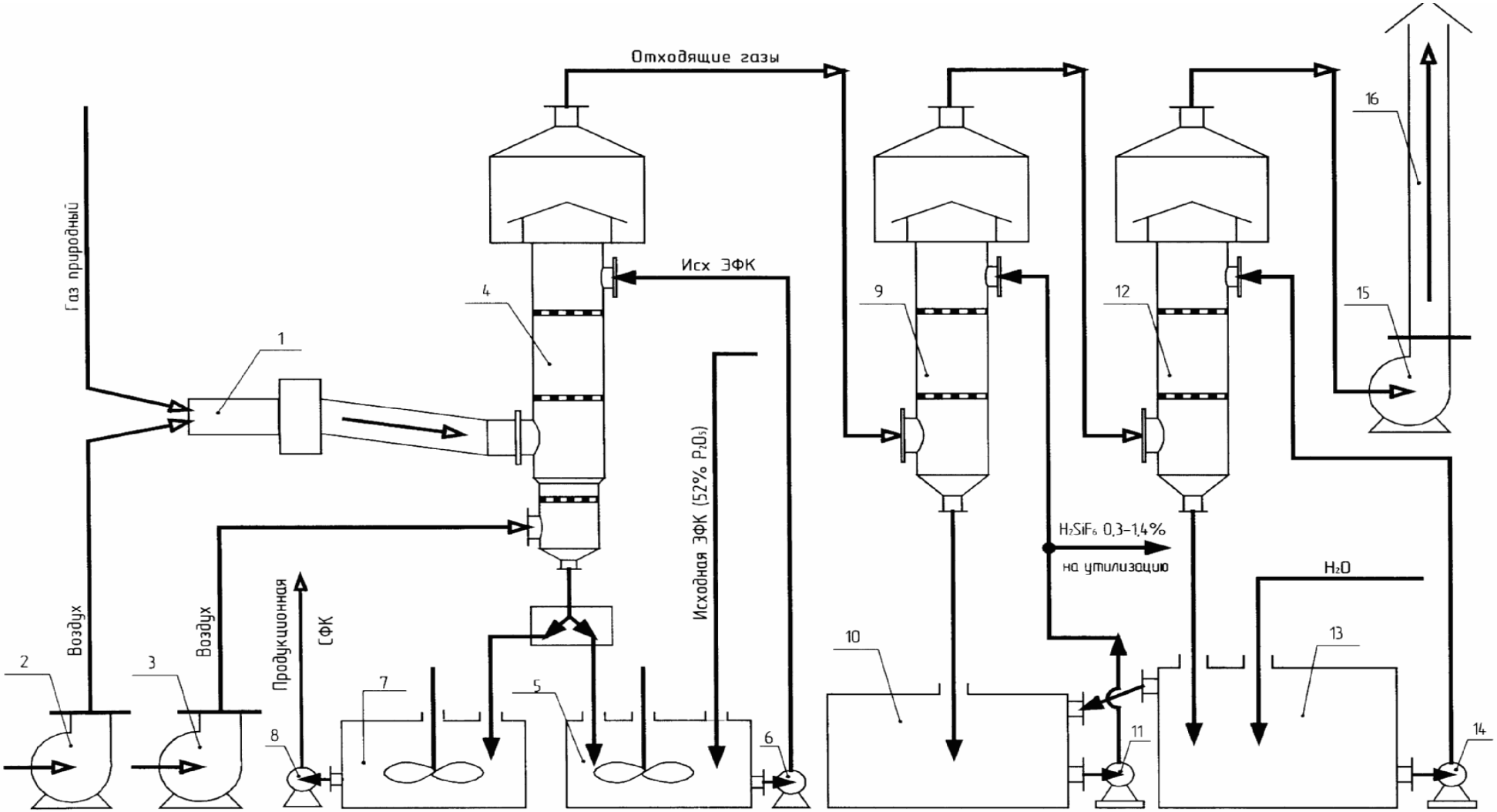


Рис. 4.8. Технологическая схема получения суперфосфорной кислоты в концентраторе тарельчатого типа:

1 – газовая топка; 2, 3, 12– вентиляторы; 4 – концентратор; 5, 7, 10, 13 – сборники; 6, 8, 11, 14 – насосы; 9, 12 – абсорберы; 12 – выхлопная труба

Показано [60], что основные технологические параметры, определяющие количество тумана фосфорной кислоты в отходящих газах, следующие: концентрация фосфорной кислоты – В, % P_2O_5; температура топочных газов на входе в концентратор – $t_{т.г.}$, °С; скорость газов в концентраторе – ϖ, м/с; соотношение объемов кислоты и газов V/L, л·ч/м^3. Обработкой отдельных зависимостей методом наименьших квадратов получено обобщенное уравнение для количества тумана в отходящих газах при барботажной упарке, которое имеет вид (4.15):

$$U = 1{,}4 \cdot 10^{-28} \cdot t_{т.г.}^{6,7} \cdot B^{2,3} \varpi^{2,13} \cdot \left(V/L\right)^{-0,57} \cdot \alpha^{-0,1} \qquad (4.15)$$

где α – величина заглубления барботажной трубы.

Для сравнения аналогичное уравнение было получено при обработке данных опытно-промышленных и промышленных испытаний, полученных в НИУИФ при пенной упарке в тарельчатых аппаратах [1] в виде (4.16):

$$U' = 1{,}09 \cdot 10^{-24} \cdot t_{т.г.}^{3,09} \cdot B^{5,31} \varpi^{-3,19} \cdot \left(V/L\right)^{-2,64} \qquad (4.16)$$

Интервалы значений параметров, входящих в уравнения (4.15) и (4.16), представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4

Условия концентрирования ЭФК в двухфазной системе в аппаратах контактного действия

Тип упарки	$t_{т.г.}$, °С	В, % P_2O_5		ϖ, м/с	V/L, л·ч/м^3	α, м	U, мг/м^3
		исходн.	прод.				
Барботажная	600 – 1000	40	80	55 – 95	0,04 – 0,1	0 – 0,5	800 – 10000
Пенная	400 – 600	52	66	4,8 – 9,5	0,25 – 0,43	–	50 – 200

На порядок меньшие значения количеств тумана в случае пенной упарки не могут быть объяснены только различными условиями проведения процесса, представленными в таблице 4.4, хотя параметры осуществления процесса при барботажной упарке фосфорной кислоты в большей степени отражают условия образования тумана. Действительно, критерием возможности локальных перегревов кислоты является температура топочных газов, которая значительно

выше при барботажной упарке. Этот параметр уточнен [60] и заменен на более точный – симплекс температурного напора, рассчитываемый как $(t_{тг} – t_к)/t_к$ [61], где $t_к$ – температура продукционной кислоты в концентраторе. Учитывая, что $t_к$ при получении СФК с содержанием P_2O_5 – 65% при пенной упарке составляет – 135°С, при $t_{тг}$ – 500°С, а при барботажной – 180°С при $t_{тг}$ – 900°С, рассчитанные симплексы составляют 2,7 и 4,0 соответственно. По второму условию туманообразования критерием пресыщения и конденсации пара при охлаждении отходящих газов является согласно [25] коэффициент пересыщения, представляющий собой отношение давления P конденсирующегося пара в объеме парогазовой системы к давлению $P_∞(t)$ насыщенного пара над поверхностью жидкости при заданной температуре:

$$\varphi'_p = P \big/ P_\infty(t) . \qquad (4.17)$$

При $\varphi_p > 1$ пар пересыщен, при $\varphi_p = 1$ и $\varphi_p < 1$ пар, соответственно, насыщен и ненасыщен. Определенный в [1] критерий пресыщения путем замеров влагосодержания газов после концентратора, произведенных с помощью «сухого» и «мокрого» термометров по методике [62], составил для барботажной упарки величину ~ 1,29, а для пенной упарки, соответственно, ~ 0,825. Тем не менее рассчитать количество тумана, выделяемого при пенной упарке, с помощью уравнения (4.16) с достаточной точностью не представляется возможным. Различен, прежде всего, механизм осуществления процесса концентрирования кислоты. Так, при барботажной упарке в аэрлифтных аппаратах при скорости газов ~ 40 – 60 м/с в прямотоке осуществляется практически полный вынос кислоты из аппарата. При этом все расчеты ведутся по пузырьковому механизму. При этом величина V/L в уравнении (4.15) бесконечно мала. Напротив, при упарке в колонных тарельчатых аппаратах в противотоке кислота удерживается в пенном слое тем дольше, чем интенсивнее гидродинамический режим, то есть выше степень турбулентности потока, высота и межфазная поверхность газожидкостного слоя. При межфазной поверхности, на два порядка превышающей аналогичную при барботажной упарке, облегчается транспорт паров воды и фтора из жидкой

в газовую фазу. А пенный слой при этом способен работать в режиме абсорбции тумана, если таковой образуется [38, 63]. При этом тарельчатые аппараты имеют три зоны контакта кислоты с теплоносителем: подогрев кислоты и утилизация тепла отходящих газов; непосредственно концентрирование; охлаждение продукционной кислоты воздухом. Практически весь аппарат по высоте заполнен высокодисперсным газожидкостным слоем, что предотвращает вероятность локальных перегревов. В этом аспекте особую значимость приобретает повышенный объем топочных газов (за счет более низкой температуры по сравнению с барботажной упаркой), который при скоростях газов, указанных в таблице 4.4, способствует удержанию кислоты в концентраторе в течение 13 – 18 мин.

Отсутствие локальных перегревов кислоты, имеющих место в барботажных и аэрлифтных аппаратах, а также в меньшей степени в тарельчатых аппаратах без ступени охлаждения, предотвращает выпадение твердых осадков в концентраторах и этим самым способствует большей экологической чистоте процесса и стабилизирует работу оборудования. Выпадающие в базовых вариантах осадки были исследованы рентгенографически и показали наличие в твердой фазе следующих соединений [1]: $Al(PO_3)_3$; $Fe(PO_3)_3$; $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$; $CaSO_4$; $H_4P_2O_{7тв.}$; $H_3PO_4 \cdot 0{,}5H_2O_{тв.}$; Fe_2O_3.

Наличие в твердой фазе фосфатов свидетельствует о потерях P_2O_5 и снижении коэффициента использования сырья в базовых технологиях и, наоборот, отсутствие твердых отложений и минимальное выделение тумана H_3PO_4 в отходящих газах относит разработанную аппаратурно-технологическую схему к разряду ресурсосберегающих и экологически безопасных. Улавливание фтористых соединений из отходящих газов жидкостной абсорбцией в тарельчатых аппаратах – процесс отработанный и особых проблем не представляет [64]. Присутствие же H_3PO_4 в газах, поступающих на абсорбцию, значительно усложняет саму систему в отношении аппаратурного оформления, а попадание P_2O_5 в абсорбционную жидкость создает трудности по ее утилизации. Так, упоминаемая выше промышленная схема получения СФК путем барботажной упарки в аэролифтных аппаратах

содержит систему абсорбции, состоящую из пяти ступеней контакта в аппаратах с подвижной кольцевой насадкой и снабжена батареей холодильников и индивидуальной градирней. При этом получается абсорбционная жидкость, содержащая до 2,8% P_2O_5 и непригодная для утилизации, которая отправляется на станцию нейтрализации, после чего используется в водооборотном цикле [57]. Напротив, промышленно освоенная установка по получению СФК в пенном режиме характеризуется системой абсорбции лишь с двумя ступенями контакта фаз в тех же тарельчатых аппаратах без насадки. Орошающую жидкость, содержащую после довольно продолжительного цикла работы не более 0,2% P_2O_5 предложено утилизовать по трем вариантам [1, 56]:

1) в виде 1,9 – 3% H_2SiF_6 в производстве вяжущих с возвратом осветленной воды вновь в систему абсорбции;
2) в виде 0,6% H_2SiF_6 в производстве жидких комплексных удобрений для растворения солевого плава полифосфата аммония;
3) в виде 12 – 14% H_2SiF_6 в производстве фторидов и кремнефторидов натрия.

Еще более лучших экологических показателей процесса в отношении дефторирования и образования тумана H_3PO_4 с одновременной интенсификацией тепломассопередачи в тарельчатых аппаратах можно достигнуть, если заменить топочные газы на перегретый пар, имеющий в 1,52 раза большее теплосодержание и в 1,47 раза меньшую плотность. Это позволяет в аппарате одинакового внутреннего сечения увеличить скорость теплоносителя с 8,3 до 12,2 м/с и плотность орошения с 8,5 до 20 $м^3/м^2ч$, и, соответственно, повысить коэффициенты тепло- и массопередачи. В результате производительность по продукционной кислоте повышается в 1,8 раза и снижается содержание тумана в отработанном теплоносителе и фтора в продукционной кислоте. Последние показатели улучшаются не только за счет увеличения интенсивности и эффективности пенного слоя.

По мнению авторов [65] механизм глубокого обесфторивания ЭФК при использовании перегретого водяного пара состоит в гидролизе

монофторфосфорной кислоты (H_2PO_3F) и пирогидролизе ее комплексных солей вида: $Me_n(H_2PO_4)_xF_y\cdot(PO_3F)_z(H_2O)_k$, где Me – Ca, Fe, Al. Решающим фактором при этом должна быть температура кислоты и количество пропущенного водяного пара, а также степень его диспергирования. При этом пар, проходя через кислоту, не конденсируется, а, следовательно, не используется теплота парообразования и не образуется туман.

Соединения фтора, присутствующие в ЭФК в виде $Me_2(SiF_6)_3$; $MeF_n(HSO_4)_m$; $MeF_n(HPO_4)_m$ также активно разлагаются паром при пирогидролизе и выделении фтора в паро-газовую фазу. Влияние же пара на снижение туманообразования подтверждается еще одним немаловажным фактором. Пар, подаваемый в концентратор, имеет температуру 450 – 470°С, тогда как топочные газы 530 – 550°С.

В то же время температура кипения твердого кристаллогидрата $H_3PO_4\cdot0{,}5H_2O$, то есть перехода в газовую фазу паров H_3PO_4, когда их давление становится выше атмосферного, составляет ~ 520°С. Таким образом, в присутствии пара исключено нахождение H_3PO_4 в газовой фазе.

Технология получения СФК в пенном режиме с использованием перегретого пара применительно к реализованным в промышленности аналогичным газовым схемам была разработана совместно ОАО «Воскресенский НИУиФ» и кафедрой ХТНВ ИГХТУ и испытана в опытно-промышленных условиях на установке производительностью 0,9 т/ч P_2O_5 [42, 48, 66]. Эта технология, в отличие от вышеописанных, имеет свою специфику, которая состоит в следующем. Пар подавался в концентратор и за один проход имел довольно малую степень использования тепла по сравнению с топочными газами (22% против 84% у газов). В связи с этим было рекомендовано возвращать пар после концентратора снова в пароперегреватель для повторного использования. Температура отходящего пара поддерживалась достаточно высокой (130 – 140°С) во избежание конденсации.

Для предотвращения накопления фтора в паровом рецикле и повышенной коррозии оборудования пар подвергался адсорбционной очистке от фтористых соединений в адсорбере на твердом поглотителе. В качестве последнего

использовался активный оксид алюминия, приготовляемый по специально разработанной технологии, включающей механохимическое модифицирование с целью формирования активных центров для сорбции фтористых соединений [66].

Таблица 4.5

Сравнение экологических показателей промышленных схем получения СФК (65% P_2O_5)

Номер варианта	Тип схемы и источники информации	Производительность одного аппарата, т P_2O_5/ч	Коэффициент тепломассопередачи, Кт, Вт/м^2·°С	Количество отходящих газов м^3/ч	Температура теплоносителя, °С		Содержание F в кислотах, %		Степень дефторирования кислоты, α %	Количество тумана, мгP_2O_5/нм^3		Количество стоков, м^3/т P_2O_5	Состав сточных вод, %	
					перед концентратором	после концентратора	исходной	продукционной		после концентратора	на выхлопе		P_2O_5	F
1	Газовая, барботажная в аэрлифтном аппарате	10,7	4070	24000	900	130	0,65	0,25	69,2	2500	100	0,3	до 2,8	до 1
2	Газовая, пенная в тарельчатом аппарате	12,1	13130	45000	500	95		0,12	85,2	80	25	0,08 (утилизируются)	до 0,1	3% H_2SiF_6
3	Паровая, пенная в тарельчатом аппарате проектные данные	20,4	24900		450	140		0,05	23,8	20	нет	нет		

Получение СФК с перегретым паром, его рециклом и очисткой от фтора на твердом поглотителе протекает практически без стоков и газовых выбросов. Это с эколого-экономической точки зрения с избытком компенсирует затраты на приготовление и регенерацию адсорбента и представляет большой практический интерес. В результате были разработаны рекомендации и проектная документация по переводу промышленных газовых схем интенсивного тепломассообмена на работу с паром. В таблице 4.5 приведены

сравнительные экологические показатели всех трех вышерассмотренных схем применительно к промышленным масштабам.

Количество фтора в выхлопных газах по двум первым вариантам таблицы 4.5 не превышает 10 мг/м^3, что соответствует санитарным нормам. Повышенное количество выхлопных газов варианта 2 хотя и способствует проведению процесса тепломассообмена в низкотемпературных условиях с минимальным образованием тумана, создает вероятность повышения ПДВ по фтору в кг/ч, например, при увеличении производительности схемы. Учитывая это, разработанные поглотители для очистки циркуляционного пара тепломассообменных установок были рекомендованы для санитарной доочистки выхлопных газов от фтористых соединений аналогичных установок, работающих на природном газе [67]. Аналогично оксиду алюминия для данных целей испытывались также адсорбенты на базе CaO.

Данная схема прошла опытно-промышленные испытания в широких интервалах концентраций продукционной кислоты (от 50 до 80% P_2O_5) и была рекомендована к внедрению на многих заводах отрасли.

4.5 Анализ технико-экономических показателей промышленных схем получения концентрированной фосфорной и суперфосфорной кислот

Аппаратурно-технологическая схема с интенсивным тепломассообменом в тарельчатом аппарате, базирующаяся на изобретениях [67-69], прошла опытно-промышленные испытания в ОАО «Воскресенский НИУиФ» и ОАО «Балаковские минудобрения» и была принята в эксплуатацию.

Сравнение действующих промышленных установок по технико-экономическим показателям приведено в таблице 4.6. В таблице отсутствует аналог получения СФК (64 – 66% P_2O_5) в вакуум-выпарных установках. Такая технология, с использованием ПАВ, разработанная в ЛЕННИИГИПРОХиме, проходила опытно-промышленную проверку на Невинномысском ПО «Азот» [24, 45].

Таблица 4.6

Сравнение технико-экономических показателей промышленных установок по получению СФК, действующих в РФ

Наименование показателей	Единицы измерения	Череповецкое ПО «Аммофос»	Белореченское ПО «Минудобрения»	Балаковское ПО «Минудобрения»
Способ производства		Вакуумный, поверхностный, фирма «Спи-Батиньоль»	Контактный, в аэролифтном аппарате	Контактный, в тарельчатом аппарате
Мощность установки	тыс. т/год	50	75	75
Содержание в СФК				
P_2O_5	%	68 – 70	64 – 66	64 – 66
F	%	0,35 – 0,38	0,24 – 0,27	0,12 – 0,15
Температура концентрирования	°С	195 – 202	170 – 180	130 – 140
Коэффициент теплопередачи	Вт/($м^{2}$·°С)	512	4070	13130
Удельные энергозатраты:				
– пар (40 ат, 260°С)	т/тP_2O_5	1,20	нет	нет
– газ природный	$м^3$/тP_2O_5	нет	60	33
– электроэнергия	кВт·ч/т P_2O_5	16	52	44
– оборотная вода	$м^3$/т	60	55	0,4
Суммарные приведенные энергозатраты	кг у.т. / т P_2O_5	232,9	112,7	56,7
Количество стоков	$м^3$/т	1,026	0,26	0,08 (утилизируются)
Выбросы в атмосферу:				
F	кг/ч	0,286	1,0	0,25
P_2O_5	кг/ч	—	6,85	1,2
Капитальные вложения в оборудование.	усл. ед. (в ценах 1991 г)	~ 10 (закупка по импорту)	1,043	0,64

В таблице 4.7 приведено сравнение технико-экономических показателей промышленной схемы ООО «Балаковские минудобрения» при работе ее на газе и предполагаемой работе на паре в условиях полного рецикла пара.

Являясь универсальной, разработанная аппаратурно-технологическая схема прошла опытно-промышленные и промышленные испытания по

концентрированию с 28 – 36 до 52 – 57% P_2O_5 в ОАО «Воскресенский НИУиФ» и ООО «Балаковские минудобрения» и была рекомендована для внедрения на Красноуральском медеплавильном комбинате, в ОАО «Воскресенские минудобрения» и в ООО «Балаковские минудобрения» [70].

Таблица 4.7

Технико-экономические показатели промышленной схемы ООО «Балаковские минудобрения»

Наименование показателей	Единицы измерения	Действующая контактная установка с топочными газами	Предполагаемая контактная установка с перегретым паром
Мощность установки	тыс.т/год	75	130
Температура концентрирования	°С	135 – 145	160 – 170
Природный газ	$нм^3/т\ P_2O_5$ кг у.т./т P_2O_5	49 62,4	49 62,4
Пар (при условии полной рециркуляции)	Гкал/т P_2O_5 кг у.т./т P_2O_5	0,05 0,54*	0,05 0,54
Утилизация тепла, выработанного паром	кг у.т./т P_2O_5		29,67
Вода техническая	$м^3/т\ P_2O_5$ кг у.т./т P_2O_5	0,4 0,132	4 1,32
Электроэнергия	кВт-ч/т P_2O_5 кг у.т./т P_2O_5	44 14,7	44 14,7
Фосфорная кислота	т/т P_2O_5	1,005	1,005
Твердый поглотитель (Al_2O_3)	т/т P_2O_5		0,00025
Выхлопы в атмосферу F P_2O_5	 кг/ч кг/ч	 0,25 1,2	 0,08 нет

Сравнение технико-экономических показателей разработанной технологии с базовой приведено в таблице 4.8

* Пар используется в газовой упарке для периодического пропаривания решеток и стенок аппарата

Таблица 4.8

Технико-экономические показатели схем

получения концентрированной фосфорной и суперфосфорной кислот

Наименование показателей	Единицы измерения	Базовый образец ОАО «Воскресенские минудобрения» цех ЭФК № 4	Объект разработки
Метод концентрирования		Вакуум-испарительный в ВВУ паром	Пенный в тарельчатом аппарате топочными газами
Годовой объем производства	тыс. т P_2O_5	110	140
Цикличность процесса		Циркуляция кислоты в контуре	За один проход через концентратор
Достигаемая концентрация ЭФК	% P_2O_5	50 – 54	52 – 57
Температура концентрирования	°С	85 – 90	80 – 90
Удельный расход топлива	усл.т./т P_2O_5	0,135	0,072
Удельные затраты электроэнергии	кВт·ч/т P_2O_5	88,2	55,5
Потери P_2O_5 от общего количества в кислоте	%	1,0	0,05
Себестоимость продукта	у.е./т P_2O_5	215,9	196,3
Капитальные вложения на оборудование	у.е.	2290,2	812,0

4.6. Адсорбционная очистка фторсодержащих газов в производстве очищенной экстракционной фосфорной кислоты

Аппаратурно-технологическая схема концентрирования и дефторирования ЭФК отличается не только большой интенсивностью по сравнению с промышленными аналогами относительно дегидратации, но и, соответственно, более значительным выделением фтористых соединений (HF и SiF_4) в газовую фазу. Еще одной отличительной особенностью разработанной схемы является проведение процессов при низких температурах при отсутствии пересыщений паро-газовой фазы и локальных перегревов кислоты, что предопределяет использование повышенных объемов теплоносителя. Это, в свою очередь, может создавать экологические проблемы в определенных условиях по предельно допустимым выбросам фтора (ПДВ) в кг/ч, особенно в случаях арифметического увеличения мощностей по выпускаемой продукции.

Практически в производственных условиях фтористые газы при концентрировании ЭФК абсорбируют, главным образом, водой с получением кремнефтористоводородной кислоты. Однако при тонкой очистке отходящих газов возникает ряд проблем. Во-первых, равновесная концентрация фтора в газовой фазе над растворами кремнефтористоводородной кислоты довольно значительна, во-вторых, часть фтористых соединений присутствует в виде аэрозоля, улавливание которого затруднительно в традиционной абсорбционной аппаратуре. Как правило, водная абсорбция фтора в отходящих газах осуществляется в промышленных условиях в конденсационном режиме [37, 57]. При использовании перегретого пара в качестве теплоносителя водная очистка и конденсационный режим вообще невозможны из-за конденсации теплоносителя.

Одним из перспективных направлений преодоления трудностей, возникающих при санитарной очистке газов от фтористых соединений, является использование твердых адсорбентов. В работах [72, 73] рассмотрен широкий круг адсорбентов различного химического состава для селективного и совместного улавливания HF и SiF_4. Предложено использовать для этих целей

фториды и кремнефториды щелочных и щелочноземельных металлов [74, 75], известняк [76, 77], а также активированный оксид алюминия [78, 79].

Показано [80], что сорбент на основе $Ca(OH)_2$ помимо HF улавливает также многие кислые газы (SO_2, CO_2, HCl и др.). При использовании активированного Al_2O_3 при температурах 20 – 80°С содержание HF в сбросных газах не превышает $1 \cdot 10^{-3}$об. %, но одновременно с HF поглощаются пары воды [81].

В работах Шрамбана и Павлухиной [82-85] для улавливания HF и SiF_4 в промышленных схемах с большой эффективностью используются ионообменные смолы в OH^- - форме.

Из перечисленных сорбентов многие обладают высокой улавливающей способностью по отношению к соединениям фтора. Однако их общий недостаток состоит в том, что слой сорбента характеризуется высоким газодинамическим сопротивлением. В то же время одно из основных требований, предъявляемых к сорбентам для очистки газов, – минимальный жестколимитируемый перепад давления в слое, позволяющий с учетом сопротивления всей системы в целом соответствовать напору современных тягодутьевых средств и не нарушать непрерывности работы всей технологической цепочки. Сорбенты, выпускаемые промышленностью, в процессе работы вступают в хемосорбционные взаимодействия не только с фтористыми соединениями, но и с парами воды. В результате довольно быстро эти контакты увеличивают массу, теряют механическую прочность, дезактивируются, что приводит к еще большему росту сопротивления слоя.

Мощным средством управления структурно-механическими свойствами формовочных масс и адсорбционно-химической активностью сорбентов является применение ПАВ и механохимической активации твердой фазы (МХА) [86, 87, 88].

Непосредственно для улавливания фтористых соединений из газов на механически активированных адсорбентах первоначально были использованы контакты на базе Al_2O_3, получаемого из гидраргелита ($Al(OH)_3$) [42]. В разработанном и запатентованном способе получения СФК с перегретым

паром [48] предусматривался заворот отработанного пара на повторное использование с обязательной очисткой от фтористых соединений, во избежание накопления в системе кремнефтористых соединений, при конденсации которых (в случае остановки системы) наблюдался бы быстрый выход из строя конструкционных материалов циркуляционного контура из-за сильного коррозионного действия H_2SiF_6. Специально для этого случая был разработан и запатентован способ получения гранулированного активного оксида алюминия, включающий МХА и использование в качестве связующего ПАВ [66].

Павлухиной [85] показано, что при контакте влажного адсорбента с HF и SiF_4 из газов первоначальным актом является растворение фтористых соединений в воде на поверхности ионита по схеме:

HF газ $\rightleftharpoons$ HF р-р

SiF_4 газ$\rightleftharpoons$ SiF_4 р-р

Затем в силу склонности к комплексообразованию фторид- и бифторид-ионов с присоединением SiF_4 с образованием поверхностных комплексных соединений типа $RSiF_5$; $RHSiF_6$; R_2SiF_6 и т.д., где R – фрагмент адсорбента. В [85] делается предположение, что на поверхности сорбента образуется также SiO_2.

Учитывая вышесказанное, разрабатываемые сорбенты для очистки от фтористых соединений паровых и газовых фаз предполагалось также использовать для хемосорбции аналогичных фторидов из жидких фаз, то есть практически для очистки самой ЭФК.

С целью проверки возможности эксплуатации поглотителя в промышленных условиях была приготовлена опытная партия в количестве 0,5 тонн в опытном цехе Новомосковского НИАП. Наработка партии являлась по существу испытанием разработанного способа получения поглотителя по патенту [66]. Готовый сорбент представлял собой цилиндр диаметром 30 мм и высотой 10 мм, в котором имелось 19 отверстий диаметром 3 мм.

Промышленные испытания проводились в опытном цехе фосфорной кислоты ОАО «Воскресенский НИУиФ» на установке по получению СФК с

перегретым паром производительностью 0,8 т P_2O_5/ч, изображенной на рисунке 4.9. Одновременно проводились опытно-промышленные испытания способа получения СФК с перегретым паром [48], в котором предусмотрено использование поглотителя для очистки рециркулирующего пара.

Используя рекомендации по организации адсорбционной техники, представленные в источниках [72], был разработан и изготовлен адсорбер, который в схеме на рис. 4.1 обозначен позицией 6. Аппарат представляет из себя вертикальную колонну тарельчатого типа, изготовленную из нержавеющей стали ЭИ-943 и имеющую высоту 1700 мм и диаметр 1200 мм. Поглотитель в количестве 100 кг располагался на ситчатой тарелке с диаметром перфораций 20 мм. Высота слоя составляла 200 мм.

При газовой нагрузке (по пару) 550 – 950 нм^3/ч и движении потока сверху вниз сопротивление Δ Р адсорбера (слоя поглотителя) составляло 50 – 90 мм. вод. ст. (500 – 900 Па). Подробно опытно-промышленные испытания и их результаты описаны в источниках [42, 56, 89].

Результаты работы поглотителя при испытаниях представлены на рис. 4.2.

Отходящая парогазовая фаза после концентратора с температурой 115 – 125°С и содержанием соединений фтора 0,2 – 0,4 г/м^3; кремния 0,1 – 0,3 г/м^3 и тумана фосфорной кислоты 0,01 – 0,03 г/м^3 поступала в адсорбер с поглотителем.

Степень улавливания соединений фтора и кремния в течение 150 ч испытаний составляла 92 – 96 %, фосфорной кислоты – 70%. Методом химического анализа образцов поглотителя после испытаний установлено, что содержание фторида алюминия в образцах составляет 23 – 28 мас.%. Взвешивание контрольных гранул до и после испытаний показало, что их масса увеличилась в среднем на 45 – 50%.

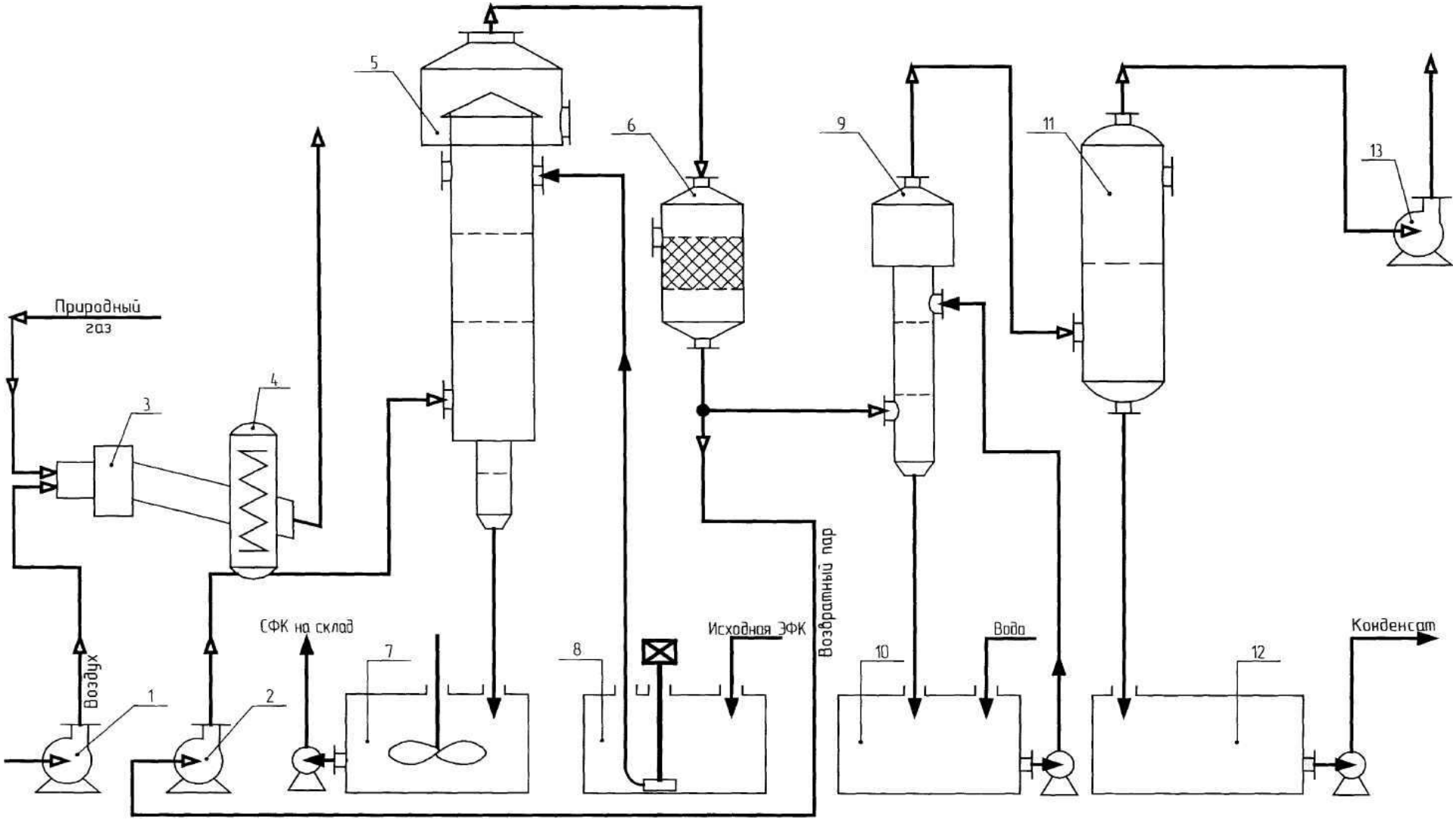


Рис. 4.9. Технологическая схема концентрирования и дефторирования ЭФК с перегретым паром
1 - воздуходувка; 2 - газодувка; 3 - топка; 4 - пароперегреватель; 5 - концентратор;
6 - адсорбер; 7, 8 - сборник продукционной и исходной кислот; 9 - абсорбер;
11 - конденсатор; 10, 12 - сборники; 13 - хвостовой вентилятор.

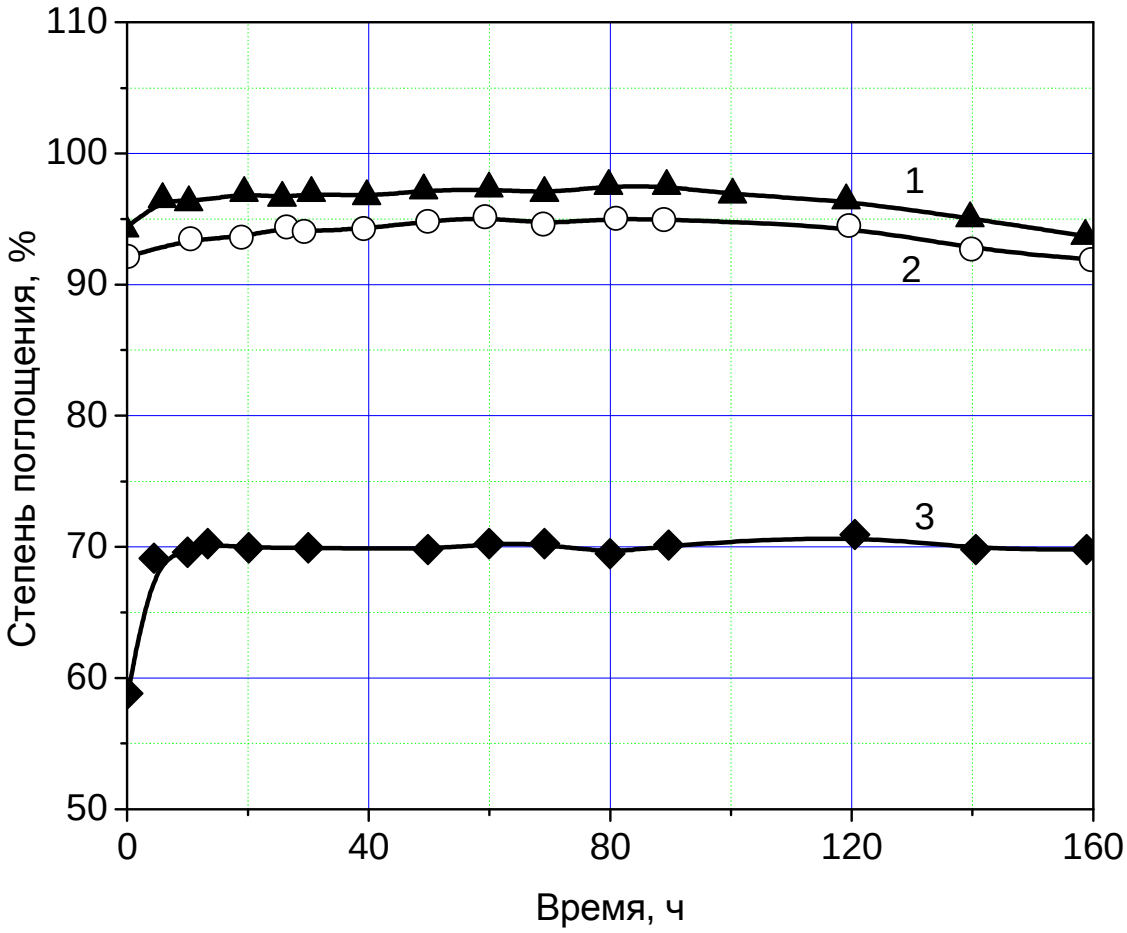


Рис. 4.10. Результаты испытаний поглотителя на установке получения суперфосфорной кислоты с перегретым паром мощностью 10 тыс. т P_2O_5 в год. Компоненты газовой фазы: 1 – кремний в пересчете на SiO_2; 2 – фтор в пересчете на элементарный фтор; 3 – фосфорная кислота в пересчете на P_2O_5.

Это свидетельствует о том, что в крупных транспортных порах поглотителя идет взаимодействие поверхностных слоев оксида алюминия с соединениями фтора, в результате которого образуются не только фториды алюминия состава $A1F_3$, AI_2F_6, $AlF_3 \cdot H_2O$, но и соединения более сложного состава, содержащих кремний. Из литературных данных [72, 73] известно об образовании подобных соединений, например $AI_2SiF_3(OH)_7$, которые в присутствии влаги могут гидролизоваться.

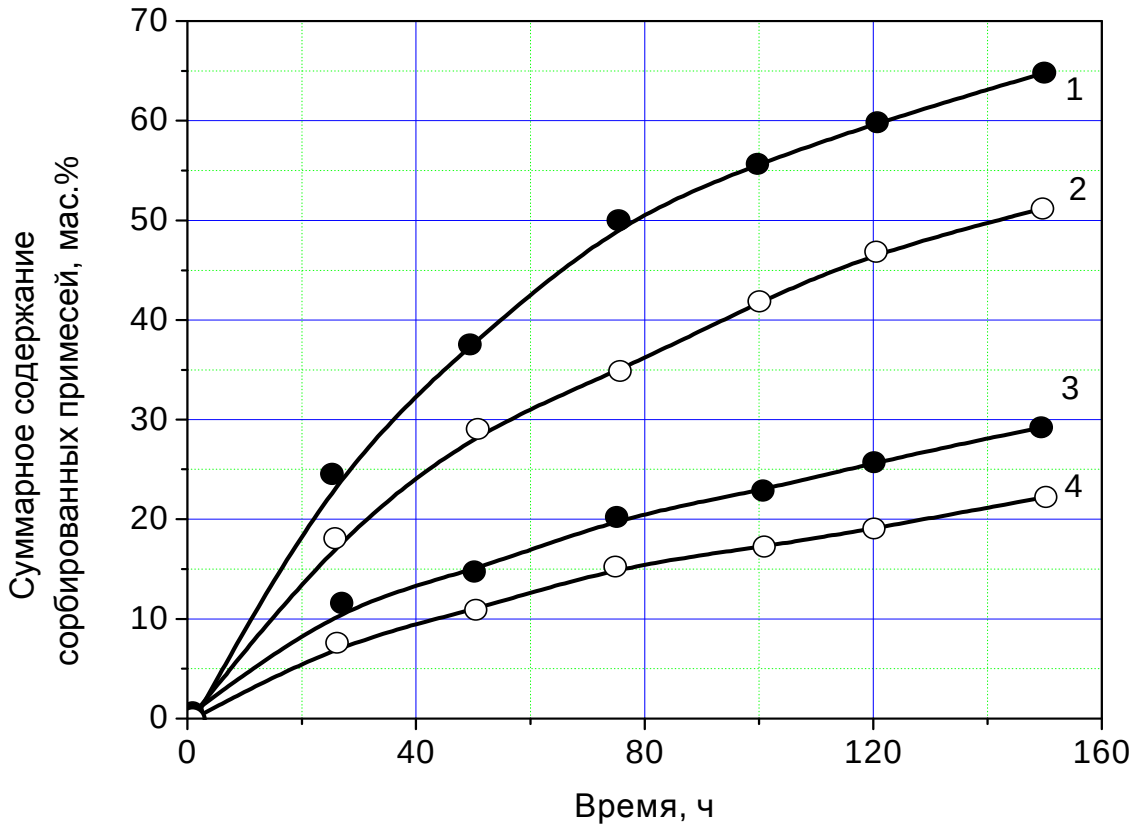


Рис. 4.11. Зависимость изменения массы сорбента от времени работы при санитарной доочистке отходящих газов в производстве суперфосфорной кислоты с топочными газами на ОАО «Воскресенский НИУиФ» производительностью 2,2 т P_2O_5/ч. Состав сорбента: 1, 3 – алюмокальциевый (20% $Al(OH)_3$ и 80% извести); 2, 4 – активный оксид алюминия.
Температура отходящих газов: 1, 2 – 120°С, 3, 4 – 60°С.

Для подтверждения высказанных предположений в образцах с помощью методов атомно-абсорбционного анализа определяли содержание кремния, которое колебалось в пределах от 21 до 28 мас.% в пересчете на SiO_2.

В работах [42, 56, 89] отражены экологические аспекты, касающиеся вопросов утилизации или регенерации отработанного поглотителя. Рассчитанный срок эксплуатации сорбентов, исходя из полного использования сорбционной емкости поглотителя (Al_2O_3) составил 400 часов. Далее рассматривались следующие направления утилизации либо регенерации:

1) получение фторидов алюминия в процессе поглощения фтора непосредственно в адсорбере с последующим использованием в цехе фтористых солей (применительно для ОАО «ВМУ» и ООО «БМУ»);
2) термическая обработка поглотителя с разложением образовавшихся фторидов алюминия до оксидов алюминия с водной абсорбцией образуемых при этом фтористых газов;
3) обработка отработанного поглотителя с целью регенерации серной кислотой или паром.

Как показал анализ, первое направление в связи с загрязненностью получаемого продукта небольшими количествами сульфатов и фосфатов, проблематично из-за жестких требований ТУ к выпускаемым фторидам алюминия. При всех 3-х вариантах регенерации в технологическую схему получения СФК с перегретым паром (см. рис. 4.9), рекомендуемую на проектирование для трех заводов отрасли, включалось два параллельных адсорбера, которые попеременно находятся в работе либо на регенерации.

Что касается работы поглотителей в схемах с топочными газами для их санитарной доочистки, то опытные испытания показали, что содержание соединений фтора в пересчете на элементарный фтор, установленное химическим анализом газовой фазы до и после поглотителя, уменьшалось в течение 200 часов испытаний с 10 до 2 мг/м^3. С учетом анализа состава поглотителя, изменяемого при испытаниях прогнозируемое время работы поглотителя до регенерации составляет 1 год. В этом случае вопросы регенерации поглотителя менее проблематичны.

Глава 5

Технологические основы получения очищенной экстракционной фосфорной кислоты

На ОАО «Воскресенские минудобрения» и ОАО «Воскресенский НИУиФ» реализована технология получения очищенной ЭФК. В данной технологии необходимо выделить три основных способа получения ЭФК– это способы упаривания (отдельно с отдувкой), осаждения (апатитом, солями) и экстракции (органическим растворителем ТБФ).

Технология очистки состоит из следующих этапов: I – концентрирование; II – обессульфачивание; III – осветление; IV – очистка органическими экстрагентами; V – концентрирование и отдувка соединений фтора (паром, воздухом или топочными газами).

Три первые стадии организованы на ОАО «Воскресенские минудобрения», две последние в опытном цехе ОАО «Воскресенский НИУиФ» [1–2]. На последней стадии, как уже упоминалось, в газовую фазу отдуваются, в основном, HF и SiF_4. Такая технологическая схема не позволяет достичь пищевого качества ни по железу, ни по SO_4^{2-}, несмотря на присутствие в цепочке стадии обессульфачивания.

Способ осаждения применяется здесь как промежуточный и не даёт высоких степеней очистки.

На 2-й стадии цепочки в качестве осадителя используется апатит [3]. Но этот метод недостаточно эффективен для тонкой очистки, так как позволяет получать ЭФК, содержащую 52 – 57% P_2O_5 с остаточным содержанием F ~ 0,15 – 0,5 мас.%. Столь низкая степень обусловлена тем, что в кислоту частично возвращаются те примеси (особенно фтора), которые присутствуют в исходном сырье – апатите. Для повышения эффективности стадии обессульфачивания предполагалось использование солей Ba^{2+}. Но их применение связано с опасностью, обусловленной токсичностью солей бария, а также из-за образования мелкодисперсных, плохо осаждаемых частиц $BaSO_4$, требующих для отделения фаз использования центрифуг [4].

Методом экстракции удаляется значительное количество SO_4^{2-}, соединений F, Fe и Si. Соединения Al и Ca экстрагируются плохо. При экстракции снижается плотность и вязкость кислоты, несмотря на дегидратацию исходной ПГ кислоты и возрастание концентрации по P_2O_5. Снижение вязкости здесь происходит по причине удаления многих структурирующих примесей.

Для очистки ЭФК в качестве органического экстрагента используется трибутилфосфат (ТБФ) [5 - 8]. Экстрагирует фосфорную кислоту по гидратно-сольватному механизму с образованием комплекса $3ТБФ \cdot H_3PO_4 \cdot H_2O$. Повышение концентрации по P_2O_5 в кислоте после экстракции объясняется неполным отделением воды после реэкстракции.

Очистку кислоты ТБФ [6] производят в пульсационных колоннах [9], причем одна колонна предназначена для экстракции H_3PO_4 в органическую фазу, другая используется для реэкстракции полученного соединения. Промежуточное разделение водной и органической фаз происходит в специальном отстойнике. После колонны реэкстракции отделенный от кислоты ТБФ подвергается регенерации путем промывки щелочными растворами с целью его повторного использования в процессе. Видно, что технологическая схема усложнена, и позволяет получить в виде очищенного продукта лишь до 60% P_2O_5, остальное количество получается в виде рафината, загрязненного примесями и используемого в производстве удобрений. Продукционная ЭФК недостаточно концентрированна (38 – 41% P_2O_5) и не может использоваться как товарная продукция из-за высокой стоимости перевозок. Поэтому она проходит дальнейшую очистку.

Состав ,%		Степень дефторирования, %
F	P_2O_5	
0,6 - 0,7	52 - 53	66, 6
0,5 - 0,6	53 - 54	28, 5
0,4 - 0,5	54 - 55	20, 0
0,06 - 0,07	38 - 40	85, 0
0, 005	53	91, 1

Рис. 5.1. Блок-схема очистки ЭФК для получения очищенных кислот марок «Т2» и «Улучшенная»

Оценим степень дефторирования по каждой стадии производства. Для этого приведём базовую блок-схему получения очищенных кислот с указанием концентрации фосфатной части и соединений фтора для оценки степеней дефторирования (рис. 5.1).

Итак, из блок-схемы видно, что на стадиях осаждения и осветления степень дефторирования наименьшая и составляет 28,5 и 20%, соответственно. На стадии концентрирования и очистки органическими экстрагентами - выше и составляет для первой 66,6, для четвёртой 85,0 %. Наибольшая же степень дефторирования показана на стадии концентрирования и отдувки. Здесь она достигает 91,1%. Эти данные получены непосредственно со стадий промышленной цепочки из цеховых лабораторий анализа и контроля качества получаемой продукции. Рассмотренные литературные данные (глава 1), связанные с эффективностью методов очистки от фтора, в сущности, совпадают с полученными в промышленности, что обосновывает выбор метода очистки, то есть дефторирование путём упаривания и отдувки.

Таблица 5.1

Изменение содержания фтора по стадиям комбинированной очистки ЭФК в базовом варианте

Номер стадии	Конечный состав, %		Степень дефторирования	Способ удаления соединений фтора
	P_2O_5	F		
1	52-53	0,6-0,7	66,6	Переходит в газовую фазу в виде HF и SiF_4 с последующим улавливанием в системе абсорбции
2	53-54	0,5-0,6 (в кислоте с осадком)	28,5	Осаждается в твердую фазу в виде фторидов щелочноземельных металлов из жидкой фазы
3	54-55	0,4-0,5 (в жидкой фазе)	20,0	Механическое разделение фаз с переходом в осадок твердовзвешенных в кислоте соединений фтора
4	38-40	0,06-0,07	85,0	Фтор вместе с другими примесями переходит в рафинат, оставляя P_2O_5 в водно-органической фазе
5	Не < 53	0,005	91,1	Отдувается теплоносителем в виде HF и SiF_4 в газовую фазу

По рассмотренной схеме осуществляется технология получения очищенных фосфорных кислот марок «Т2», «Т3» и «улучшенная» [10, 11]. При получении фосфорной кислоты пищевых марок особое внимание уделялось очистке от соединений фтора. Удаление фтористых соединений из кислоты осуществляется практически на всех стадиях технологической схемы (рис.5.1). В таблице 5.1 также приведено конечное содержание P_2O_5 и F с кратким описанием каждой стадии. В качестве исходной кислоты на 1-ю стадию очистки поступает полугидратная ЭФК с содержанием 36-38 % P_2O_5 и 1,8 % F.

На основании проведённого литературного анализа и экспериментальных исследований была разработана технология тонкой очистки ЭФК, осуществлённая на базе модернизированной имеющейся технологической схемы.

В настоящей главе рассмотрены основные данные, учитываемые при разработке технологии тонкой очистки ЭФК. Внедрение разработанной технологии рассматривается, как модернизация существующей

технологической схемы. Произведена апробация модернизированной технологической схемы, которая показала положительные данные, подтвержденные программой испытаний по обесцвечиванию и доочистке до пищевых кондиций по фтору и актом о внедрении результатов НИР с получением пищевой кислоты.

Но базовый вариант схемы имеет недостатки, к которым, прежде всего, относятся следующие:

– продолжительное время получения очищенной ЭФК (7 часов для нескольких циклов упаривания с отдувкой);

– степень очистки кислоты недостаточна для использования её в пищевых и кормовых добавках;

– использование обессульфаченной кислоты препятствует полной очистке от фтористых соединений, связанных в комплексы с ионами металлов.

5.1. Обоснование очистки экстракционной фосфорной кислоты от фтора методом интенсивного тепломассообмена и выбор аппарата

Обобщение литературных и полученных экспериментальных данных показало, что в основе технологии очистки должен лежать процесс обесфторивания [12–17]. Но наиболее эффективно процесс дефторирования протекает при концентрировании с одновременной отдувкой при прохождении через систему газового теплоносителя. В связи с этим в основу разрабатываемой технологической схемы был положен процесс дефторирования при отдувке.

Для проведения процессов обесфторивания используются различные аппараты [14, 18]. Среди них имеются вакуум-выпарные, поверхностные, аппараты плёночного типа, аэрлифтные и барботажные (прямого контакта), распыливающего действия при воздействии горячим воздухом [19], водяным паром (острым) [20], органическими легколетучими парами [21, 22]. Все аппараты характеризуются различным подходом к организации метода упаривания.

Сравнительные данные по всем этим методам свидетельствуют в пользу обесфторивания в аппаратах тарельчатого типа [23]. В подобных аппаратах процесс идёт в псевдоожиженном слое, что обеспечивает повышение скорости массообменных процессов за счёт значительного увеличения межфазовой поверхности. Такие выводы можно сделать из значений коэффициентов массопередачи, рассмотренных в таблице 5.2 для аппаратов различного типа [24] , в которых приводятся сравнительные данные по обесфториванию при концентрировании ЭФК (52 – 54% P_2O_5) до СФК (64 – 66% P_2O_5) различными способами в аппаратах, прошедших промышленную и опытно-промышленную апробацию.

Таблица 5.2

Сравнение способов очистки дефторирования ЭФК по тепломассопередаче

Способ концентрирования или аппарат	Содержание фтора в ЭФК, %		Степень дефторирования α_F, %	Межфазовая поверхность S_o, $м^2/м^3$	Температура процесса t, °С	Коэффициент теплопередачи K_T, $Вт/м^2 \cdot °С$	Коэффициент массопередачи $K_м$, $кг/м^2 \cdot с$
	исходное	конечное					
Поверхностный паровой вакуумный (ВВУ)	0,6 – 0,7	0,35	56,9	нет	150	250	73
Контактный, газовый, в аэрлифтном аппарате	0,6 – 0,7	0,25	69,2	до 9	180	4070	89
Контактный, газовый, пенный, в тарельчатом аппарате	0,6 – 0,7	0,12	85,2	до 280	135	12700	110
Контактный, паровой, пенный в тарельчатом аппарате	0,6 – 0,7	0,05	93,8	до 500	145	18300	207

Наилучшие результаты получены при использовании противоточных аппаратов тарельчатого типа, работающих в пенном режиме. При этом критерием эффективности является не температурный режим (распределение температур входящих и выходящих фаз), а высота газожидкостного слоя и

его качество (межфазовая поверхность), которые идентифицируются с помощью гидродинамических параметров (скорости теплоносителя, плотности орошения, свободного сечения тарелок и др.). Это позволяет вести указанные процессы при более низких температурах, чем в других известных контактных аппаратах (табл. 5.2). За счёт высокой интенсификации гидродинамического режима в тарельчатых аппаратах процесс протекает не при кипении, а при более низкой температуре, т.е. при испарении с высокоразвитой поверхности фаз. Учитывая этот факт, облегчается выбор материала для изготовления оборудования концентрирования и дефторирования [25].

Для компоновки рекомендуемой технологической схемы комплексной очистки ЭФК выбран тепломассообменный аппарат тарельчатого типа, разработанный и апробированный в ОАО «Воскресенский НИУИФ» рис. 4.5 [26- 29].

Технологическая схема построена на базе контактного газового аппарата тарельчатого типа, работающего на природном газе, в котором коэффициент массопередачи составляет 110 кг/м^2·с или любом другом теплоносителем [18–20, 30].

Настоящий концентратор-дефторатор представляет собой вертикальную цилиндрическую колонну с тремя ступенями контакта фаз, взаимодействующих в противотоке, и сепаратором. Корпус аппарата изготавливается из углеродистой стали, гуммируется латексной композицией и футеруется кислотоупорным кирпичом и углеграфитовыми блоками [31]. Контактные зоны разделены газораспределительными тарелками провального типа. По ходу ЭФК сверху вниз трижды осуществляется контакт ее с теплоносителем. При этом происходит подогрев кислоты и, соответственно, утилизация тепла газов, концентрирование ЭФК, охлаждение полученной СФК и утилизация ее тепла воздухом.

С теплотехнической точки зрения выбор в качестве теплоносителя перегретого пара наиболее предпочтителен. Поскольку пар обладает высокой теплоемкостью и теплосодержанием, в результате может быть значительно

повышена производительность аппарата [32–35] при увеличении коэффициента массопередачи до 207 кг/м^2·с.

При обесфторивании ЭФК в процессе упаривания и отдувки удаление фтора в газовую фазу происходит в виде легко летучих его соединений HF и SiF_4, образующихся из растворимых компонентов, в основном комплексного типа, таких как: H_2SiF_6; H_2PO_3F; $(Al, Fe)_2(SiF_6)_3$; AlF_2HSO_4; $AlF_2H_2PO_4$ и др.

Поскольку давление паров воды над кислотой значительно выше давления паров фтористых соединений и, соответственно, скорость отдувки фтора ниже скорости концентрирования кислоты, то предусматривается чередование концентрирования с повышением содержания P_2O_5 и отдувки со стабилизацией содержания фосфатной части, а также использование многократной циркуляции кислоты через дефторатор.

Процесс осуществляется в интервалах температур 80–95°С при интенсивной газожидкостной нагрузке в аппарате (удельная нагрузка $(2–30)\cdot10^3$ м$^{-2}$). В отсутствии стабилизации концентрации H_3PO_4, тормозящим фактором переноса фтора из жидкой в газовую фазу является рост вязкости и плотности кислоты с точки зрения влияния поверхностных сил на массопередачу [36, 37]. Поэтому для воспрепятствования повышения концентрации и вязкости кислоты в ЭФК с целью стабилизации концентрации по P_2O_5 (40–50 %, в зависимости от условий процесса) после концентратора добавляется артезианская вода. Отдувка продолжается путём циркуляции кислоты через аппарат до содержания F не более 50 ppm (0,005мас.%).

Протекание химических реакций, по которым осуществляется дефторирование, представляет собой последовательный массоперенос из растворённых компонентов в легколетучие, такие как $HF_р$ и $SiF_{4р}$, а затем из жидкой фазы в газовую.

5.2. Компоновка узла доочистки экстракционной фосфорной кислоты от фтора и других примесей адсорбционным методом

Для проведения доочистки ЭФК от соединений фтора, железа, алюминия, кремния и сульфатов предложено использовать угольный адсорбент, что в свою очередь предопределяет использование соответствующего аппарата, позволяющего эффективно реализовывать весь полезный объём адсорбента с полной его регенерацией. Испытания были проведены для нескольких марок адсорбентов: АГ-3, БАУ-А и др.

Уголь марки БАУ по адсорбционным свойствам практически не уступает АГ-3, однако более дешёвый и, соответственно, рентабельный. Его использование предопределяет создание соответствующего аппарата, позволяющего эффективно использовать весь полезный объём адсорбента, и полностью его регенерировать по окончанию срока работы адсорбента. Аппарат (рис. 5.2) представляет вертикальную адсорбционную колонну с двумя решётками, ограничивающими зону загрузки аппарата адсорбентом. Представленный на рисунке промышленный аппарат, с использованием которого производились опытно-промышленные испытания, имеет общую высоту 4610 мм, высоту рабочей зоны, загружаемой адсорбентом – 2910 мм и диаметр 514 мм. Колонна имеет объём рабочей зоны, равный 0,6 $м^3$ и изготовлена из нержавеющей стали. Вес одной загрузки угля марки БАУ-М – 139 кг ($\gamma_{нас}$ = 240 $кг/м^3$), для угля АГ-3 – 272 кг ($\gamma_{нас}$ = 470 $кг/м^3$). Аппарат снабжён двумя штуцерами (сверху и снизу), для загрузки и выгрузки адсорбента.

Предусмотрена подача исходной кислоты в аппарат как сверху вниз, так и снизу вверх, в связи с чем используются 2 решётки, снабжённые фильтровальным полотном и металлической сеткой во избежание попадания в продукционную кислоту угольной пыли.

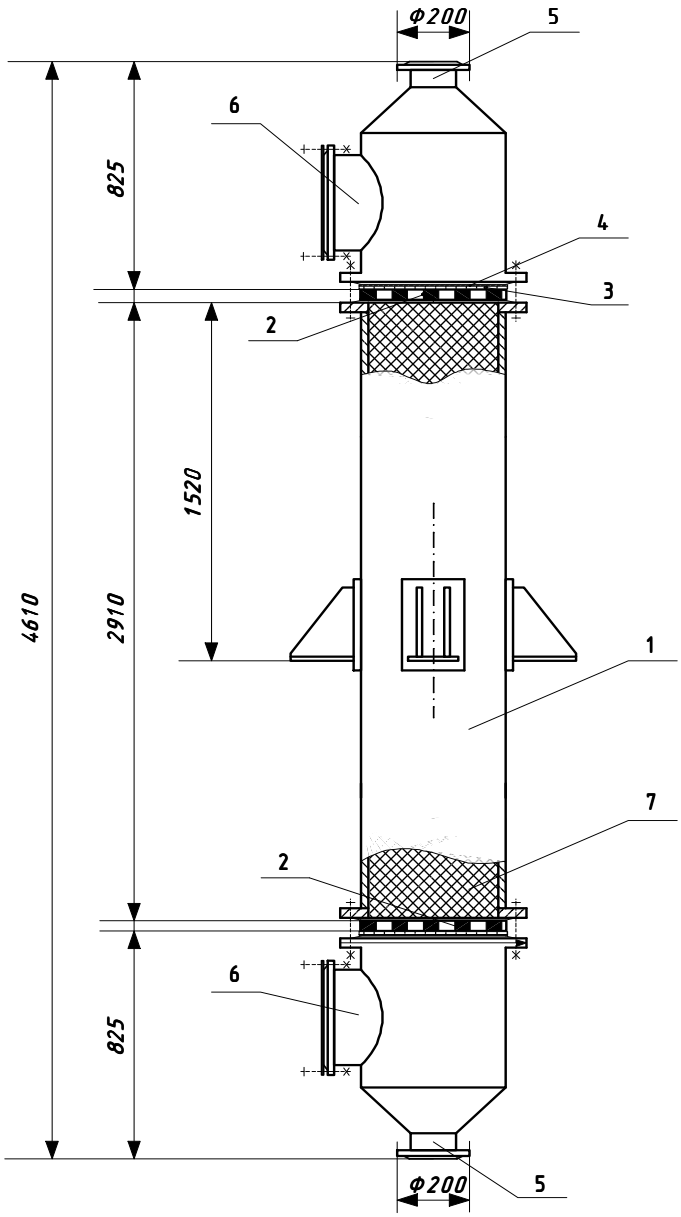


Рис. 5.2. Адсорбционная колонна: 1 – корпус, 2 – решётки, 3 – металлическая сетка, 4 – фильтровальное полотно, 5 – штуцер для ввода и вывода кислоты и пара, 6 – штуцер для загрузки и выгрузки адсорбента, 7 – адсорбент

В технологической схеме адсорбционная колонна может работать перед отдувкой в концентраторе – дефтораторе либо после него [38], либо в режиме циркуляции с тепломассообменным аппаратом [29].

В соответствии с этим, габариты колонны и загрузка адсорбента скорректированы с производительностью и объёмом орошения концетратора-дефторатора (рис. 4.5), которые составляют 2,0 т/ч P_2O_5 или 4 $м^3$/ч исходной кислоты. Его непрерывная работа до регенерации составляет 40–60 часов.

Регенерация активного угля осуществляется в 2 этапа:

– обработка адсорбента паром (t ~ 120 – 150°C);

– промывка адсорбента слабыми кислотами (0,5– 2,5% HF, H_2SiF_6)

Для разработанной колонны расход активного угля марки БАУ составляет 0,155 кг/т P_2O_5 при отдувке с одновременной адсорбцией.

5.3. Технологическая схема комбинированного метода очистки

Прежде чем прейти к компоновке технологической схемы, рассмотрим способы получения очищенной концентрированной ортофосфорной кислоты из экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), которая может быть использована в производстве технических, кормовых и пищевых фосфатов.

Использование экстракционной фосфорной кислоты для получения вышеуказанных продуктов связано с необходимостью очистки ЭФК от примесей, которые затрудняют проведение технологических процессов.

Известен способ получения фосфорной кислоты, включающий обессульфачивание экстракционной фосфорной кислоты солями кальция, жидким органическим экстрагентом с последующим концентрированием и отдувкой фтора и остаточных органических соединений.

По этому способу экстракционную фосфорную кислоту очищают от примесей природного происхождения жидкостной экстракцией трибутилфосфатом, далее кислоту извлекают из трибутилфосфата (ТБФ) водой, концентрируют ее до 60-85% H_3PO_4 при 80 – 95°С. Получаемая кислота является исходной (марка «Т2»)

В предложенном способе получения очищенной фосфорной кислоты обессульфачивание проводят соединениями стронция при повышенной температуре. Исходную фосфорную кислоту сначала смешивают с серной кислотой, взятой в количестве, необходимом до содержания в исходной кислоте 5 – 7% SO_3. Полученную смесь концентрируют при отдувке соединений фтора, одновременно адсорбируют на твердых носителях, а затем обессульфачивают при соотношении Sr^{2+}/SO_4^{2-} = 1,07 – 1,2. Причем все стадии процесса ведут при температуре 96 – 105°С.

В экстракционной фосфорной кислоте фтор находится в виде сложных соединений:

1. Кремнефтористоводородная кислота – H_2SiF_6
2. Фторфосфорные кислоты – H_2PO_3F, $H_2PO_2F_2$

3. Комплексные фториды Fe, A1, устойчивые к разложению и удалению из ЭФК их компонентов – FeF_{3-X}^{x+}, $A1F_{3-X}^{x+}$.

Введение в фосфорную кислоту серной кислоты способствует резкому увеличению общего давления паров фтористых соединений над раствором. Серная кислота обладает сильными водоотнимающими свойствами, связывая воду и способствуя образованию фторфосфорных кислот, что приводит к увеличению диссоциации SiF_6^{2-} до легколетучих HF и SiF_4. Серная кислота за счет понижения общего pH фосфорнокислотных растворов приводит также к увеличению диссоциации и уменьшению координационного числа комплексных (Fe, Al) соединений по схеме:

$$MF_2^+ \xrightarrow{H_2SO_4} MF^{2+} + HF\uparrow, \quad \text{т.д.}$$

(где M – Fe, Al), что приводит к резкому увеличению сорбируемости соединений Fe и Al твердыми сорбентами (активированными углями) и дополнительному выделению в газовую фазу и удалению из системы HF.

Кроме того, серная кислота значительно снижает вязкость фосфорной кислоты, способствуя ускорению переноса из жидкой фазы в газовую летучих компонентов и в твердую фазу сорбирующихся компонентов. При этом содержание серной кислоты должно быть регламентировано и зависит от качества и концентрации исходной фосфорной кислоты. Если ее количество будет ниже указанного предела, то ожидаемый эффект не будет достигнут. Если больше, то значительно увеличится коррозия оборудования. Роль играет и последовательность операций: совмещение отдувки и концентрирования с адсорбцией на твердом сорбенте и проведение их перед обессульфачиванием солями стронция, а также проведение процесса при одинаковой температуре.

Удаление сульфатов из кислоты осуществляется на последнем этапе. При этом температура и снижение вязкости кислоты ускоряют процессы осаждения сульфатов стронция и отстаивания суспензии.

Увеличение дозы Sr^{2+} сверх стехиометрического по отношению к SO_4^{2-} позволяет дополнительно соосадить в твердую фазу F, Fe, A1. Снижение

содержания Pb, As в кислоте можно объяснить как увеличением сорбируемости этих соединений на адсорбентах при повышении содержания серной кислоты, так и соосаждением в твердую фазу при обессульфачивании за счет увеличения количества Sr^{2+}. Наконец, введение солей стронция в виде водной суспензии устраняет диффузионный фактор при смешении компонентов и, как следствие, ускоряет процесс.

Данный способ предполагает возможность использования коагулянта после процесса осаждения, что укрупняет и уплотняет осадок и улучшает его отделение от раствора центрифугированием, декантацией, либо фильтрацией.

Таким образом, использование предложенного способа позволит получить очищенную фосфорную кислоту, сопоставимую с термической кислотой ГОСТ 10678–76. Марка А (пищевая). Кроме того, способ при практически полной ее очистке позволяет избежать применения органического экстрагента, а следовательно, снимает проблемы, связанные с его утилизацией и регенерацией, а также загрязнения готовой продукции органическими соединениями. Технологическое оформление способа значительно упрощается, снижается пожароопасность производства.

Способ можно проиллюстрировать следующими примерами.

Экстракционную фосфорную кислоту с содержанием 38% P_2O_5, F ~ 1,4 – 1,9%; SO_3 ~ 1,4 – 1,5%; Fe_2O_3 ~ 0,4 – 0,6%; в количестве 100 кг смешивают с серной кислотой, взятой в количестве 3 кг (моногидрат). Содержание SO_4^{2-} составляет в смеси 3%.

Затем смесь кислот подают на стадию отдувки фтористых соединений и концентрирование в верхнюю часть аппарата тарельчатого типа, работающего в пенном режиме, куда поступают топочные газы с температурой 400°С. Для улучшения гидролиза фторфосфорной кислоты в составе ЭФК рекомендуется в качестве теплоносителя использовать парогазовую смесь. Удаление воды и легколетучих фтористых соединений осуществляется при многократной циркуляции кислоты через тарельчатую колонну.

Одновременно циркулирующая кислота проходит через колонну, заполненную твердым адсорбентом (например, уголь марки БАУ). Таким образом, тарельчатый аппарат замкнут в единый циркуляционный контур с концентратором-дефторатором. Температура на этих стадиях процесса составляет в среднем 96°С.

В присутствии серной кислоты скорость удаления фтористых соединений возрастает. В результате получают очищенную фосфорную кислоту, содержащую F<0,001%. Получаемая кислота практически бесцветна. Из циркуляционного контура кислоту подают в бак-реактор с мешалкой, куда одновременно дозируют карбонат Sr в виде водной суспензии с Т:Ж = 1:1. Количество стронция в суспензии – 3,16 кг. Соотношение Sr^{2+}/SO_4^{2-} = 1,07. При этом одновременно удаляются и остаточный F, Fe, Pb, As в твердую фазу. Осаждение проводят при перемешивании и той же температуре, что и предыдущие стадии. Осветление суспензии осуществляли в течение 12 ч в присутствии коагулянта. В результате получают бесцветную пищевую ОФК, содержащую 53% P_2O_5 (73,1% H_3PO_4).

5.3.1. Компоновка комбинированной технологической схемы

Для проведения очистки ЭФК, с целью выявления оптимального режима проведения процесса была представлена технологическая схема, работающая на базе аппарата концентратора-дефторатора в режиме интенсивного тепломассообмена и двух адсорбционных колонн, работающих в режиме адсорбция-регенерация. Учитывая позитивное влияние серной кислоты, входящей в состав ЭФК в качестве примеси, на процессы дефторирования при упаривании с отдувкой, стадия обессульфачивания карбонатом стронция расположена в конце технологической схемы (рис. 5.3). Недостатком технологической схемы является продолжительное время получения кислоты. В частности, для получения очищенной ЭФК марки «Улучшенная» требовалось около 7 часов для многократного упаривания с отдувкой.

Аппаратурно-технологическая схема концентрирования и дефторирования ЭФК, отличается не только большей интенсивностью по сравнению с промышленными аналогами относительно дегидратации, но и, соответственно, более значительным выделением фтористых соединений (HF и SiF_4) в газовую фазу. Очередной отличительной особенностью схемы является проведение процессов при низких температурах при отсутствии пересыщений парогазовой фазы и локальных перегревов кислоты, что предопределяет использование повышенных объемов теплоносителя. Это, в свою очередь, может создавать экологические проблемы в определенных условиях по предельно допустимым выбросам фтора (ПДВ). Но использование адсорбента снижает концентрацию фтористых соединений.

Достоинствами технологической схемы являются:

- сокращение времени проведения процесса дефторирования при получении концентрированной очищенной кислоты с 7 до 2 часов за счет как уменьшения количества циклов, так и большей эффективности по снижению концентрации фтористых соединений за один цикл;
- высокая степень очистки от фтористых соединений. По качеству получаемая кислота приравнивается к пищевой степени очистки, что расширяет область её практического применения.

Разработанный способ получения очищенной фосфорной кислоты пищевого качества [38] прошел опытно-промышленные испытания и внедрен в ОАО «Воскресенский НИУиФ».

Однако при получении кислоты по способу [38] имеется недостаток, который заключается в неиспользовании интенсифицирующего действия серной кислоты, удаляемой на стадии предварительного обессульфачивания (и частично при очистке ТБФ) и сорбции углями. Использование малоэффективной, дорогостоящей и, вместе с тем, трудной в осуществлении экстракционной очистки предполагает наличие остаточного содержания в пищевой фосфорной кислоте нежелательного органического вещества.

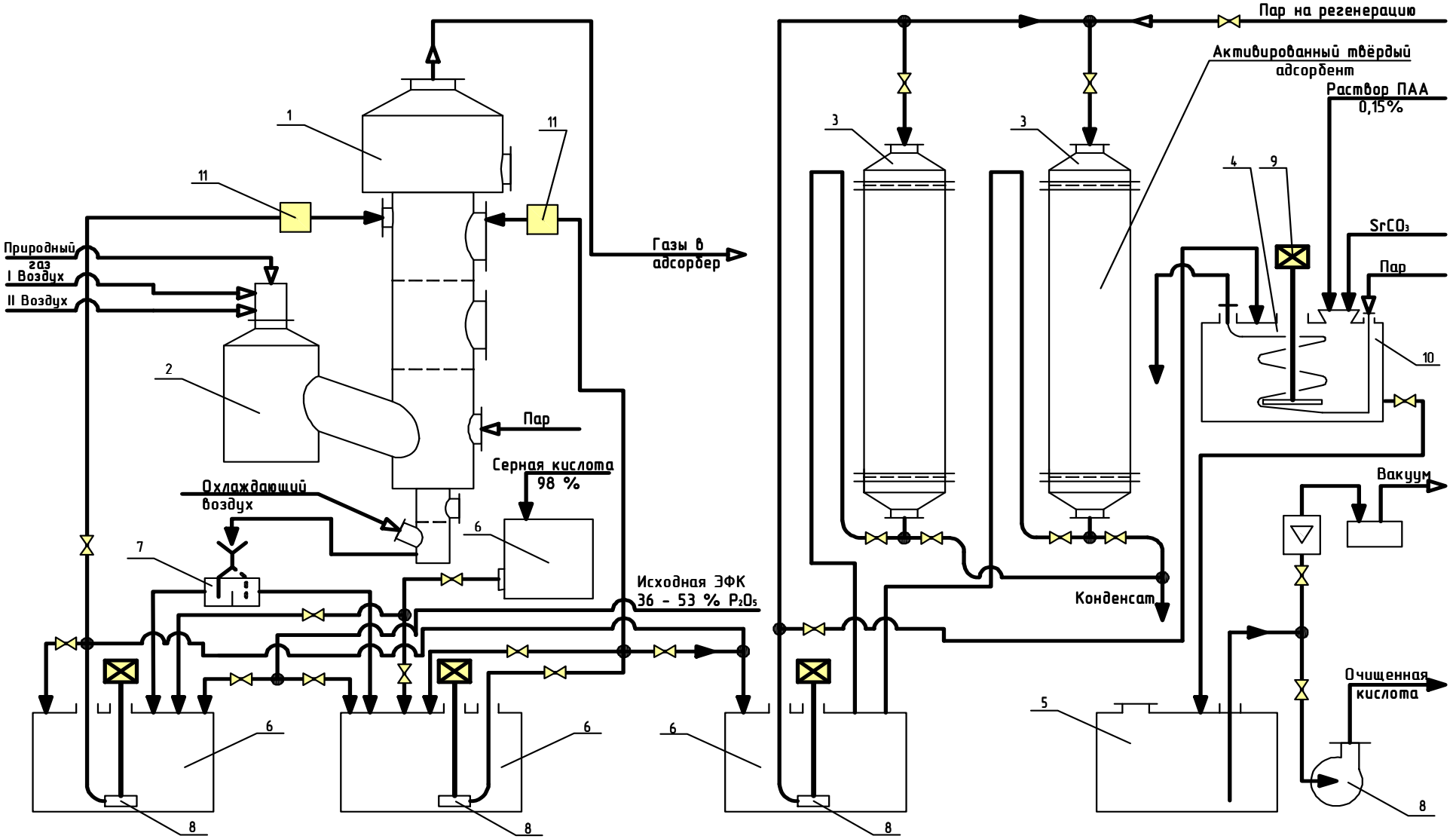


Рис. 5.3. Технологическая схема производства очищенной фосфорной кислоты (пищевой):

1 – дефторатор (концентратор), 2 – топка, 3 – адсорбер, 4 – реактор, 5 – отстойник, 6 – баки, 7 – распределитель, 8 – насосы, 9 – мешалка, 10 – змеевик, 11 - расходомер индукционный

Альтернативным предыдущему является [29] способ получения очищенной фосфорной кислоты из полугидратной ЭФК. Способ исключает малоэффективные стадии обессульфачивания и даёт возможность производить процесс без органических экстрагентов, что исключает попадание ТБФ в фосфорную кислоту. Однако очистку можно проводить и последовательно. В качестве исходных кислот используются неупаренная (36 – 40% P_2O_5) или упаренная (50 – 54% P_2O_5) ЭФК. Разработанный способ включает смешение исходной ЭФК с серной кислотой, взятой в количестве, необходимом до содержания в ЭФК 2 – 7% SO_3, концентрирование полученной смеси при отдувке соединений фтора с одновременной адсорбцией на твердых сорбентах с последующим обессульфачиванием при соотношении Sr/SO_4^{2-} = 1,07 – 1,2. Процесс ведётся при температуре, равной 96 – 105°С на всех стадиях очистки. Добавление H_2SO_4 ограничивается уже присутствующей в ЭФК свободной серной кислоты (до 2–2,5%), поскольку завышенное её количество (>7 %), не увеличивает эффективность дефторирования, а повышает коррозионное воздействие на конструкционные материалы. Как было показано, серная кислота способствует разложению и гидролизу фторидных комплексов M^{3+} и приданию им основных свойств с выделением в газовую фазу HF по схеме:

$$MF_2^+ + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} MOH^{2+} + HF\uparrow$$

Образуемые продукты разложения хорошо сорбируются на активных центрах сорбентов, особенно в условиях повышенных температур, которые способствуют как ускорению отдувки, так и процессам осаждения солями стронция и последующего осветления продукционной кислоты. Повышенное содержание Sr/SO_3 определяется значительным содержанием H_2SO_4 в исходной смеси, а также возможностью соосаждения других элементов, в т.ч. Pb и As [17].

Таблица 5.3

Состав исходных (полугидратных) и очищенных ЭФК (мас.%)

Показатель	Исходная ЭФК (осветленная)		Очищенная		ТФК по ГОСТ 10678-74 Марка А (пищевая)
	неупаренная	упаренная	ЭФК	СФК	
H_3PO_4	50 – 52	72 – 74	73 – 74	87 – 90	н.м. 73
P_2O_5	36 – 38	52 – 54	53 – 54	63 – 65	~ 53
SO_4^{2-}	1,3 – 1,8	1,7 – 2,2	< 0,01	< 0,01	н.б. 0,01
F	1,4 – 1,3	0,3 – 0,5	0,0008	0,0007	н.б. 0,001
Fe_2O_3	0,4 – 0,6	0,5 – 0,7	0,005	0,005	н.б. 0,05
Al_2O_3	0,3 – 0,7	0,4 – 1,0	0,0075	0,0075	–
SiO_2	0,68	0,053	0,0017	0,0013	–
Pb	0,00021	0,00026	0,00019	0,00024	н.б. 0,0005
As	0,00024	0,00025	0,000034	0,000086	н.б. 0,0001

Разработанный способ позволяет снизить концентрацию соединений фтора, кремния, железа, алюминия, серы, свинца и мышьяка до норм, предусмотренных ГОСТом на пищевую термическую фосфорную кислоту.

Снижение содержания тяжелых металлов возможно как за счет сорбции [39], так и за счет осаждения [17, 40–42].

Состав полученных пищевых фосфорных кислот представлен в таблице 5.3. При этом из исходной кислоты с содержанием 36 – 38% P_2O_5 получали кислоту, содержащую 53 – 54% P_2O_5, а из упаренной ЭФК (52 – 54% P_2O_5) – суперфосфорную (63 – 65% P_2O_5).

5.3.2. Экологические, энергетические аспекты комбинированной технологической схемы

На основе описанного выше концентратора тарельчатого типа с интенсивным тепломассообменом и разработанной на его базе аппаратурно-

технологической схемы для концентрирования и дефторирования ЭФК и получения пищевой ЭФК был разрешён ряд технологических и экологических проблем [43–47].

Так, промышленная реализация такой схемы для производства пищевой кислоты на установке полупромышленного масштаба в ОАО «Воскресенский НИУиФ» позволила:

– сократить до минимума выделение тумана фосфорной кислоты в газовую фазу и, соответственно, потери P_2O_5;

– снизить на 15 – 20% расход топлива за счет полной утилизации тепла контактирующих фаз;

– исключить использование оборотной воды на охлаждение ингредиентов системы;

– удалить из продукционной кислоты большую часть фтористых соединений;

– интенсифицировать процесс за счет увеличения межфазовой поверхности и степени турбулентности и вести его в более мягких температурных условиях и, соответственно, уменьшить капиталовложения в оборудование за счет снижения металлоемкости и уменьшения потребности в высоколегированных сталях.

Отходящие из верхней части концентратора газы имеют температуру 90 – 95°С и поступают в систему абсорбции для очистки от остаточного тумана и фтора, перешедшего в газовую фазу при тепломассообмене. Система абсорбции состоит из двух аналогичных концентратору абсорберов тарельчатого типа с двумя провальными тарелками. Первый по ходу газа аппарат – технологический абсорбер, второй – санитарный, работают также в пенном режиме при орошении водой или слабой H_2SiF_6, которая постепенно закрепляется при необходимости.

Увеличение интенсивности выделения фтористых соединений рассматривается относительно средней концентрации упариваемой кислоты, и, поскольку часть фтористых соединений в виде соосаждённых комплексов

сорбируется на поверхности угля [48], оно, в итоге разгружает систему абсорбции, и вместо использования двух абсорберов при очистке отходящих газов используется только один – санитарный абсорбер.

Получение очищенной фосфорной кислоты с использованием газового теплоносителя или перегретого пара, его рециклом и очисткой от фтористых соединений на твердом поглотителе протекает практически без стоков и газовых выбросов, а, соответственно, значительно разгружает системы абсорбции. Это с эколого-экономической точки зрения с избытком компенсирует затраты на приготовление и регенерацию адсорбента и представляет большой практический интерес.

По вышеописанному способу была получена пищевая фосфорная кислота с составом, представленным в таблице 5.4.

Таблица 5.4

Состав пищевой ортофосфорной кислоты, полученной из очищенной ЭФК, в результате комбинирования отдувки в аппарате тарельчатого типа и адсорбции на угле

Показатели	Исходная (Т-2)	Продукционная (пищевая)
Внешний вид	Слабо желто окрашенная	Бесцветная, прозрачная
H_3PO_4 (P_2O_5), %	53 (38,5)	86,7 (62,8)
$F_{общ.}$, %	0,05	0,001
SiF_6^{2-}, %	0,009	0,0008
SO_4^{2-}, %	0,14	0,01
Fe, %	0,013	0,01
Pb, %	0,0005	< 0,0005
As, %	0,00015	0,0001
Плотность при 20°С, γ, г/см^3	1,367	1,725
Вязкость при 20°С, мПа·с	4,5	91,5

Таким образом, впервые разработаны и получили промышленную апробацию способы и технологическая схема тонкой очистки ЭФК до

пищевых кондиций путем комбинирования методов очистки от отдельных компонентов.

Основой технологии комбинированной очистки ЭФК является эффективное проведение процесса дефторирования в условиях интенсивного тепломассообмена на базе аппаратов тарельчатого типа, прежде успешно используемых на данном производстве концентрирования ЭФК и получения очищенных марок кислот (СФК).

Показано, что данные процессы могут быть более эффективными не только за счёт технологических принципов, заложенных разработчиками в основе конструкционных особенностей аппарата концентрирования-дефторирования путём интенсивного тепломассообмена, но и за счёт введения в цикл дефторирования адсорбента. Все эти процессы протекают при более низких температурах, чем в известных базовых термохимических процессах.

Интенсифицирующими факторами при дефторировании являются введение в ЭФК дополнительно серной кислоты, использование в качестве теплоносителя перегретого водяного пара и усиление механических воздействий (газожидкостных нагрузок).

Использование в совокупности с интенсивным тепломассообменом сорбционной очистки на активных углях увеличивает скорость отдувки фтора за счет увеличения давления паров HF и влияет на конечный результат за счет хемосорбции продуктов разложения при высоких температурах растворимых комплексных соединений, содержащих Al^{3+}, Fe^{3+}, SiO_2^-.

Наилучшим вариантом тонкой очистки ЭФК от SO_4 до пищевых кондиций по этому компоненту является осаждение солями стронция на конечном этапе комбинированной очистки при тех же температурах, что и отдувка с адсорбцией.

Разработанные способы позволяют снизить концентрацию соединений фтора, кремния, железа, алюминия, серы, свинца и мышьяка до норм, предусмотренных ГОСТом на пищевую термическую фосфорную кислоту.

5.4. Очистка экстракционной фосфорной кислоты от сульфатов

Вопросы обессульфачивания так или иначе имеют весомое значение в технологии кислотной переработки фосфатного сырья на удобрения. Здесь речь идет прежде всего о сульфате кальция, который после сернокислотной переработки апатита до фосфорной кислоты и отделения образовавшегося фосфогипса фильтрацией остается в неконцентрированной ЭФК в растворенном виде. При концентрировании ЭФК, в случае необходимости получения сложных удобрений, растворимость сульфата кальция падает и в интервалах содержания P_2O_5 ~ 40 – 44% практически весь $CaSO_4$ выпадает в осадок, вызывая инкрустирование и забивку греющего оборудования и препятствуя дальнейшему осуществлению технологических операций. В связи с этим, в настоящее время практически все заводы отрасли, выпускающие концентрированные удобрения, ведут процессы с промежуточным осветлением. При этом практически весь сульфат кальция, а вместе с ним и соли железа и алюминия отделяются из ЭФК. Среди методов осветления ЭФК наиболее эффективным является отделение твердых осадков в скоростных тонкослойных отстойниках в присутствии интенсифицирующего коагулянта. Данный метод разработан и внедрен [49-52].

Глубокое обессульфачивание ЭФК необходимо в случае получения из нее пищевых и технических фосфорных солей. Здесь уже речь идет об очистке от свободной серной кислоты, присутствующей в ЭФК, как уже было показано в виде HSO_4^-. В главе 4 было показано, что в незначительных количествах SO_3 переносится в газовую фазу при концентрировании ЭФК. Это было обнаружено по санитарным отборам газовых проб после концентратора, а также по анализу отработанного твердого сорбента на основе CaO. Показано симбатное уменьшение содержания фтора и SO_4^{2-} при сорбционной очистке на угле марки «БАУ». В данном случае речь идет об адсорбции комплексных соединений типа $AlF(HSO_4)_2$; AlF_2HSO_4 и т.д. [53].

Тем не менее, тонкая очистка требует остаточного содержания SO_4^{2-}, согласно ГОСТ и ТУ, не более 0,01%. Этого можно достичь, как было показано, только осаждением соединениями щелочноземельных металлов. Использование в качестве осадителя апатита в промышленно освоенном способе [54] недостаточно эффективно для тонкой очистки, так как позволяет получать ЭФК, содержащую 52 – 57% P_2O_5 с остаточным содержанием F ~ 0,15 – 0,5 мас.%.

Применение солей Ba^{2+} связано с опасностью, обусловленной токсичностью растворимых ингредиентов бария, а также из-за образования мелкодисперсных, плохо осаждаемых частиц $BaSO_4$, требующих для отделения фаз использования центрифуг.

Бушуевым Н. Н. предложено использование в качестве осадителя солей стронция, дающих в конечном результате глубокую очистку с остаточным содержанием $SO_4^{2-} < 0,01\%$ [55].

Однако два последних метода предполагают использование обессульфачивания в голове процесса очистки, нейтрализуя, таким образом, положительное действие свободной H_2SO_4 на дефторирование и очистку ЭФК от Me^{3+}.

С учетом вышеизложенного, проведен комплекс исследований и опытно-промышленных испытаний по отработке технологии тонкого обессульфачивания экстракционных фосфорных кислот на заключительной стадии комплексной очистки. Работы проводились совместно с НИУИФ (Бушуев Н.Н.). Обессульфачиванию подвергались кислоты, очищенные ТБФ, без последующего обесфторивания и концентрирования – «Т-2», и с таковым, соответственно – «Т-3» и «Улучшенная». Как альтернативный вариант в качестве исходных кислот использовались высококонцентрированные (в условиях интенсивного тепломассообмена) фосфорные кислоты, не прошедшие предварительного обессульфачивания и очистку ТБФ и содержащие 57,5 ÷ 64% P_2O_5.

Осаждение проводили карбонатом стронция марки «технический». При этом поддерживали соотношение Sr/SO_4^{2-}, равное 0,82 ÷ 1,05 и при температуре 70 – 90°С.

Основные проблемы, которые необходимо было решать при разработке технологии обессульфачивания – это высокая вязкость (особенно высококонцентрированных кислот), вызывающая повышенное диффузионное торможение при смешении кислоты и твердого карбоната стронция и плохое (длительное) осветление кислоты при отделении от тонкодисперсного осадка (см. табл. 5.5).

Таблица 5.5

Изменение вязкости и скорости осветления для фосфорных кислот от концентрации

Концентрация фосфорной кислоты, % P_2O_5	Вязкость, мПа·с		Время полного естественного осветления, ч	
	при 30°С	при 80°С	при 30°С	при 80°С
40	4,5	2,0	14	10
53	38,0	10,0	48	24
59	91,0	23,0	72	32
63	155,0	31,0	96	48

Данные проблемы были решены отработкой в опытных условиях двух новых технологических приемов, интенсифицирующих процесс в целом и улучшающих конечный результат:

– введением карбоната стронция в виде водной суспензии, снимающей диффузионный фактор при смачивании порошка фосфорной кислотой;

– использованием коагулянта-полиакриламида (ПАА) марки А-27 в виде 0,1% раствора, ускоряющего процесс осветления.

В опытно-промышленных условиях процесс осуществлялся в цилиндрическом реакторе (V = 1,5 м^3), снабженном мешалкой (N = 200 об/мин) и паровым змеевиком. Время реакции осаждения при температуре 80°С составило 0,5 – 1 час, в зависимости от концентрации и вязкости обессульфаченных кислот. После реакции осаждения полученная суспензия сливалась в сборник-отстойник (8 м^3), где происходило осветление.

$$SrCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SrSO_4\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O \qquad (5.1)$$

Время осветления составляло от 16 часов (для маловязкой кислоты «Т-2») до 24 часов (для вязкой концентрированной неочищенной).

Продукционную обессульфаченную ЭФК отделяют, а шламовый продукт, представляющий суспензию ЭФК с осадком $SrSO_4$, сливают из сборника нижним сливом и передают на утилизацию. Конкретно, для условий ОАО «Воскресенский НИУиФ», шламовый продукт передается в рафинатные сборники установки очистки ЭФК ТБФ.

Состав получаемых обессульфаченных кислот в процессе опытно-промышленных испытаний приведен в таблице 5.6. Результаты исследований и опытных испытаний опубликованы в [56, 57 – 59].

Разработанный способ глубокого обессульфачивания рассматривается как промежуточный этап в комбинированной схеме получения пищевой фосфорной кислоты из ЭФК. Тем не менее, данный способ защищен Российским патентом на изобретение [58], а также является элементом новизны в патенте РФ [89].

Технология глубокого обессульфачивания ЭФК в соответствии с этими изобретениями внедрена в ОАО «Воскресенский НИУиФ», где действует установка, мощностью 15 тыс. т P_2O_5 в год.

Таблица 5.6

Состав обессульфаченных фосфорных кислот

Объект анализа	Содержание компонентов, мас. %											
	«Т-2»			«Т-3»			«Улучшенная»			Неочищенная концентрированная		
	P_2O_5	SO_4^{2-}	F	P_2O_5	SO_4^{2-}	F	P_2O_5	SO_4^{2-}	F	P_2O_5	SO_4^{2-}	F
Исходная кислота	38,2	0,14	0,055	53,7	0,17	0,021	54,0	0,24	0,0046	59,8	0,8	0,1
Обессульфаченная кислота (стехиом. отнош. $Sr/SO_4^{2-} = 1$)	47,0	0,01	0,030	58,5	<0,001	0,008	58,9	0,004	0,0029	64,0	0,009	0,03

5.5. Новые марки очищенных фосфорных кислот и способы их получения

Анализ современного состояния промышленных методов очистки ЭФК, приведенный в главе 1, показывает, что ни один из известных способов не позволяет избавляться от всех типов примесей.

Выпускаемые на ОАО «Воскресенский НИУиФ» очищенные фосфорные кислоты марок «Т2», «Т3», «Улучшенная» для получения из них чистых фосфорных солей для технических и пищевых целей требует дополнительной очистки [60, 61].

Так, для получения пищевых солей, например, пищевого диаммонийфосфата (ДАФ) согласно ГОСТ 8515-75, требуется доочистка от фтористых соединений, мышьяка, тяжелых металлов (Pb). При получении моющих фосфатов из очищенной ЭФК, например, триполифосфата натрия (ТПФН) по ГОСТ 13493-86, а также с учетом требований фирм «Procter & Gamble» и «Henkel» при экспорте продукции, предусматривается доочистка от железа, алюминия, а также обесцвечивание кислоты для достижения регламентируемой степени белизны фосфатной соли [62].

С учетом этого ОАО «НИУиФ» разработаны новые марки ОФК на базе ЭФК – «Т4» и «пищевая» [63] и рекомендована принципиальная схема их получения [60]. Данная схема предусматривает введение дополнительных стадий промывки экстракта, концентрирования и доочистки от фтора и ТБФ и обесцвечивания.

5.5.1. Получение фосфорных кислот для пищевых и технических целей

С использованием комбинирования элементов указанной схемы в опытных и опытно-промышленных условиях были получены технические и пищевые ОФК, по своему составу соответствующие указанным выше ТУ 2121-184-00209438-04.

При сочетании интенсивного тепломассообмена в аппарате тарельчатого типа с адсорбцией на активных углях, которые также могут выполнять функцию фильтрующего материала, происходит дополнительное дефторирование кислоты, ее обесцвечивание и, при необходимости, доочистка от катионов железа [61, 66, 67]. При этом, в отличие от принципиальной схемы получения пищевой ОФК, представленной в работе [60], в которой обесцвечивание ведется на дополнительной стадии при введении специального реагента (перекиси водорода) [68], по схеме 5.3 все указанные процессы протекают в одну стадию [64, 65].

Окраска ОФК связана с присутствием в ней органических окрашивающих веществ, попадающих в кислоту с апатитовым сырьем (гуминовые вещества), флотореагентами (производные олеиновой, абиетиновой, стеариновой кислот), а также три-н-бутилфосфатом и полиакриламидом. Суммарное количество органических веществ по данным [69] может достичь 0,05% и коррелирует с оптической плотностью кислоты или коэффициентом светопропускания.

При вышеуказанных опытных испытаниях [61] наилучшие результаты получены при использовании активного угля марки «607 С» общей серии «Фильтросорб» фирмы «Hemvion Carbon».

На этом угле при шестикратной циркуляции кислоты марки «Т3», имеющей исходную оптическую плотность 0,15 – 0,20, и соотношении уголь : кислота – 1 : 15 достигнута оптическая плотность 0,012 – 0,005, что соответствует коэффициенту светопропускания 97 – 99% и степени обесцвечивания 93 – 95%.

По данным [69] оптическая плотность фосфорной кислоты коррелирует с содержанием в ней железа, что было подтверждено в опытных испытаниях.

В испытаниях использовались три различных образца ЭФК:

1 – «Т2», полученная промышленно на установке очистки ТБФ по классической схеме с двумя колоннами;

2 – «Т2», полученная промышленно на той же установке, с использованием промывки экстрагента в третьей пульсационной колонне;

3 – обессульфаченная полугидратная ЭФК, используемая как исходная для получения кислоты «Т2».

Все образцы были доведены до единого содержания P_2O_5 (упарены), равного 53,1% и обесцвечивание проводилось в идентичных условиях, указанных выше.

Учитывая, что поверхность адсорбента со временем гумифицируется [70], для сохранения селективных свойств угля, удаление из кислот органических окрашивающих веществ производили при повышенных температурах (80 – 110°С), предусмотренных в [64, 65].

Таблица 5.7

Влияние содержания железа в различных фосфорных кислотах на их обесцвечивание

Образец кислоты	Содержание Fe в кислоте (53,1% P_2O_5), %	$D_{исх.}/D_{дост.}$	n, %	$К_{св.пр.}$, %
1	0,011	0,150/0,008	94,8	98,5
2	0,027	0,198/0,0125	93,7	97,5
3	0,42	0,39/0,15	61,5	72

Сорбция органических кислот и солей на активных углях типа «607 С» протекает как по молекулярному, так и по электрохимическому ионообменному механизмам [71].

При этом очистка от ионов Fe^{3+}, преобладающих в апатитовых ОФК марок «Т2», «Т3», «улучшенная» весьма проблематична:

1. Ионы трехвалентного железа должны быть восстановлены до Fe^{2+}, а в качестве восстановителя могут использоваться реагенты, не вносящие в ОФК регламентируемые загрязняющие примеси, такие, как аммиак, гидраксиламин, нитрат аммония, лимонная, щавелевая кислоты и другие [72, 73].

2. Угольные адсорбенты должны быть предварительно окислены при высоких температурах такими окислителями, как HCl, HNO_3, чистая H_3PO_4, H_2O_2 [74, 75].

При этом катионы из раствора ОФК сорбируются по катионообменному механизму, а органические кислоты только по молекулярному [71], что впрочем не мешает достигать достаточно высокой степени очистки от них. Впрочем, использование для обесцвечивания кислоты «Т2», полученной отмывкой экстракта растворами чистой фосфорной кислоты или аммоний содержащими растворами, позволяет получать ОФК марки «пищевая» без дополнительной очистки от железа.

Таким образом, в опытных условиях ОАО «Воскресенский НИУиФ» получены техническая и пищевая ОФК согласно ТУ [63].

5.5.2. Получение солей на основе очищенной фосфорной кислоты

В ОАО «Воскресенский НИУиФ» разработаны способы получения пищевого диаммонийфосфата (ДАФ) высшего качества, а также триполифосфата натрия (ТПФН) высшего качества моющего и пищевой категории.

Способ [76] позволяет получать пищевой ДАФ высшего качества по ГОСТ 8515-75 из ОФК технической – «Т4». Способ заключается в том, что предварительно очищенную органическим экстрагентом (трибутилфосфатом) ЭФК на этапе концентрирования дочищают с помощью раствора, содержащего катионы NH_4^+. Данная очистка направлена, в основном, на освобождение кислоты от остаточных сульфатов, а также соединений железа и алюминия, и ведется при соотношении NH_3 к сумме всех примесей в кислоте, равном 1,5 кг/кг. Очищенную таким образом ЭФК переводят на стадию получения ДАФ, где аммонизируют, главным образом, аммиаком до соотношения NH_3 : H_3PO_4 не менее 1,8. Полученную пульпу центрифугируют, а маточный раствор, имеющий слабощелочную реакцию и содержащий растворенные примеси, полностью выводят со стадии получения ДАФ на утилизацию. Кристаллический продукт (пищевой ДАФ), после отделения от маточного

раствора без дополнительной сушки расфасовывают в тару и отправляют потребителю.

Утилизацию маточного раствора осуществляют на стадии очистки ЭФК, используя в качестве источника катионов NH_4^+ при вышеописанной очистке, а также для получения удобрений. Одним из вариантов утилизации является использование маточника для промывки экстракта при очистке ЭФК трибутилфосфатом. В результате этой операции раствор ДАФ попадает в рафинат, который представляет собой жидкое азотно-фосфорное удобрение (ЖКУ).

Способ позволяет снизить концентрацию соединений фтора, железа, алюминия, свинца и мышьяка ниже норм, предусмотренных ГОСТом на пищевой ДАФ, упростить процесс за счет исключения операций дополнительного концентрирования и сушки, решить вопрос использования маточника после центрифугирования и получить дополнительный продукт – ЖКУ.

Учитывая, что техническая ОФК марки «Т4» получается также бесцветной по способам [64, 65], она также обеспечивает получение ТПФН высшего сорта, моющего и пищевого согласно ГОСТ 13493-86 по способу [77].

Способ получения полифосфатов щелочных металлов включает обессульфачивание кислоты соединениями кальция, дальнейшую очистку от катионов, глубокое обесфторивание кислоты методом интенсивного тепломассообмена с одновременным концентрированием и обесцвечиванием от органических окрашивающих примесей путем адсорбции на твердых адсорбентах до достижения оптической плотности равной 0,05 – 0,005. Далее очищенную кислоту нейтрализуют щелочью или содой в одну ступень без промежуточного разделения фаз. Полученную нейтрализованную пульпу или раствор подвергают дегидратации с получением конечного продукта.

С целью более тонкой адсорбционной очистки ЭФК от органических примесей и обессульфачивания кислоты и более тонкой очистки от железа в ЭФК перед концентрированием вводят соединения, содержащие катионы

NH_4^+ в количестве, обеспечивающем соотношения в кислоте N : P_2O_5, 0,01 – 0,005.

Для обеспечения соответствия качества триполифосфата натрия требованиям ГОСТ 13493-86 на пищевой и технический продукт высшего сорта по содержанию:

- основного вещества;

- первой формы;

- степени белизны,

в качестве соединения, содержащего катионы NH_4^+, используют раствор нитрата аммония.

В результате получают продукт, содержащий 95,5 – 98,5% основного вещества; 6 – 8% первой формы триполифосфата натрия; 88 – 96% степени белизны; 0,001 – 0,003% железа; 0,001 – 0,0005% фтора; 0,005 – 0,001% сульфат-иона; менее 0,0001% мышьяка и менее 0,0002% свинца.

Заключение

В заключение необходимо отметить, что накопленный опыт по концентрированию и очистке фосфорной кислоты, а также по извлечению вредных компонентов из газовых и жидких сред в различных отраслях промышленности и особенно фтористых соединений при производстве фосфатов уже сейчас позволяет защитить человека и окружающий его растительный и животный мир от вредного воздействия указанных ингредиентов.

Мировые тенденции перераспределения использования высококачественного фосфатного сырья в сторону получения очищенных экологически безопасных фосфатных продуктов, особенно пищевого и технического качества и прогнозируемого роста объемов из производства соответственно ужесточают экологические требования к технологическим процессам во избежание загрязнения окружающей среды.

Относительно адсорбционной очистки ЭФК в указанном аспекте особую значимость приобретают разработки способов регенерации и модифицирования адсорбентов, а также утилизация как самих отработанных контактов, так и использование, обезвреживание или размещение образуемых при этом отходов, в частности фтористых соединений и органических примесей.

Комплексная переработка фосфатного сырья на вышеуказанные целевые продукты на территории Российской Федерации должна осуществляться в соответствии с последними федеральными и региональными законами и подзаконными актами в области охраны окружающей среды и новыми нормативными документами воздействия на нее.

Список литературы к главе 1

1. Вернадский, В.И. Биосфера. - М.: Наука, 1967.
2. Ван Везер Фосфор и его соединения. - М.: Иностранная литература, 1962. – 388 с.
3. Фосфор в окружающей среде / Под ред. А. Гриффита, А. Битонна, Дж. Спенсера. - М.: Мир. 1977.
4. Linguist, B.A., Singleton, P.W., Cassman, K.G. Динамика неорганического и органического фосфора в процессе увеличения или уменьшения доступного фосфора // Soil. Sci. - 1997. - V. 162. - №4 - P. 254 – 264.
5. Roberts, M.C. Ранее существовавшие и будущие тенденции в применении фосфатов // Mining Eng. USA. - 1999. - V. 51. - №8. - P. 59 – 64.
6. Ангелова, М.А. Динамика и прогноз мирового производства фосфатного сырья // Хим. пром-сть. - 1997. - №3. С. 15 – 22.
7. Тимченко, А.И., Соколов, А.В. Из глубины сибирских руд // Химия и бизнес. - 1998. - С. 18 – 20.
8. Smil Vaclav, Palo Alto (Calif). Фосфор в окружающей среде: природные потоки и влияние деятельности человека // Annu. Rev. - 2000. - V. 25 - P. 62 – 28.
9. Ангелов, А.И., Левин, Б.В., Черненко, Ю.Д. Фосфатное сырье. - М.: Недра, 2000 - С. 108 – 109.
10. Steen J. Phosphorus and Potassium. - 1998. - №217. - P. 25 – 31.
11. Лазарев, Н.В. [и др.]. Вредные вещества в промышленности: справочник. Т. III. - Л.: Химия, 1971.
12. Левин, Б.В., Гриневич, А.В., Мошкова, В.И. [и др.]. Современное состояние и перспектива развития производства очищенной фосфорной кислоты в России // Труды НИУИФ. 85 лет. - 2004. - С. 119 – 129.
13. M. Mc. Coy. Nearing End Game // Chemical and Engineering News. - 1999. - V. 77. - №12. - P. 17 – 20.

14. Davister A., Peterbroek M. The prayon process for wet acid purification // Chem. Eng. Progr. - V. 78. - №9. - P. 35 – 39.
15. Ангелова, М.А. Производство и потребление фосфатного сырья в США // Труды НИУИФ. 85 лет. - М.; 2004. - С. 105 – 119.
16. Левин, Б.В., Гриневич, А.В., Мошкова, В.Г. [и др.]. Разработка технологии получения ОФК пищевого качества из Хибинской ЭФК // Труды НИУИФ. 85 лет. – 2004. - С. 105 – 119.
17. E. Van Savage Phosphoric acid market is flat amides production shifts // Chem. Market Reporter. - 2000. 03.0702002. Feb. 18. - P. 12 – 14.
18. Фосфор и его соединения // Фосфорная промышленность. - М.: НИИТЭХИМ, 1976 – 1990.
19. Гриневич, А.В., Корнева, З.Н., Мошкова, В.Г. [и др.]. Состояние и перспектива развития производства ОФК за рубежом // Мир серы N, P, K. Бюл. НИУИФ. - 2001. - Вып. 6. - С. 7.
20. Шапкин, М.А., Попов, В.А. Сырьевая база промышленности СМС и ТБХ // Бытовая химия. - 2000. - №2. - С. 5 – 10.
21. Козицин, А.А., Борисов, М.М., Сохраннов, В.А. [и др.]. Опыт освоения производства ТПФН в ОАО СМУЗ // Бытовая химия. - 2001. - №1. - С. 10.
22. Пат. 2075436 Российская Федерация, МПК C01B25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Лембриков В.М.; Коняхина Л.В.; Мошкова В.Г.; Корнева З.Н.; Гриневич А.В.; Кошкин В.Н.; Зырянова Л.П.; заявл. 1994.09.30; опубл. 20.03.97. Бюл. №8.
23. Пат. 2128623 Российская Федерация, МПК C01B25/234, C01B25/46. Способ получения очищенной ортофосфорной кислоты / Гриневич А.В.; Кочетков С.П.; Парфенов Е.П.; Лембриков В.М.; Малахова Н.Н.; Никитин В.Г.; Катунина А.Б.; заявл. 1998.05.27; опубл. 10.04.99. Бюл. №10.
24. Пат. 2205789 Российская Федерация, МПК C01B 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Лембриков В.М.; Коняхина Л.В.;

Волкова В.В.; Никитин В.Г.; Соловьев Ю.М.; Чернышева Г.А.; Ершова С.М.; заявл. 2002.06.07; опубл. 10.06.2003. Бюл. №8.

25. Разработка и применение пульсационной аппаратуры: сборник статей. - М.: Атомиздат, 1974.
26. А.с. 1473834 СССР, МКИ B01J 8/44. Газораспределительная решетка / Сафонов А.В.; Парфенов Е.П.; Васютинский Б.Ф.; Лембриков В.М.; Кочетков С.П.; Москвичев И.Ф.; Популов В.И.; заявл. 1987.04.13 опубл. 23.04.89 Бюл. №15.
27. Пат. 1502038 Российская Федерация, МПК B01D1/14. Способ получения очищенной ортофосфорной кислоты / Кочетков С.П.; Смирнов Н.Н.; Хромов С.В.; Лембриков В.М.; Парфенов Е.П.; Малахова Н.Н.; Ильин А.П.; Бушуев Н.Н.; Никитин В.Г.; заявл. 2003.07.31 опубл. 23.08.89. Бюл. №31.
28. Ковалев, В.М. Динамика потребления СМС на Украине // Химчіна промисловість Украіни. - 2001. - №4. - С. 62.
29. Васильев, М.В. Расширение выпуска ОФК в Канаде // Вестник химической промышленности. - 2001. - №4. - С. 62.
30. Пат. 2149830 Российская Федерация, МПК C01B25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Гриневич А.В.; Корнева З.Н.; Коняхина Л.В.; Черненко Ю.Д.; Мошкова В.Г.; Бродский А.А. опубл. 27.05.2000. Бюл. №15.
31. Пат. 2174491 Российская Федерация, МПК C01B 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Гриневич А.В.; Корнева З.Н.; Мошкова В.Г.; Черненко Ю.Д.; Бродский А.А.; Левичев Н.А.; Левин Б.В.; Кошкин В.Н. опубл. 10.10.2001. Бюл. №28.
32. Пат. 2214361 Российская Федерация, МПК C01B 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Черненко Ю.Д.; Бродский А.А.; Гриневич А.В.; Корнева З.Н.; Мошкова В.Г.; Ракчеева Л.В.; Токмакова Т.В.; Родин В.И. опубл. 20.10.2003. Бюл. №29.

33. Пат. 2200702 Российская Федерация, МПК C01B 25/234, 25/237. Способ получения очищенной фосфорной кислоты / Смирнов Н.Н.; Кочетков С.П.; Хромов С.В.; Ильин А.П.; Лембриков В.М.; Малахова Н.Н.; Парфенов Е.П.; Пудовкина Т.Н. опубл. 20.03.2003. Бюл. №8.
34. Пат. 2229435 Российская Федерация, МПК C01B 25/234. Способ получения очищенной фосфорной кислоты / Кочетков С.П.; Смирнов Н.Н.; Хромов С.В.; Лембриков В.М.; Парфенов Е.П.; Малахова Н.Н.; Ильин А.П.; Бушуев Н.Н.; Никитин В.Г. опубл. 27.05.2004. Бюл. №15.
35. Заявка на патент РФ №200413368 / 15 (036640) МПК. CO1B 25/234, 25/28 от 18.11.2004.
36. Заявка на патент РФ №2005117484 / 15 (019913) МПК. CO1B 25/41 от 08.06.2005.
37. Яух, А. Использование ЭФК в производстве пищевых и кормовых фосфатов: сб. докл. форума Пищевые ингредиенты. - М.; 2000. - С. 52.
38. Davister A., Martin G. From wet crude phosphoric acid to high purity products // Chem. Market Rep. - 2000. - V. 13 Nov. - P. 10 – 12.
39. Фосфорная кислота в производстве чистых и пищевых фосфатов: обзорная информация. Серия: Фосфор и его соединения. - М.: НИИТЭХИМ, 1977.
40. Cantina Chaltener Мировой рынок пищевых фосфатов // Chem. Market rep. - 13.11.2000. – P. 16 – 18.
41. Cludia Hume Chemical ade purity phosphoric products of India // Chem. Week rep. - 02.08.2000 - P. 28.
42. Roy a hutchins a stasic Cuts phosphorus // Alche. symp. ser. – 1993. - V. 89. - №292. - P. 70.
43. Пат. 2233239 Российская Федерация, МПК C01B 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Гриневич А.В.; Левин Б.В.; Мошкова В.Г.; Корнева З.Н.; Токмакова Т.В. опубл. 27.07.2004. Бюл. №19.

44. Лембриков, В.М., Коняхина, Л.В., Волкова, В.В. [и др.]. Очистка фосфорной кислоты трибутилфосфатом // Хим. технология. - 2004. - №8. - С. 4 – 8.
45. Пат. 2205789 Российская Федерация, МПК С01В 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Лембриков В.М.; Коняхина Л.В.; Волкова В.В.; Никитин В.Г.; Соловьев Ю.М.; Чернышева Г.А.; Ершова С.М. заявл. 2002.06.07; опубл. 10.06.2003. Бюл. №8.
46. Гриневич, А.В., Корнева, З.Н., Кочеткова, В.В. [и др.]. Влияние промывки экстракта на качество очищенной фосфорной кислоты // Материал доклада 17-ого менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Казань, 2003. - Т. 9. - С. 106.
47. Смирнов, Н.Н., Кочетков, С.П., Хромов, С.В., Ильин, А.П. Исследование адсорбционно – химического взаимодействия при очистке экстракционной фосфорной кислоты на угольных адсорбентах // Хим. технология. – 2004. - № 1. - С. 14 – 18.
48. Кочетков, С.П., Тихонов, С.В., Михайличенко, А. И. [и др.] Теоретические основы и технология глубокой очистки ЭФК, пригодной для получения чистых фосфорных солей // Труды VIII международной конференции. Химия – XXI век: новые технологии, новые продукты. - Кемерово – 2005. - С. 387 – 389.
49. American societ for testing and materials (ASTM), D2100 – 71.
50. Пат. 2198841 Российская Федерация, МПК С01В 25/235. Способ обесцвечивания очищенной фосфорной кислоты / Гриневич А.В.; Машкова В.Г.; Черненко Ю.Д.; Корнева З.Н.; Бродский А.А.; Ракчеева Л.В. опубл. 20.02.2003. Бюл. №4.
51. Бушуев, Н.Н. Технология глубокой очистки ЭФК – одно из приоритетных направлений малотоннажной химии // Труды НИУИФ. 85 лет. - М.; 2004. - С. 96 – 104.

52. Пат. 2059570 Российская Федерация, МПК C01B25/18 25/234 Способ очистки от примесей экстракционной фосфорной кислоты / Бушуев Н. Н.; Новиков А. А. опубл. 10.05.1996. №13.
53. Хромов, С.В., Смирнов, Н.Н., Кочетков, С.П. [и др.]. Влияние примесей серной кислоты на процессы дефторирования ЭФК // Хим. технология. - 2005. - №1. - С. 18 – 21.
54. Хромов, С.В. Разработка технологии глубокой очистки экстракционной фосфорной кислоты комбинированным методом: дис. …канд. тех. наук. – Иваново, 2005. - С. 181.
55. Пат. 2194667 Российская Федерация, МПК C01B 25/234. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Бушуев Н.Н.; Ракчеева Л.В.; Коваль В.И.; Классен П.В.; Казак В.Г.; Кочетков С.П.; Лембриков В.М.; Парфенов Е.П.; Кладос Д.К. опубл. 20.12.2002. Бюл. №35.
56. ГОСТ 6552 – 80. Марка ХЧ.
57. Astaric cuts phosphorus // Chemical and engineering news. - 2001. - №14. - P. 15 – 19.
58. Беглов, Б.М., Жакеев, М.К. Перспективы производства фосфора, удобрений и солей различного назначения на основе ЭФК // Хим. пром-сть. - 2002. - №6. - С. 21 – 23.
59. Бушуев, Н.Н. Физико–химические основы влияния примесей фосфатного сырья и технология фосфорсодержащих минеральных удобрений и чистых веществ: дис. …докт. тех. наук. - М.: РХТУ, 2000.
60. Кочетков, С.П. Научные основы высокоэффективных процессов комплексной переработки фосфорсодержащего сырья: дис. …докт. тех. наук – Иваново: ИГХТУ, 2004.
61. Макатун, В.Н. Химия неорганических гидратов. – Минск.: Наука и техника, 1985 - С. 245.
62. Кочетков, В.Н. Производство жидких комплексных удобрений. - М.: Химия, 1978. - С. 240.

63. Чайкина, М.В. Механохимия природных и синтетических апатитов. - Новосибирск.: СО РАН. Филиал ГЕО, 2002. - С. 223.
64. Казак, В.Г., Мельникова, Н.С., Зырина, Т.А. Проблемы комплексного использования фосфатного сырья перспективных месторождений // Минеральные удобрения и серная кислота: обзор. информ. - М.: НИИТЭХИМ, 1984. - С.50.
65. Кармышов, В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. - М.: Химия, 1983. - С. 304.
66. Борисов, В.М., Ажикина, Ю.В. Исследование процесса получения прозрачной полифосфорной кислоты // Хим. пром-сть. - 1971. - №2. - С. 24 – 27.
67. Копылев, Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. - Л.: Химия, 1981. - С. 224.
68. Жданов, Ю.Ф. Химия и технология полифосфатов. - М.: Химия, 1979.
69. Кочетков, С.П., Коршунов, Л.И., Лыков, М.В. [и др.]. Некоторые особенности получения суперфосфорной кислоты, содержащей 63–65 % P_2O_5 // Хим. пром-сть. - 1983. - №1. - С. 21 – 25.
70. Борисов, В.М., Панов, В.К., Гриневич, А.В. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты методом отдувки // Хим. пром-сть. - 1982. - №11. - С. 663 – 666.
71. Кочетков, С.П. Физико–химические основы разработки промышленной технологии СФК с улучшенными эксплуатационными характеристиками // Изв. ВУЗов. Серия Химия и хим. технология. - 2004. - Т.47. - №1. - С. 31 – 37.
72. Кочетков, С.П., Смирнов, Н.Н., Ильин, А.П. [и др.]. Физико–химический аспект влияния примесей и интенсивного тепломассообмена на дегидратацию и дефторирование ЭФК // Хим. технология. - 2005. - №10.
73. Пат. 2166476 Российская Федерация, МПК C01B 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Зайцев Б.Н.; Зильберман Б.Я.;

Квасницкий И.Б.; Кесоян Г.А.; Романовский В.Н. опубл. 10.05.2001 Бюл. №16.

74. Wang Qiang, Wang Lishuang Новый процесс очистки фосфорной кислоты, полученной мокрым способом с использованием ионных сил // Wujiyan gongye. Inorg. Chem. Ind. - 2004. – V. 36. - №1. - P. 50 – 51.
75. Постников, Н.Н. Термическая фосфорная кислота. - М.: Химия, 1970. – 303 с.
76. Becker P. Phosphates and phosphoric acid. - New York and Basel. – 1983. – 550 p.
77. Попов, Н.Н. Выпарные аппараты в производстве минеральных удобрений. - Л.: Химия, 1974. – 126 с.
78. Лыков, М.В., Коршунов, Л.И., Самородов, Е.Г. Разработка интенсивных аппаратов в производстве минеральных удобрений в системе газ - жидкость // Труды НИУИФ. - М.: 1984. - Вып. 245. - С. 137 – 153.
79. Scott W.C. eta. // Commercial Fertilizer. - 1966. - V. 113. - №8 - P. 32 – 36.
80. Смирнова, Е.В. Получение ЭФК из низкосортного фосфатного сырья и ее глубокая очистка методом перекристаллизации: автореферат дис. …канд. техн. наук. - М.: РХТУ, 2003. – 18 с.
81. Соколовский, А.А., Унанянц, Т.П. Краткий справочник по минеральным удобрениям. - М.: Химия, 1977. – 376 с.
82. Бочкарев, Г.С., Михеева, Н.Е. Некоторые свойства экстракционной полифосфорной кислоты // Труды НИУИФ. - 1971. - Вып. 215. - С. 94 – 103.
83. Кочетков, В.Н. Фосфорсодержащие удобрения: справочник. - М.: Химия, 1982. – 400 с.
84. Joung D.C., Scott C.B. // End. Progr. – 1963. - V. 59. - №12. - P. 80.
85. Dumon R. // Chim. Et ind. - 1964. - V.92. - №3. - P. 232.
86. Joung D.C. патент США, №3192013. – 1965.
87. Gor N.S., Besan J., Flora T. Polifoszirsavak kemiajanak nehany kerdeserol // Nehezvegyipari kut intez kokl. – Венгрия, 1978. - №7. - С. 71 – 74.

88. Кочетков, С.П. Памятка аппаратчику концентрирования в производстве суперфосфорной кислоты / НИУИФ. – М, 1986. – Деп. в НИИЭТЭХ. Черкассы, 1987. – 14 с.
89. Zielinski S., Buca M. Zmiany sktadu ekstakcyinego kwasu fosforowego podczas zatezania // Przem. Chem. - 1989. - №68/7. - P. 324 -327.
90. Slack A.V. Phosphoric acid. - New York. Morcel Dekker, 1968. - V. 1. - Part. II. – 501 p.
91. Getsinger J., Scott W.C. Патент США №33173066. – 1967.
92. Scott. W.C., Peterson G.G. // Jnd. End. Chem. - 1969. - V. 53. - № 96 - P. 45.
93. Мальцева, И.М., Шокин, И.Н., Яхонтова, Е.Л. // Труды МХТИ. - 1965. - Вып. 9. – 212 с.
94. Щегров, Л.Н., Печковский, В.В., Борисова, Н.В.// ДАН БССР. - 1967. - Т. 11. - №9. – 816 с.
95. Самойлов, О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. - М.: АН СССР, 1957. – 182 с.
96. Крестов, Г.А., Кобенин, В.А. От кристалла к раствору. - Л.: Химия, 1977. – 112 с.
97. Крестов, Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. - Л.: Химия, 1984. – 272 с.
98. Пат. США. - №3340005. – 1967.
99. Копылева, Б.Б., Кержнер, А.М., Сыркин, Л.Н. Использование поверхностно-активных веществ при получении фосфорных кислот // Фосфорная пром-сть: обзор. информ. - М.: НИИТЭХИМ, 1989. - С. 48.
100. Копылева, Б.Б., Сыркин, Л.Н., Кержнер, А.М. [и др.]. Исследование процесса получения СФК методом вакуум-выпарки с использованием ПАВ // Хим. пром-сть. - 1989. - №7. - С. 460 – 466.
101. Злобина, Е.П. Очистка экстракционной фосфорной кислоты от сульфат ионов соединениями стронция: дис. …канд. техн. наук. - М.:РХТУ, 2004.

102. Heropolitanski R., Obarska A. Poster technology kwasy fosforow I nawozow mineral // Pr.nNauk. Ins. technology niorg. i nawoz. miner. Wroclaw. - 1989. - №36. - P. 37 – 43.
103. Ocamy B., Uogzu K. Toe coga kope k.k. Очистка ЭФК. Патент №59-15094. Япония. 1986.
104. Райкович, Б.М., Владиславевич, Т.Г., Чирич, С.И. Очистка H_3PO_4 от примесей серной кислоты // ЖПХ - 1997. - Т. 70. - Вып. 11. – 1897 с.
105. Шварц, В.А. Современные проблемы химии и химической промышленности // Хим. пром-сть. - 1974. - №8 - С. 23 – 29.
106. А.с. 1263619 СССР. МПК C01B25/234 Способ очистки фосфорной кислоты Островлянчик Е.С.; Гриневич А.В.; Ворошин В.А. 986. Бюл. №39.
107. Пат. США №4808391. – 1989.
108. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны // ГН 2.2.5: 1313-03. Гигиенические нормативы. - М.: 2003. – 254 с.
109. Пат. 2131842 Российская Федерация, МПК C01B25/234 Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Алексеев А.И.; Коваль В.И.; Перевалов Ю.Д.; Ракчеева Л.В.; Цибульник А.В. опубл. 20.06.1999. БИ № 17.
110. Пат. 2170700 Российская Федерация, МПК C01B25/234 Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Бушуев Н.Н.; Черненко Ю.Д.; Классен П.В.; Казак В.Г. опубл. 20.07.2001. Бюл. №28.
111. Злобина, Е.П., Бушуев, Н.Н., Кочетков, С.П. [и др.]. Исследование процесса очистки ЭФК от сульфатов карбонатом стронция // Хим. технология. - 2002. - №12 - С. 24 – 26.
112. Бушуев, Н.Н., Злобина, Е.П., Ракчеева, Л.В. [и др.]. О Возможности практического использования солей стронция в процессе очистки ЭФК // Труды НИУИФ. 85 лет.- 2004. - С. 89 – 95.

113. Злобина, Е.П., Бушуев, Н.Н., Петропавловский, И.А. [и др.]. Исследование процесса конверсии сульфата стронция в карбонат // Хим. технология. - 2004. - №3. - С. 2 – 5.
114. Leyshon D.W., Scheider R.G. Phosphoric acid clarification // Phosphorus & Potassium. - 1979. - №104. - P. 32 – 36.
115. Грачева, Т.А., Родин, В.И., Цыбина, М.Н. [и др.]. Использование полиакриламида для интенсификации процесса осветления ЭФК // Хим. пром-сть. - 1981. - №2. - С. 30 – 33.
116. Gorecki H., Gorecka A. Осветление ЭФК // Pr. nauk. Wroclawin. - 1982. - №200. - С. 91 – 100.
117. Патент №4592901 США. Hudson S., Atwood W., Myrick I. Method of removing suspended solids from phosphoric acid. – 1986.
118. Berry W., Allen H. Purification of phosphoric acid. Патент №4341638. США. – 1982.
119. Набиев, М.Н., Гафуров, К. [и др.]. Способ очистки ЭФК от фтористых соединений // Хим. пром-сть – 1983. - №6 - С. 348 – 351.
120. Зинюк, Р.Ю., Саркиц, Л.А., Копылев, Б.А. Превращения Na_2SiF_6 в фосфорнокислых растворах фосфатов натрия // В книге Новые исследования по технологии минеральных удобрений. - Л.: Химия, 1970. - С. 184 – 186.
121. Пат. 4692 Белоруссии МПК CO1B 25/225. Способ очистки упаренной ЭФК. опубл. 30.09.2002.
122. Дмитриевский, Б.А., Ярош, Е.Б., Цветков, С.К. [и др.]. Получение очищенной ЭФК // Хим. пром-сть. - 1998. - №9. - С. 7 – 9.
123. А.с. СССР №916388 МПК CO1B 25/225, опубл. 1982, Бюл. №12.
124. Пат. США № 4379776 Способ уменьшения содержания алюминия и фтора в фосфорной кислоте, опубл. 12.04.83.
125. Kijkowska R., Pawlowska – Kozinska D., Kowalski Z. [и др.] Мокрый способ обработки фосфорной кислоты, полученной из Kola апатита. Очистка от сульфатов, фтора и металлов // Separ. and Purif. Technol. - 2002. - №3. - С. 197 – 205.

126. Жекеев, М.К. Разработка технологической схемы производства очищенной ЭФК и производных на ее основе в условиях действующего производства // Изв. ВУЗов: Химия и хим. технология. - 2003. - №7. - С. 85 – 86.
127. Пат. 2214361 Российская Федерация, МПК C01B 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Черненко Ю.Д.; Бродский А.А.; Гриневич А.В.; Корнева З.Н.; Мошкова В.Г.; Ракчеева Л.В.; Токмакова Т.В.; Родин В.И. опубл. 20.10.2003. Бюл. №29.
128. Пат. 2166476 Российская Федерация, МПК C01B 25/46. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Зайцев Б.Н.; Зильберман Б.Я.; Квасницкий И.Б.; Кесоян Г.А.; Романовский В.Н. опубл. 10.05.2001 Бюл. №16.
129. Родин, В.И. Количество и состав твердой фазы, образующейся при аммонизации ЭФК // Хим. пром-сть. - 1983. - №7. - С. 32 – 37.
130. Васильева, О.В., Шпунт, С.Я. Исследование процесса выделения фтористых соединений в газовую фазу при упарке ЭФК // Труды НИУИФ. - 1976. - Вып. 228. - С. 134 – 139.
131. Илларионов, В.В., Смирнова, З.Г. [и др.] // ЖПХ. - 1963. - Т.36. - №2. - С. 237.
132. Тананаев, И.В., Виноградова, А.Д. // ЖПХ - 1957. – Т. 2. – 2455 с.
133. Дохолова, А.Г., Кармышов, В.Ф. Производство и применение аммофоса - М.: Химия, -1986. – 255 с.
134. Зинюк, Р.Ю., Коновалова, С.Л., Позин, М.Е. Давление паров, электропроводность и комплексообразование в системе HF-Al_2O_3-H_3PO_4-H_2O // Труды ЛТИ. - Л.: 1973. - Вып. 4. - С. 209 – 217.
135. Кульба, Ф.Я., Николаева, С.А. Потенциометрическое исследование комплексо-образования в системах Me(III)–HF–H_3PO_4 // ЖПХ. - 1975. - Т. 48. - №11. - С. 2547 – 2549.

136. Малалович, В.М., Агасян, П.К., Николаева, Е.Р. Изучение комплексообразования железа(III) с фосфорной кислотой // ЖНХ. - 1966. - Т. 11. - Вып. 2. - С. 272 – 277.
137. Walba C.M., Mile K., More F.J. Phosphoric acid. Outline of the industry // The British sulfer corporation limited. - London. - 1980. - P. 45 – 76.
138. Drauzi A.W. etc. // J. Agric Food. Ch. - 1966. - V.14. - №5. - P. 522 – 524.
139. Mc Donald D.C., Wade J.C. Process for Removing Impuritties from Wet Process of Phosphoric acid. Pat. USA №4500502. 1985. Перевод ВЦП № Н-48221. – 1987.
140. Комплексная переработка фосфатов в минеральные удобрения и фосфорсодержащие соли: отчет о НИР / ЛТИ им. Ленсовета; рук. Дмитриевский Б.А. - Л., 1988.
141. Poulos A.C., Thibadeau M.J. Settings out suspended solids in phosphoric acid product solations Pat. USA №4291005. 1981. Перевод ВЦП № Р-01927. – 1988.
142. Бугенов, Е.С., Малкин, Б.Я., Гафарова, А.Ф. Очистка фосфорной кислоты от растворимых примесей // Хим. пром-сть. - 1981. - №12 - С. 35 – 36.
143. Шрамбан, Б.И., Кочеткова, В.В. Очистка фосфорной кислоты на ионообменных смолах // Хим. пром-сть. - 1973. - №3. - С. 151 – 152.
144. Омаркулова, К.О. Очистка фосфорной кислоты от ионов железа, свинца и мышьяка с помощью ионообменных смол // Хим. пром-сть. - 1973. - №9. - С. 550 – 552.
145. Филатова, Л.Н., Шелякина, М.А. [и др.]. Глубокая очистка ортофосфорной кислоты от примесей металлов методом ионного обмена // Хим. пром-сть. - 1976. - №6. - С. 438 – 439.
146. А.с. 1576195 СССР, МПК С01В 25/234. Способ очистки фосфорной кислоты Филатова Л.Н.; Галочкина Г.В.; Булгакова Г.П.; Лейкин Ю.А.; Тарасова Т.И.; Шостенко А.Г.; Блюм Г.З.; Гафарова А.Ф. опубл. 1990 Бюл. №21.

147. Громов, Б.В. [и др.]. Обесфторивание ЭФК сорбционным методом // Труды МХТИ. - М.: 1975. - Вып. 89. - С. 126 – 135.
148. Зайцев, В.А., Новиков, А.А., Родин, В.И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. - М.: Химия, 1982. – 246 с.
149. Ниязбекова, М.С. [и др.]. Сорбционное выделение фтора из ЭФК // Труды МХТИ. - М.: 1974. - Вып. 79. - С. 166 – 168.
150. Сироткин, А.С., Женжурист, И.А., Сайфуллин, Р.С. Адсорбция полифосфорных кислот из растворов на поверхности твердых оксидов // Изв. ВУЗов: сер. Химия и химическая технология – 1982. - т. 25. - №11 - С. 1361 – 1363.
151. Смирнов, Н.Н., Кочетков, С.П., Хромов, С.В. [и др.]. Исследование адсорбционно–химического взаимодействия при очистке ЭФК на угольных адсорбентах // Химическая технология - 2004. - №1. - С. 14 – 18.
152. Кочетков, С.П., Хромов, С.В., Ильин, А.П. [и др.]. Глубокое дефторирование ЭФК при использовании интенсивного тепломассообмена и активированных твердых сорбентов // Изв. ВУЗов: сер. Химия и хим. технология. - 2003. - №6. - С. 6 – 12.
153. Филатова, Л.Н., Галочкина, Г.В. Изучение ортофосфатных комплексов методом ионного обмена // Радиохимия. - 1974. - Т. 16. - №5. - С. 601 – 608.
154. Исследования возможностей очистки ортофосфорных кислот сульфоугольной пылью: отчет о НИР / Каз. ХТИ; рук. Попова Т.Я. – Чимкент., 1984.
155. Джусипбеков, У.Ж., Чернякова, Р.М., Кошен, Г.У. [и др.]. Очистка фосфорных кислот от железа(II) природными алюмосиликатами // Мат. 17 Менделеевского съезда по общей прикладной химии. – Казань., 2003. – Т. 1. – 457 с.
156. Добрыднев, С.В., Быков, А.П., Богач, В.В. [и др.]. Метод расчета ионообменных свойств гидроксил- и фторапатитов в водных растворах с

различными катионными и анионными свойствами // Хим. пром-сть. - 2002. - №2 - С. 123 – 125.

157. Добрыднев, С.В., Быков, А.П., Бесков, В.С. Расчет ионообменных и сорбционных свойств гидроксил- и фторапатитов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2002 - Т.1. - Вып. 2. - С. 276 – 278.
158. Тарковская, И.А., Ставитская, С.С. Свойства и применение окисленных углей // Росс. Хим. Журнал. - 1995. - №6. - С. 44 – 51.
159. Heropolitanski R., Zieba S., Przepiera S., Kuzko A. Очистка ЭФК. Патент №144358. ПНР. – 1989.
160. Хренкова, Т.М. Механохимическая активация углей. - М.: Недра, 1993. - 120 с.
161. Володарский, И.Х. Способ получения модифицированного активированного угля // Росс. Хим. Ж. - 2002. - №6. - С. 36 – 39.
162. Иониты и ионный обмен / под ред. Г.В. Самсонова и П.Г. Романкова. - Л.: Наука, 1975. - 332 с.
163. Филатова, Л.Н. Образование комплексов трехвалентных металлов в растворах фосфорной кислоты // Труды ИРЕА. - М., 1974. - Вып. 36. - С. 135.
164. А.с. СССР №512996. МПК СО1В 25/234. опубл. 05.05.76. Бюл. №17; А.с. СССР №1502471, МПК СО1С 37/02. опубл. 23.08.89.
165. Левшина, А.А., Ошерович, Р.Х. Методы определения железа(III) и железа(II) // Методы анализа фосфатного сырья, удобрений, кормовых фосфатов. - М.: Химия, 1975. - С. 64 – 68.
166. А.с. 1576195 СССР, МПК С01В 25/234. Способ очистки фосфорной кислоты Филатова Л.Н.; Галочкина Г.В.; Булгакова Г.П.; Лейкин Ю.А.; Тарасова Т.И.; Шостенко А.Г.; Блюм Г.З.; Гафарова А.Ф. опубл. 1990 Бюл. №21.
167. Филатова, Л.Н., Шелякина, М.А., Егоров, Е.В. Сорбция трехвалентных металлов из фосфорнокислых растворов на модифицированных катионитах // Труды ИРЕА. - 1974. - Вып. 36. - С. 163 – 165.

168. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники. - М.: Химия, 1976. - С. 82 – 90, 162 – 166, 268 – 301.
169. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. - Л.: Химия, 1984. - С. 126 – 137, 186 – 187.
170. Rodoczek R. Обесфторивание фосфорной кислоты методом диффузионного анализа с применением ионитных мембран // Pr. nauk. A.E. Wroclaw. - 1978. - №132. - P. 261 – 265.
171. Touaibia D., Kerdjoudj H. Concentration and purification of wet industrial phosphoric acid by electrodialysis // Applied Electrochemistry. - 1996. - V. 26. - №10. - P. 1071 – 1073.
172. Wang C., Gallardo M., Benson R. Iron removal from phosphoric acid by paramagnetism // Spectrosc. Lett. - 1998. - V. 31. - №2 - P. 409 – 417.
173. Токмакова, Т.В. Разработка технологии очистки ЭФК для производства ЖКУ из фосфоритов Каратау: дис. …канд. техн. наук. - М.: 1988. - 204 с.
174. Кармышов, В.Ф. Химическая переработка фосфоритов. - М.: Химия, 1983. - 304 с.
175. Пат. 850577 СССР, МПК С01В 25/234 Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Копылов В.А.; Опарин А.Н.; Новиков А.А.; Свергуненко А.А.; Розвадовский Ю.М.; Полонский Е.С. опубл. 1984. Бюл. №18.
176. Коняхина, Л.В., Гриневич, А.В., Скорнякова, Р.А. [и др.]. Очистка ЭФК из апатитового концентрата спиртами // деп. в НИИТЭХИМ. - Черкассы. - 1985. - 10с.
177. Мицуо К., Йоити Х. Очистка ЭФК. Патент №52-97393. Япония. – 1977.
178. Гороновский, И.Т., Назаренко, Ю.П., Некряц, Е.Ф. Краткий справочник по химии. - Киев.: Наукова думка, 1974. - 992 с.
179. Feki M., Fourati M., Chaabouni M. Purification of wet-process phosphoric acid by solvent extraction lucid // Liq. equil. of the sist. Water - phosph. Acid. – 1994. – 934 p.

180. Gorecki H., Hoffmann K. Postep technol kwasu fosforow nawozow mineral // Pr. nauk. Inst. technol. neorg. inawoz. miner. Wroclaw. - 1989. - №36. - С. 28 – 36.
181. Coldstein D. Phosphoric acid purification Патент №3819810. США. опубл. 1974.
182. Lanoe I., Malaterre R., Morin M. Procede de purification et de recuperation d`acide ortophosphorique par extraction Патент №2677345. Франция. 1992.
183. Кесоян, Г.А., Епифанова, О.М., Романовский, В.Н. [и др.]. Экстракционная очистка фосфорной кислоты ТБФ в центробежных экстракторах // Мат. 12. Росс. конф. по экстракции. – М.: РХТУ. - 2001. - Т. 2. - С. 31 – 40.
184. Богданова, С.С. Разработка технологии очищенной ЭФК с применением трибутилфосфата: автореферат дис. …канд. техн. наук. - Л.: 1982. – 18 с.
185. Leroy M., Helgorsky I. Method of defluorinating phosphoric acid Патент №4065547. США. – 1977.
186. Пат. 2191745 Российская Федерация, МПК C01B 25/234 Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Зайцев Б.Н.; Зильберман Б.Я.; Квасницкий И.Б.; Кесоян Г.А.; Романовский В.Н. опубл. 2002 Бюл. №26.
187. Ахметов, А.С., Дьякова, Г.Ф. К вопросу очистки фосфорной кислоты трибутилфосфатом / деп. в отд. НИИТЭХИМ. Черкассы. - 1989. - 5 с..
188. Чулкова, Э.Н., Токмакова, Т.В., Мошкова, В.Г. [и др.]. Растворимость ТБФ в растворах кислот и солей // ЖПХ. - 1988. - Т. 61. - №5. - С. 1132 – 1134.
189. А.с. 1174374 СССР, МПК C01B. Способ очистки фосфорной кислоты от сульфатов Гриневич А.В.; Коняхина Л.В.; Целищев Г.К.; Скорнякова Р.А.; Токмакова Т.В.; Голынко З.С. опубл. 1983. Бюл. №26.
190. Борисов, В.М. [и др.]. Очистка ЭФК с помощью алкилбензолсульфокислот // Хим. пром-сть. - 1980. - №6. - С. 348 – 350.
191. Зайцев, В.А., Копылов, В.А., Репенкова, Т.Г. [и др.]. Очистка ЭФК от фтора и сульфатов триакиламином // Хим. пром-сть. – 1977.

192. Опарин, А.Н. Очистка ЭФК органическими растворителями: автореферат дис. канд. техн. наук. - М.: 1978. – 17 с.
193. А.с. 1467034 СССР, МПК С01В 25/234. Способ концентрирования и очистки фосфорной кислоты / Островлянчик Е.С.; Гриневич А.В.; Абрамов В.Я.; Ворошин В.А.; Алексеев А.И.; Бадальянц Х.А.; Талмуд М.М.; Бабкин В.В.; Успенский Д.Д.; Коряков В.В.; Соколова Т.А.; Корюкин В.М. опубл. 1989. Бюл. №22.
194. Пат. 5312610. США.1994; Muffer K. Defluorihation of phosphoric acid.
195. Самородов, Е.Г., Лыков, М.В., Коршунов, Л.И. Концентрирование и обесфторивание ЭФК перегретым паром в аппарате распылительного типа // Труды НИУИФ. - М.: 1982. - Вып. 241. - С. 79 – 91.
196. Вольфкович, С.И., Кармышев, В.Ф., Бантов, Д.В. [и др.]. Исследование процесса обесфторивания ЭФК // ЖПХ. - 1977. - Т. 50. - Вып. 1. - С. 3 – 5.
197. Кочетков, С.П., Парфенов, Е.П. Расчет и интенсификация тепломассопередачи в промышленных аппаратах тарельчатого типа для концентрирования и дефторирования фосфорной кислоты // Хим. технология. - 2003. - №2. - С. 35 – 39.
198. Лембриков, В.М., Коняхина, Л.В., Волкова, В.В. [и др.]. Влияние органических примесей на экстракцию фосфорной кислоты трибутилфосфатом // Хим. технология. - 2004. - №9. - С. 2 – 4.
199. Лембриков, В.М., Коняхина, Л.В., Волкова, В.В. [и др.]. Идентификация примесей накапливающихся в экстрагенте в процессе очистки ЭФК три - н - бутилфосфатом // ЖПХ. - 2004. - Т. 77. - Вып. 9. - С. 1425 – 1429.
200. Лембриков, В.М., Коняхина, Л.В., Волкова, В.В. [и др.]. Контроль чистоты ЭФК методом светопоглощения // Хим. технология. - 2005. - №3. - С. 38 – 43.
201. Власов, П.П. Технологические особенности процесса и состава сырья, влияющих на качество ТПФН из ЭФК // Деп. в ВИНИТИ. 15.10.2001. №2158-В2001 - Деп., 31с.

202. Wahoud A., Shino O., Khorfans Исследование взаимного усиления действия эфирных соединений при экстракции H_3PO_4 из сирийской фосфорной кислоты трибутилфосфатом // Afinidad. - 2004. - V. 61. - №509. - P. 39 – 42.
203. Пат. 2182884 Российская Федерация, МПК C01B 25/18, 25/234, Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты, используемой для получения жидких комплексных удобрений / Назаров Ю.В.; Резеньков М.И.; Грибков А.Б.; Крылов В.Б.; Нутрихина С.В. опубл. 27.05.2002. Бюл. №19.
204. Пат. 2134233 Российская Федерация, МПК C01B 25/235 Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты от органических окрашивающих примесей / Кесоян Г.А.; Филатова Л.Н.; Доброскокина Н.Д.; Анисимова Л.М.; Епифанова О.М. опубл. 10.08.99. Бюл. №22.
205. Iodko Marek. Применение стадии очистки отвальных кеков фильтрации фосфорной кислоты для производства пищевых фосфатов // Przem. chem. - 2003. - Т. 82. - №1 - С. 35 – 36.
206. Пат. 1526579 СССР,. МПК C01B 25/234. ЛУИ ВИНАН Способ получения фосфорной кислоты. заявитель – фирма Рон-Пуленк Эндюстри (Франция). опубл. 30.11.89. Бюл. 34.
207. Пат. 1436115 Великобритания, Williams T.A., Cussons F.M., Комбинированный способ очистки ЭФК. опубл. 19.05.76.
208. Пат. 2198841 Российская Федерация, МПК C01B 25/235. Способ обесцвечивания очищенной фосфорной кислоты / Гриневич А.В.; Машкова В.Г.; Черненко Ю.Д.; Корнева З.Н.; Бродский А.А.; Ракчеева Л.В. опубл. 20.02.2003. Бюл. №4.
209. ГОСТ 655-80, марки Ч, ЧДА, ХЧ.
210. ГОСТ10678-76, марка А (пищевая).
211. ТУ 2142-002-002009450-96 с последующими изменениями.
212. ГОСТ 8515-75, марка А (пищевой).
213. ГОСТ 13493-86, пищевой, технический (высший сорт).

214. Заявка на патент №256475, Франция. опубл. 1975.
215. Пат. №62726, Румыния. МПК 25/234. опубл. 1979.
216. А.с. 916388 СССР, МПК С01В 25/225 опубл. 1982. БИ № 12.
217. А.с. 285909 СССР, МПК С01В 25/234. Способ очистки фосфорной кислоты / Филатова Л.Н.; Новичкова С.Л. опубл. 1970, Бюл. №34.
218. Пат. 4824650 США. Lloyd E., Segrist M. Method for extracting arsenic and heavy metals from phosphoric acid. опубл. 1989.
219. Пат. 4327401 ФРГ Vermaire D.C., Damman B.J., Hoechst A.G. Verfahren zur entfernunq von blei und Cadmium aus phosphorsäure.. опубл. 1995.
220. Заявка №94029669/26. Россия. Дирк К.В., Бернардус И.Д., Хехст А.Г. Способ удаления свинца и кадмия из фосфорной кислоты. МПК С01В 25/234. опубл. 10.07.96. Бюл. №19.
221. Пат. №4637220. США. опубл. 1987.
222. Пат. 99964398-7. Япония.Toyo Boseki K.K., Hotta Kiyoshi и др. Фосфорная кислота высокой чистоты. МПК С01В 25/237. опубл. 16.01.2002.
223. Пат. 2100273 Российская Федерация, МПК С01В 40/234. Способ очистки фосфорной кислоты / Кесоян Г.А.; Лере-Планд П.А.; Доброскокина Н.Д.; Епифанова О.М.; Никитин А.Б. опубл. 27.12.97. Бюл. №36.
224. Пат. 95905. Финляндия, Weckman A. Kemira Chemicals. Fosforihapon puhdistusmenetelmä. МПК С01В 25/234. опубл. 10.04.96.
225. Пат. 2209178. Россия. МПК С01В 25/234. Способ очистки термической фосфорной кислоты / Кесоян Г.А.; Доброскокина Н.Д.; Епифанова О.М.; Анисимова Л.М. опубл. 27.07.2003. Бюл. №21.
226. Патент №2220964. Россия. МПК СО1В 25/28. опубл. 10.01.2004. Бюл. №1.
227. Пат. 2008257. Россия МПК С01В 25/41. Способ получения триполифосфата натрия / Зинюк Р.Ю.; Кириллова Н.К.; Гаркун В.К.; Гуллер Б.Д.; Шапкин М.А.; Петрова Р.Т. опубл. 28.02.94. Бюл. №4.

228. Пат. 1761664 Россия. МПК C01B 25/41. Способ получения триполифосфата натрия / Аюпова С.Р.; Мирошников Н.А.; Рахимова Л.И.; Муталиева С.М.; Чепурко Н.В.; Жумартбаев Э.У.; Нишанбаев Р.Н.; Гармаш Ю.А.; Бектасов Б.П.; Байжанов К.К.; Дубовиков В.В. опубл. 15.09.92. Бюл. №34.

Список литературы к главе 2

1. Постников, Н.Н. Термическая фосфорная кислота. - М.: Химия, 1970. - 304 с.
2. Tromp R. Hans, Spieser Stephane H., Neilson Georg W. A Neutron Diffraction and Computer Modeling Study of Interatomic Structure of Phosphoric Acid // J. Chem. Phys. - 1999. - V.110. - №4. - P. 2145-2150.
3. Ван Везер. Фосфор и его соединения. - М.: Иностранная литература, 1962. – 388 с.
4. Brahim Messnaoui, Tijani Bounahmidi Modeling of excess properties and vapor–liquid equilibrium of the system H_3PO_4–H_2O Fluid Phase Equilibria Volume 237, Issues 1-2 , 25 October 2005. - P. 77-85.
5. Chengfa Jiang Thermodynamics of Aqueous Phosphoric Acid Solution at 25°C // Chern. Eng. Science. - 1996. - V.51. - № 5. - P. 689-693.
6. Mourad Cherif, Arbi Mqaidi, Naceur Ammar, Manef Abderrabba, Walter Furst. Modelling of the equilibrium properties of the system H_3PO_4-H_2O: representation of VLE and liquid phase composition // Fluid Phase Equilibria. - 2000. - V.175. - P.197-212.
7. Christensen J.J., Izatt R.M. Thermodynamics of Proton Dissociation in Dilute Aqueous Solution. Heats of Proton Dissociation from Ribonucleotids and Related Compounds Determined by Thermometric Titration Procedure // J. Phys. Chem. - 1962. - V.66. - P.1030.
8. Гельбштейн, А. И., Темкин, М. И. // ЖОХ. – 1953. – Т. 23. - № 8. - С.1278.
9. Каблуков, И. А., Загвоздкин, К. И. // Труды НИУИФ - Вып. 110. - 1933 с.

10. Гальцов, А.В., Бугрин, В.П., Попов Н.П. [и др.]. Расчет на ЭВМ температуры испарения в выпарных аппаратах. Оборудование, его эксплуатация, ремонт и защита от коррозии в химической промышленности. - М.: НИИТЭХИМ, 1974. - Вып. 11.
11. A.Haghtalab and M.Nosrati. Developing of NRTL-NRF Model for the Excess Energy of Phosphoric Acid Solution in Water // The Second National Iranian Chemical Engineering Congress. - Tehran, Iran. – 1997.
12. Жалялетдинова, Р.А., Гальцов, А.В. Расчет давления паров над растворами орто- и полифосфорной кислот - М.: НИИТЭХИМ, 1982. - Вып. 6.
13. Mourad Cherif, Arbi Mqaidi, Naceur Ammar, Geraldine Vallee, Walter Furst A. New Investigation of Aqueous Ortophosphoric Acid Speciation Using Raman Spectroscopy // J. Sol. Chem. - 2000. - V.29. - №3. - P. 255-269.
14. Elmor K.L., Mason C.M., Christensen J.H. Activity of Orthophoshoric Acid in Aqueous Solution at 25 °C from Vapor Pressure Measurments // J. Amer. Chem. Soc. - 1946. - V.68. - P. 2528 p.
15. Николаев, В.П. Чиркина, И.В., Николаевский, В.Б., Щеглов, М.Ю. Исследование смешанных растворов серной и фосфорной кислот и их солей изопиестическим методом // Успехи в химии и хим. технологии. - 2004. – 18. - № 4. - С. 85-88.
16. A.Haghtalab and M.Nosrati Nonrandom factor model for the excess Gibbs free energy of weak electrolytes including phosphoric acid, Fluid Phase Equilibria, 152(1), 43-55 (1998).
17. Partanen Jaakko I., Covington Arthur K. Re-evaluation of the second stoichiometric dissociation constants of phosphoric acid at temperatures from (0 to 60) ^{o}C in aqueous buffer solutions with or without NaCl or KCl // J. Chem. and Eng. Data. - 2005. – 50. - № 6. - С. 2065-2073.
18. Carmen A. Vega, Myriam Romero, Roger G. Bates. First and Second Dissociation Constants of Phosphoric Acid in 1 and 3m Sodium Chloride

Solutions from 268.15 to 318.15 K // J. Chem. Eng. Data. - 1994. - V.39. - P. 294-297.

19. Hershey J. Peter, Fernandez Marino, Millero Frank J. The Dissociation of Phosphoric Acid in NaCl and NaMgCl Solutions at 25°C // J. Sol. Chem. - 1989. - V. 18. - №9. - P.875-891.
20. Ghosh A.K., Ghosh J.C., Prasadi B. Third Dissociation Constant of Phosphoric Acid from 283,15K to 323,15K. // J. Indian. Chem. Soc. - 1980. - V.57. - №2. - P.1194-1199.
21. Ильясова, А.К., Саулебкова, М.С. Диссоциация ортофосфорной кислоты в среде хлорида натрия (μ=1) // ЖНХ. - 1983. - Т. 2. - № 3. - С. 589-592.
22. Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants: Inorganic Complexes. - 1982. - V.5.
23. Hand Book of Chemistry and Physics / Ed. by David R. Lide, 81 th Edition, CRC Press, Inc. – 2000.
24. Pitzer K.S. The Heats of lonisation of Water, Ammonium Hydroxide, Carbonic, Phosphoric and Sulfuric Acids. The Variation of Ionization Constants with Temperature and the Entropy Change with Ionization // J. Amer. Chem. Soc. - 1937. - V.59. - P. 2365-2372.
25. Irani R.R., Taulli T.A. Metal-Complexing by phosphorus compounds. Thermodynamics of ionization of ortho-, pyro- and tripolyphosphoric acids // J. Inorg. Nuci. Chem. - 1966. - V.28. - № 4. - P.1011-1020.
26. Robin J.L. Chaleur de Neutralization de 1’ Acide Phosphorique // Bull. Union Phys. - 1989. - V.83. - № 714. - P. 633-634.
27. Larson J.W., Leeb K. G. Heat Capacities and Volumes of Dissociation of Phosphoric Acid, Bicarbonate Ion, Bisulfate Ion in Aqueous Solution // Can. J. Chem. - 1982. - V.60. - № 16. - P. 2141-2150.
28. Daniele P.G., De Roberties A., De Stefano C. Salt Effects of the Protonation between 10 and 50°C in Aqueous Solution. A Complex Formation Model // J. Sol. Chern. - 1991. - V.20. - № 3. - P. 495-5 15.

29. Phillips R., Eisenberg P., George P. Thermodinamic Ionization Parameters of Second Adenosine Phosphate, Guanosine, lonosine, Citidine, Uridine and Triphosphate // Biochemistry. - 1963. - V. 2. - P.501.
30. Wertz David L. and Cook Gary A. Phosphoric Acid Solutions. I: Molecular Association in 57,8 Molal Aqueous Solution // J. Sol. Chem. - 1985. - V.14. - №1. - P. 41-47.
31. Elmor K.L., Mason C.M., Christensen J.H. Activity of Orthophoshoric Acid in Aqueous Solution at 25 °C from Vapor Pressure Measurments // J. Amer. Chem. Soc. - 1946. - V.68. – 2528 p.
32. Chengfa Jiang Thermodynamics of Aqueous Phosphoric Acid Solution at 25 °C // Chern. Eng. Science. - 1996. - V.51. - № 5. - P. 689-693.
33. База данных ермические константы веществ - http://www.chem.msu. su/cgi-binltkv.
34. Elmor K.L., Hatfield Y.D., Dunn R.L., Yones A.D. Dissosiation of Phosphoric Acid Solution at 25 °C // J. Phys. Chem. - 1965. - V.69. - P.3520-3525.
35. Preston C.M., Adams W.A. A laser Raman spectroscopic study of aqueous phosphoric acid // Can. J. Spectrosc. - 1977. - V.22. - № 6. - P.125-136.
36. Mourad Cherif, Arbi Mqaidi, Naceur Ammar, Geraldine Vallee, Walter Furst A New Investigation of Aqueous Ortophosphoric Acid Speciation Using Raman Spectroscopy // J. Sol. Chem. - 2000. - V.29. - №3. - P.255-269.
37. Mourad Cherif, Arbi Mqaidi, Naceur Ammar, Manef Abderrabba, Walter Furst. Modelling of the equilibrium properties of the system H_3PO_4-H_2O: representation of VLE and liquid phase composition // Fluid Phase Equilibria. - 2000. - V.175. - P.197-212.
38. Корбридж, Д. Фосфор: основы химии, биохимии, технологии. Пер. с англ. - М.: Мир, 1982. - 680 с.
39. Shock Everett L., Helgeson Harold C., Sverjensky Dimitri A. Calculation of the Thermodynamic and Transport Properties of Aqueous Species at High Pressures and Temperatures: Standard Partial Molal Properties of Inorganic

Neutral Species // Geochim. et Cosmochim. Acta. - V.53. - № 9. - P.2157-2183.

40. Скляренко, С.П., Смирнов, И.В. Электропроводность, вязкость и плотность водных растворов ортофосфорной кислоты //ЖФХ - 1951. - Т. 25. - № 1. - С.24-28.
41. Paul A. Munter, Otto T. Aepli, and Ruth A. Kossatz Hydrofluoric Acid - Water and Hydrofluoric Acid-Hydrofluosilicic Acid-Water // Industrial and Engineering Chemistry – 1947. - V. 39. - № 3. - P.423-427.
42. J. C. Brosheer, F. A. Lenfesty, and Kelly L. Elmore Vapor pressure of Hydrofluoric Acid Solutions // Industrial and Engineering Chemistry. – 1947. - V. 39 - № 3. - P.427-431.
43. Зайцев, В.А., Новиков, А.А., Родин, В.И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. – М.: Химия, 1982. – 248 с.
44. Коваль, В.И., Зайцев, В.А, Репенкова, Т.Г. Абсорбция четырёхфтористого кремния каплями воды (краткое сообщение) //Хим. пром-сть. – 1974. - №12. - С. 931.
45. Зайцев, В.А., Сенин, В.Н., Рамм, В.М. [и др.]. Некоторые особенности абсорбции HF и SiF_4 //Хим. пром-сть. – 1970 - №9. - С. 684–686.
46. Сенотова, Г.И., Копылов, В.А., Позин, М.Е. О выделении фтористых соединений в газовую фазу в процессе упарки системы H_3PO_4-H_2SiF_6-H_2O // ЖПХ – 1976. - № 6. - С.1371-1375.
47. Сенотова, Г. И., Новиков, А. А., Копылов, В. А., Хрипунов, Н. Ф., Репеккова, Т.Г., Позин, М.Е. О выделении фтористых соединений в процессе концентрирования экстракционной фосфорной кислоты // ЖПХ – 1976. - № 6. - С.1374-1375.
48. Копылов, В.Н., Сенотова, Г.И., Позин, М.Е. Об изменении состава газовой и жидкой фаз системы H_3PO_4 – H_2SiF_6 – H_2O в процессе упарки. // ЖПХ. – 1975. № 11. с. 2455.

49. Позин, М.Е., Зинюк, Р.Ю., Коновалова, С.Л. О составе газовой фазы над растворами системы H_3PO_4-H_2SiF_6-H_2O // Исследование в области неорганической технологии: соли, окислы, кислоты. - Л.: Наука, 1972. – С. 200-202.
50. Смирнова, З.Г., Никитина, Н.З., Илларионов, В.В. Парциальные равновесные давления паров HF, SiF_4, H_2O над водными растворами кремнефтористоводородной кислоты // ЖПХ. – 1972. - С. 202.
51. Илларионов, В.В., Смирнова, З.Г., Князева, К. П. Парциальные равновесные давления HF, SiF_4 и H_2O над водными растворами кремнефтористоводородной кислоты // ЖПХ – 1963. - Т. 36. - № 2. - С. 237.
52. Зинюк, Р.Ю., Коновалова, С.Л., Позин, М.Е. Давление паров, электропроводность и комплексообразование в системе HF–Al_2O_3–H_3PO_4–H_2O // Тр. ЛТИ. - Л.: 1973. - Вып. 4. - С. 209 – 217.
53. Галкин, Н.П., Зайцев, В.А, Серёгин, М.Б. Получение фтористых соединений. - М.: Атомиздат, 1975. - С. 151–157, 179.
54. Шпунт, С.Я., Васильева, О.В. Физико-химические исследования взаимодействия фтористых соединений при кислотной переработке фосфатов // Труды НИУИФ – М.:, 1976 - Вып. 228. - С. 122 – 138.
55. Becker, P. Phosphates & Phosphoric Acid - Raw Materials, Technology & Economics of the Wet Process, 2nd edition. Marcel Dekker, Inc. - 1989. - P.596.
56. Frank H. Stillinger, Thomas A. Weber Application of the Polarization Model to the Study of Phosphoric Acid Media // J. Chem. Phys. - 1982. - V.76. - №6. - P.3131-3143.
57. Тищенко, С.А., Рехарский, М.В., Гальченко, Г.Л. [и др.]. Энтальпия ионизации аниона H_3PO_4, n-нитрофенилфосфата и n-нитрофенола // Вест. МГХ. – Химия, 1986. – 27. - № 4. - С.375-378.
58. Christensen J.J., Izatt R.M. Thermodynamics of Proton Dissociation in Dilute Aqueous Solution. Heats of Proton Dissociation from Ribonucleotids and

Related Compounds Determined by Thermometric Titration Procedure // J. Phys. Chem. - 1962. - V.66. - P.1030.

59. Christensen J.J., Izatt R.M., Hansen L.D. Entropy Titration. A Calorimetric Method for Determination of G, H and S from a Single Thermometric Titration // J. Phys. Chem. - 1966. - V.70 - № 6. - P.2003-2010.
60. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. edition, 1982. New York: John Wiley & Sons. - P.224-229.
61. Shock Everett L., Helgeson Harold C. Calculation of the Thermodynamic and Transport Properties of Aqueous Species at High Pressures and Temperatures: Correlation Algorithm for Ionic Species and Equation of State Prediction to 5 kb and 1000°C // Geochim. et Cosmochim. Acta. - V.52. - № 8. - P.2009-2036.
62. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. - изд. 8-е, перераб - Л.: Химия, 1983. – 232 с.
63. Shakhashiri Phosphoric Acid // Chemistry 104-2 February 23. - 2004 www.scifun.org.
64. Филатова, Л.Н., Шелякина, М.А., Гришанов, В.В., Бартенев, В.Я. Исследование гидратации в растворах ортофосфорной кислоты // ЖФХ - 1980. - Т.53. - №1. - С.179-183.
65. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1967. – 390 с.
66. Lobo Victor M.M. Electrolyte Solutions: Literature Data on Thermodynamic and Transport Properties. - 1984. - V.1. - P.140.
67. Шмаков, В.А., Иванов, Н.В. [и др.]. Термохимия растворов ортофосфорной кислоты // ЖОХ. - 1991. - Т.61. - № 7. - С.1545-1551.
68. Цветков, В.Г., Цветкова, Л.Я., Шабарова, Е.А. Энтальпия смешения серной кислоты с некоторыми органическими соединениями и кислотами // ЖОХ. - 1986. - Т. 56. - № 9. - С.1962-1967.

69. Цветков, В.Г., Сопин, В.Ф., Шабарова, Е.А., Марченко, Г.Н. Энтальпия смешения азотной кислоты с некоторыми кислотами // ЖОХ. - 1986. - Т. 56. - № 3. - С.537-540.
70. Никифоров, М.Ю., Альпер, Г.А.. Крестов, Г.А. Расчет вязкости бинарных жидких систем // ЖФХ. - 1988. - Т. 62. - № 2. - С.561-564.
71. Slack A. V. Phosphoric Acid. - New York, 1968. - 1159 p.
72. Самойлов, О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов // АН СССР - М.: 1957. - 182 с.
73. Крестов, Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. - Л.: Химия, 1984. - 272 с.
74. Крестов, Г.А., Кобенин, В.А. От кристалла к раствору. - Л.: Химия, 1977. - 112 с.
75. Копылев, Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. - Л.: Химия, 1981. - 224 с.
76. Жданов, Ю.Ф. Химия и технология полифосфатов. - М.: Химия, 1979 – 320 с.
77. Кочетков, С.П., Коршунов, Л.И., Лыков, М.В. [и др.]. Некоторые особенности получения суперфосфорной кислоты, содержащей 63–65 % P_2O_5 // Хим. пром-сть. - 1983. - №1. - С. 21 – 25.
78. Филин, В.Н., Кочетков, С.П. Взаимосвязь между структурой и реологическими свойствами фосфорной кислоты // В сб.: 8-я Всесоюзная конференция по калориметрии и химической термодинамике. - Иваново: 1979. - С. 239.
79. Опарин, А.Н., Филин, В.Н., Зайцев, В.А. [и др.]. Влияние различных анионов на извлечение гексафторсиликат – иона органическими растворителями // ЖПХ. - 1979. - Т. 52. - Вып. 5. - С. 1046 – 1050.
80. Кочетков С.П. Физико–химические основы разработки промышленной технологии СФК с улучшенными эксплуатационными характеристиками // Химия и хим. технология. Изв. ВУЗов: сер. хим. наук. – 2004. - Т. 47. - №1. - С. 30 – 37.

81. Кочетков, С.П., Хромов, С.В., Смирнов, Н.Н., Ильин, А.П. Физико–химический аспект влияния примесей и интенсивного тепломассообмена на дегидратацию и дефторирование ЭФК // Хим. технология. - 2005. - №11.
82. Макатун, В.Н. Химия неорганических гидратов. - Минск: Наука и техника, 1985. - 245 с.
83. Борисов, В.М., Ажикина, Ю.В. Исследование процесса получения прозрачной полифосфорной кислоты // Хим. пром-сть. - 1971. - №2. - С. 24 – 27.
84. Борисов, В.М., Ажикина, Ю.В., Ларин, Н.С. Дегидратация ОФК в присутствии фосфатов алюминия // Хим. пром-сть. - 1969. - №4. - С. 277.
85. Бектуров, А.Б. [и др.]. // Труды института химических наук АН Каз. ССР. - 1969. - Т. 25. - С. 54.
86. Шпунт, С.Я. Исследования по химии и технологии удобрений, пестицидов, солей. - М.: Наука, 1966 - С. 32.
87. Архипова, Л.Н., Васильева, О.В., Рокова, Н.Г. Состав фтористых соединений при получении полифосфорной кислоты // Труды НИУИФ. - 1966. - №220. - С. 83 – 89.
88. Шпунт, С.Я., Васильева, О.В. Физико–химические исследования взаимодействия фтористых соединений при кислотной переработке фосфатов // Труды НИУИФ. - 1976. - Вып. 228. - С. 122 – 133.
89. Позин, М.Е., Копылев, Б.А., Зинюк, Р.Ю. О выделении в газовую фазу фтористых соединений, образующихся при кислотной переработке апатитового концентрата // ЖПХ. - 1964. - Т. 37. - №1. - С. 9 – 16.
90. Смирнов, Н.Н., Кочетков, С.П., Хромов, С.В., Ильин, А.П. Исследование адсорбционно–химического взаимодействия при очистке экстракционной фосфорной кислоты на угольных адсорбентах // Хим. технология. - 2004. - №1. - С. 5 – 9.
91. Филин, В.Н., Кочетков, С.П., Опарин, А.Н. Исследование условий извлечения фтора и сульфат – иона из ЭФК триалкиламином. Сб.: Промышленность

минеральных удобрений и серной кислоты. - М.: НИИТЭХИМ., 1978. - №2. - С. 16 – 18.

92. Кочетков, С.П., Коняхина, Л.В., Зорихина, З.А. Получение очищенной полифосфорной кислоты // Сб.: Тезисы докладов 12-й Всесоюзной конференции по ТНВ. - Чимкент: 1981. - Т. 1. - С. 202.
93. Русанов, А.И. Термодинамические основы механохимии // Ж общ. химии. - 2000. - Т. 70. - Вып. 3. - С. 357 – 378.
94. Кочетков, С.П. Использование механохимических методов для комплексной переработки твердых и жидких фосфатов на целевые продукты // Труды НИУИФ. 85 лет. - М.: 2004. - С. 142 – 157.
95. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей. - Л.: Наука, 1975.
96. Кочетков, С.П., Лембриков, В. М., Ильин, А.П. [и др.]. Методы активации процессов дегидратации и дефторирования ЭФК // Изв. ВУЗов. сер. Химия и химическая технология. - 2005. - Т. 49.
97. Кочетков, С.П. Основные закономерности тепломассобмена при производстве суперфосфорной кислоты в тарельчатых аппаратах // Хим. технология. - 2003. - №1. - С. 5 – 11.
98. Кочетков, С.П., Парфенов, Е.П. Расчет и интенсификация тепломассопередачи в промышленных аппаратах тарельчатого типа для концентрирования фосфорной кислоты // Хим. технология. - 2002. - №2. - С. 35 – 39.
99. Богач, Н.И., Ковалев, О.С., Сороко, В.Е. Тепломассообменные процессы при концентрировании и дефторировании экстракционной фосфорной кислоты в двухфазной системе // Деп. в ОНИИТЭХИМ. – Черкассы, 1984. - 12 с.
100. Кочетков С.П., Лембриков В.М., Зорихина В.М. [и др.] Способ получения суперфосфорной кислоты. А.с. №1018904. МКИ С05В 25/24. опубл. 23.05.83. БИ №19.
101. Joung D.C., Scott C.B. // End. Progr. - 1963. - V. 59. - №12. - P. 80.
102. Joung D.C. Патент США №3192013. 1965.

103. Пат. США № 3340005. 1967.
104. Jian W., Chang G.Z. Generalized correlation of P = 0 and P = S bond stretching vibration frequencies with electronic structure // Phosphorus, sulfur and silicon. - 2000. - V. 157. - P. 67 – 85.
105. Кочетков, С.П., Хромов, С.В., Смирнов, Н.Н., Ильин, А.П. Глубокое дефторирование ЭФК при использовании интенсивного тепломассообмена и активированных твердых сорбентов // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология. - 2003. - Т. 46. - №46. - С. 6 – 12.
106. Пат. 2229435 Российская Федерация, МПК C01B 25/234. Способ получения очищенной фосфорной кислоты / Кочетков С.П.; Смирнов Н.Н.; Хромов С.В.; Лембриков В.М.; Парфенов Е.П.; Малахова Н.Н.; Ильин А.П.; Бушуев Н.Н.; Никитин В.Г. опубл. 27.05.2004. Бюл. №15.
107. Хромов, С.В., Смирнов, Н.Н., Кочетков, С.П. [и др.]. Влияние примеси серной кислоты на процессы дефторирования ЭФК при отдувке в присутствии угольного адсорбента // Хим. технология. - 2005. - №1. - С. 18 – 22.
108. Копылов, В.Н., Сенотова, Г.И., Позин, М.Е. Об изменении состава газовой и жидкой фаз системы $H_3PO_4 – H_2SiF_6 – H_2O$ в процессе упарки // ЖПХ. - 1975. - №11. - С. 2455.
109. Смирнов Н.Н., Кочетков С.П., Хромов С.В. [и др.]. Способ получения очищенной ортофосфорной кислоты. Патент РФ № 2200702. 2003. БИ №8.
110. Драповский, М.А. Исследование выделения соединений фтора в газовую фазу в производстве сложных удобрений серноазотнокислым разложением природных фосфатов: дис. …канд. техн. наук. - Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978. - 139 с.
111. Борисов, В.М., Панов, В.К., Гриневич, А.В. [и др.]. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты методом отдувки // Хим. пром-сть. - 1982. - №11 - С. 663 – 666.

112. Рило, Р.П. Некоторые закономерности дегидратации и аммонизации фосфатов // ЖПХ. - 1979. - Т. 52. - №5. - С. 979 – 985.
113. Пат. США №4500502. 1985. Перевод № Н – 48221.
114. Prescott H.A. The crystal structuresand thermal behavior of hydrogen monofluorophosphates and basis monofluorophosphates with N – contaning cations // Dissertation dr. rer. nat. Berlin. Humboldt – Universitet. - 2001. - 139 p.
115. Копылева, Б.Б., Кержнер, А.М., Сыркин, Л.Н. Использование поверхностноактивных веществ при получении фосфорных кислот // Фосфорная пром-сть: обзор. информ. - М.: НИИТЭХИМ., 1989. - 48 с.
116. Копылева, Б.Б., Сыркин, Л.Н., Кержнер, А.М. [и др.]. Исследование процесса получения СФК методом вакуум выпарки с использованием ПАВ // Хим. пром-сть. - 1989. - №7. - С. 460 – 466.
117. Бушуев, Н.Н. Физико – химические основы влияния примесей фосфатного сырья в технологии фосфорсодержащих минеральных удобрений и чистых веществ: дис. …докт. техн. наук. - М.: 2000. - 338 с.
118. Постников, Н.Н. Термическая фосфорная кислота. - М.: Химия, 1970. - 303 с.
119. ТУ 113-08-25-29-87. Жидкие комплексные удобрения марки 8-24.
120. Воскресенский, П.Н. Техника лабораторных работ. - М.: Химия, 1973. - 624 с.
121. Болизин, И.П. Практикум по физической и коллоидной химии. - М.: Просвещение, 1972. - с. 25.
122. Гальцов, А.В., Желялетдинова, Р.А. // Минеральные удобрения и серная кислота. - М.: НИИТЭХИМ, 1982. - Вып. 2. - С. 15 – 17.
123. Коршунов, Л.И., Лыков, М.В., Кочетков, С.П. [и др.]. Исследование процесса получения суперфосфорной кислоты // Хим. пром-сть. - 1987. - №12. - С. 725 – 727.
124. ТУ 113-08-603-87. Кислота полифосфорная из апатитового концентрата. Марка Б.

125. Гриневич А.В., Кочетков С.П., Парфенов Е.П. [и др.]. Способ получения очищенной ортофосфорной кислоты. Патент РФ №2128623. опубл. 10.04.99. БИ №10. ч. 2.
126. ТУ 2142-005-00209450-99. Кислота ортофосфорная очищенная концентрированная.
127. Лембриков, В.М., Малахова, Н.Н., Кочетков, С.П. [и др.]. Жидкие комплексные удобрения // Химия в сельском хозяйстве. - 1985. – Т. 23. - №7(261). - С. 72-73.

Список литературы к главе 3

1. Кочетков, С.П. Научные основы новых высокоэффективных процессов комплексной переработки фосфорсодержащего сырья: дис. …докт. техн. наук. – Иваново.: ИГХТУ, 2004.
2. Кочетков, С.П. Физико-химические основы разработки промышленной технологии СФК с улучшенными эксплуатационными характеристиками // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология. - 2004. - Т. 47. - №1. - С. 31-37.
3. Хейнике, Г. Трибохимия. - М: Мир, 1987. - 582 с.
4. Paudert R/ Der mechanische Aufschlus von apatitischen Rohphosphaten mit dem Ziel Herstellung eines P-Dungemittels // Sitz Acad.Wiss. DDR Math-Natur Wiss. - Techn, 1978. - 30. - № 9. - S 47-58.
5. Васильева, О.В., Шпунт, С.Я., Беспалова, В.Г. [и др.] // Исследование процесса выделения фтористых соединений в газовую фазу при смешении ЭФК с серной кислотой // Труды НИУИФ. - 1976. - В. 228. - С. 139-144.
6. Хромов, С.В., Смирнов, Н.Н., Кочетков, С.П. [и др.]. Влияние примеси серной кислоты на процессы дефторирования ЭФК при отдувке в присутствии угольного адсорбента // Хим. технология. - 2005. - № 1. - С.18-22.
7. Вольфкович, С.И., Кармышов, В.Ф., Бантов, Д.В. [и др.]. Исследование процесса обесфторивания ЭФК // ЖПХ. - 1977. - Т. 50. - В. 1. - С.3-5.

8. Кочетков, С.П. Парфенов, Е.П. Расчет и интенсификация тепломассопередачи в промышленных аппаратах тарельчатого типа для концентрирования фосфорной кислоты // Хим.технология - 2003. – № 2. – С. 35 39.
9. Пригожин, И., Дефей, Р. Химическая термодинамика. - Новосибирск: Наука, 1966.
10. Русанов, А.И. Термодинамические основы механохимии // Ж. общ. Химии - 2000. - Т. 70. - В. 3. - С. 357-378.
11. Сторонкин, А.В. Термодинамика гетерогенных систем. - Л.: ЛГУ,1967. - С. 80.
12. Пат. 1502038 Российская Федерация, МПК B01D1/14. Способ получения очищенной ортофосфорной кислоты / Кочетков С.П.; Смирнов Н.Н.; Хромов С.В.; Лембриков В.М.; Парфенов Е.П.; Малахова Н.Н.; Ильин А.П.; Бушуев Н.Н.; Никитин В.Г.; заявитель и патентообладатель: Акционерное общество открытого типа заявл. 2003.07.31 опубл. 23.08.89. Бюл. №31.
13. Кочетков, С.П. Основные закономерности тепломассообмена при производстве СФК в тарельчатых аппаратах // Хим.технология - 2003. – № 1. - С. 5–11.
14. Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. - Л.: Химия, 1967. - 592 с.
15. Добрыднев, С.В. Физико-химический аспект технологических процессов образования и разложения ортофосфатов металлов в кислых средах: дис. …докт. хим. наук. - М.: РХТУ, 2003. – 407 с.
16. Кафаров, В.В. Дорохов, И.Н., Кольцова, Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. - М.: Наука, 1988. - 367 с.
17. Парфёнов, Е.П., Крайнев, Н.И., Жаворонков, Н.М. [и др.]. Очистка газов от фтористых соединений в аппарате с псевдоожиженной насадкой // В кн.: Исследование гидродинамики и массопереноса в аппаратах с КПН. - М.: НИИТЭХИМ, 1979. - 39 с.

18. Смирнов, Н.Н., Кочетков, С.П., Хромов, С.В. [и др.]. Исследование адсорбционно-химического взаимодействия при очистке ЭФК на угольных адсорбентах // Хим.технология. - 2004. - № 1. - С. 14-17.
19. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии. В 2-х т. - М.: Мир, 1989. - 650 с.
20. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А. Введение в электрохимическую кинетику. - М.: Высшая школа, 1983. - 400 с.
21. Мотт Н. Электроны в неупорядоченных структурах. - М.: Мир, 1969. - 172 с.
22. Кочетков, В.Н. Производство жидких комплексных удобрений. - М.: Химия, 1978.-240 с.
23. Васильева, О.В., Шпунт, С.Я. Исследование процесса выделения фтористых соединений в газовую фазу при упарке ЭФК // Труды НИУИФ. – 1976. - Вып. 228. - С. 134–139.
24. Зинюк, Р.Ю. Коновалова, С.Я., Позин, М.Е. Давление паров, электропроводность и комплексообразование в системе HF-Al_2O_3-H_3PO_4-H_2O // Тр. ЛТИ. - Л.: 1973. - Вып. 4. - С. 269–277.
25. Пат. 2229435 Российская Федерация, МПК C01B 25/234. Способ получения очищенной фосфорной кислоты / Кочетков С.П.; Смирнов Н.Н.; Хромов С.В.; Лембриков В.М.; Парфенов Е.П.; Малахова Н.Н.; Ильин А.П.; Бушуев Н.Н.; Никитин В.Г. опубл. 27.05.2004. Бюл. №15.
26. Борисов, В.М., Панов, В.К., Гриневич, А.В. [и др.]. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты методом отдувки // Хим. пром-сть. – 1982. - № 11. - С. 663 – 666.
27. Позин, М.Е., Копылев, Б.А., Зиню, Р.Ю. О выделении в газовую фазу фтористых соединений, образующихся при кислотной переработке апатитового концентрата // ЖПХ. – 1964. - Т. 37. - № 1. - С. 9 – 16.
28. Суслова, О.С., Мальцева, И.М., Архипова, Л.Н. [и др.]. Обесфторивание фосфорной кислоты, содержащей комплексные соединения фтора типа криолита // Труды НИУИФ. – 1976. - Вып. 228. - С. 115 – 117.

29. Архипова, Л.Н., Сенин, В.Н., Репенкова, Т.Г. [и др.]. Очистка газового потока от фтористых соединений фильтрацией через слой твёрдых продуктов / Хим. пром-сть. – 1973. - №2. - С. 48-50.
30. Разработать аппаратурно-технологическую схему получения СФК с перегретым паром применительно к пенному режиму: отчет о НИР / НИУИФ; рук. Кочетков С.П. – Воскресенск, 1992.
31. Добрыднев, С.В. Физико-химический аспект технологических процессов образования и разложения ортофосфатов металлов в кислых средах: дис. …докт. хим. наук. - М.: РХТУ, 2003. - 407 с.
32. Гуторова, Л.А. Повышение эффективности теплоиспользования в промышленных аппаратах концентрирования ЭФК: автореферат дис. …канд. техн. наук. - М.: МИХМ, 1985.
33. Бушуев, Е.Н., Смирнов, Е.В., Михайличенко, А.И. Физико-химическое исследование системы H_2O-H_3PO_4·0.5H_2O // ЖПХ. – 1995. - Т.68. - Вып.2. - С. 321-323.
34. Сенотова, Г.И., Копылов, В.А., Позин, М.Е. О выделении фтористых соединений в газовую фазу в процессе упарки системы H_3PO_4-H_2SiF_6-H_2O // ЖПХ. – 1976. - № 6. - С.1371-1375. Об изменении состава газовой и жидкой фаз системы H_3PO_4 – H_2SiF_6 – H_2O в процессе упарки // ЖПХ. – 1975. - № 11. - С. 2455.
35. Исследования в области производства удобрений // Межвуз. сб. науч. трудов. - Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1989. – С. 103.
36. Богач, Н.И., Ковалев, О.С., Сороко, В.Е. Тепломассообменные процессы при концентрировании и дефторировании экстракционной фосфорной кислоты в двухфазной системе // деп. в ОНИИТЭХИМ. – Черкассы, 1984.
37. Кульба, Ф.Я., Николаева, С.А. [и др.]. Потенциометрическое исследование комплексообразования в системах Me(III)–HF–H_3PO_4 // ЖПХ. – 1975. - Т. 48. - № 11. - С. 2547 – 2549.

38. Хромов, С.В., Смирнов, Н.Н., Кочетков, С.П., Ильин, А.П., Жохова, Т.Н. Влияние примеси серной кислоты на процессы дефторирования ЭФК при отдувке в присутствии угольного адсорбента // Хим. технология. – 2005. - № 1. - С. 18 – 22.
39. Рысс, И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1956. - С. 49 – 100.
40. Васильев, В.П. Влияние температуры на устойчивость и другие термодинамические свойства комплексных фторидов в растворе // Тез. докл. V Всес. симп. по химии неорганических фторидов. – Днепропетровск, 1978. - С. 3.
41. Копылов, В.А., Завертяева, Т.И. [и др.]. Производство двойного суперфосфата. – М.: Химия, 1976. - С. 15–17; с. 129–137.
42. Зайцев, В.А., Новиков, А.А., Родин, В.И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. – М.: Химия, 1982. – 248 с.
43. Смирнова, З.Г., Никитина, Н.З., Илларионов, В.В. Парциальные равновесные давления паров HF, SiF_4, H_2O над водными растворами кремнефтористоводородной кислоты // ЖПХ. – 1972. - С. 202.
44. Илларионов, В.В., Смирнова, З.Г., Князева, К. П. Парциальные равновесные давления HF, SiF_4 и H_2O над водными растворами кремнефтористоводородной кислоты // ЖПХ. – 1963. - Т. 36. - № 2. - С. 237.
45. Позин, М.Е., Зинюк Р. Ю., Коновалова С.Л. О составе газовой фазы над растворами системы H_3PO_4-H_2SiF_6-H_2O // Исследование в области неорганической технологии. Соли, окислы, кислоты. - Л.: Наука, 1972. – С. 200-202.
46. Зинюк, Р.Ю., Коновалова, С.Л., Позин, М.Е. Давление паров, электропроводность и комплексообразование в системе HF – Al_2O_3 – H_3PO_4 – H_2O // Труды ЛТИ. - Л.: 1973. - Вып. 4. - С. 209 – 217.

47. Копылов, В.Н., Сенотова, Г.И., Позин, М.Е. Об изменении состава газовой и жидкой фаз системы $H_3PO_4 – H_2SiF_6 – H_2O$ в процессе упарки // ЖПХ. – 1975. - № 11. - С. 2455.
48. Васильева, В.В., Шпун, С.Я. Изучение механизма взаимодействия фтористых соединений в процессе концентрирования фосфорной кислоты // Труды НИУИФ. – 1971. - №220. - С.90-97.
49. A. Prescott. The Crystal Structures and Thermal Behavior of Hydrogen Monofluorophosphates and Basic Monofluorophosphates with Alkali Metal and N-containing Cations./ dissertation of doctor rerum naturalium. – San Francisco (USA, California).: geb. 1971. of 2001, 142.
50. Рид, Р. Свойства газов и жидкостей: справ. пособие / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т.Л Шервуд. – М.: Химия, 1982. - 592 с.
51. Пат. США № 3340005. 1967.
52. Эвенчик, С.Д., Бродский, А.А. Технология фосфорных и комплексных удобрений. - М.: Химия, 1987. – 464с.
53. Коваль, В.И., Зайцев, В.А, Репенкова, Т.Г. Абсорбция четырёхфтористого кремния каплями воды (краткое сообщение) //Хим. пром-сть. – 1974. - №12. - С. 931.
54. Шрамбан, Б.И., Кочеткова, В.В. Очистка фосфорной кислоты на ионообменных смолах // Хим. пром-сть. – 1973. - №2. - С. 23.
55. Борисов, В.И., Панов, В.Н. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты методом отдувки // Хим. пром-сть. – 1977. - №11. - С. 854-856.
56. Львов, Б.В. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Наука, 1966. - 392 с.
57. Зайцев, В.А. [и др.]. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья / Зайцев В.А., Новиков А.А., Родин В.И. - М.: Химия, 1982. –246 с.
58. Яхонтова, Е.Л., Петропавловский, И.А. Кислотные методы переработки фосфатного сырья. - М.: Химия, 1988. - 288 с.

59. Бушуев, Н.Н. Физико-химические основы влияния примесей фосфатного сырья в технологии фосфорсодержащих минеральных удобрений и чистых веществ: дис. …докт. техн. наук. – М.: 2000. - 338 с.
60. Шпунт, С.Я., Васильева, О.В. Физико-химические исследования взаимодействия фтористых соединений при кислотной переработке фосфатов // Труды НИУИФ. – М.: – 1976. - Вып. 228. - С. 122 – 138.
61. О выделении фтористых соединений в процессе концентрирования экстракционной фосфорной кислоты / Г. И. Сенотова [и др.]. – ЖПХ. – 1976. - № 6. - С.1374-1375.
62. Драповский, М.А. Исследование выделения соединений фтора в газовую фазу в производстве сложных удобрений серноазотнокислотным разложением природных фосфатов: дис. …канд. техн. наук. – Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1978. - 139 с.
63. Рысс, И.Г. Исследование гидролитических равновесий в растворах гексафторсиликата натрия при 11^{o}С // Ж. общ. химии. – 1946. - Т. 16. - Вып. 3. - С. 331.
64. Рысс, И.Г. О растворимости гексафторсиликата калия // ЖФХ. – 1947. - Т. 21. - Вып. 2. - С. 197.
65. Кочетков, С.П., Хромов, С.В., Смирнов, Н.Н., Ильин, А.П. Глубокое дефторирование ЭФК при использовании интенсивного тепломассообмена на активированных твёрдых сорбентах // Изв. ВУЗов. сер. Химия и хим. технология. – 2003. - Т. 46. - № 6. - С. 6 – 12.
66. Васильева, О.В., Шпунт, С.Я., Беспалова, В.Г. [и др.]. Исследование процесса выделения фтористых соединений в газовую фазу при смешении ЭФК с серной кислотой // Труды НИУИФ. – 1976. - Вып. 228. - С. 139 – 144.
67. Бантов, Д.В., Богданова, Н.С., Коршунов, Л.И. [и др.]. Изучение процесса обесфторивания фосфорной кислоты паровоздушной смесью и паром // Труды НИУИФ. – 1981. - Вып. 238. - С. 136 – 142.

68. Исследования возможности очистки ортофосфорных кислот сульфоугольной пылью: отчет о НИР / Каз. ХТИ; рук. Попова Г.Я. – Чимкент, 1984.
69. Пат. 2170700 Российская Федерация, МПК C01B25/234 Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Бушуев Н.Н.; Черненко Ю.Д.; Классен П.В.; Казак В.Г. опубл. 20.07.2001. Бюл. №28.
70. ГОСТ 10678-76. Кислота фосфорная термическая.
71. Гарелик, С.С., Расторгуев, Л.Н. Скаков, Ю.А. Рентгенографический и электронооптический анализ – М.: Металлургия, 1970. - 366 с.
72. Костриков В.И. [и др.]. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности / В.И. Костриков, Н.В. Кельцев. - Пермь, 1969 - 250 с.
73. Шпунт, С.Я., Васильева, О.В. Физико-химические исследования взаимодействия фтористых соединений при кислотной переработке фосфатов // Труды НИУИФ. – М.: 1975. - Вып. 220. – С. 123-132.
74. Пат. 1526579 СССР,. МПК C01B 25/234. ЛУИ ВИНАН Способ получения фосфорной кислоты. заявитель – фирма Рон-Пуленк Эндюстри (Франция). опубл. 30.11.89. Бюл. 34.
75. Пат. 2198841 Российская Федерация, МПК C01B 25/235. Способ обесцвечивания очищенной фосфорной кислоты / Гриневич А.В.; Машкова В.Г.; Черненко Ю.Д.; Корнева З.Н.; Бродский А.А.; Ракчеева Л.В. опубл. 20.02.2003. Бюл. №4.
76. Смирнов, Н.Н., Кочетков, С.П., Хромов, С.В., Ильин, А.П. Исследование адсорбционно-химического взаимодействия при очистке экстракционной фосфорной кислоты на угольных адсорбентах // Хим. технология. – 2004. - № 1. - С. 14 – 17.
77. Пат. 2229435 Российская Федерация, МПК C01B 25/234. Способ получения очищенной фосфорной кислоты / Кочетков С.П.; Смирнов Н.Н.; Хромов С.В.; Лембриков В.М.; Парфенов Е.П.; Малахова Н.Н.; Ильин А.П.; Бушуев Н.Н.; Никитин В.Г. опубл. 27.05.2004. Бюл. №15.

78. Пат. 2200702 Российская Федерация, МПК C01B 25/234, 25/237. Способ получения очищенной фосфорной кислоты / Смирнов Н.Н.; Кочетков С.П.; Хромов С.В.; Ильин А.П.; Лембриков В.М.; Малахова Н.Н.; Парфенов Е.П.; Пудовкина Т.Н. опубл. 20.03.2003. Бюл. №8.
79. Гуторова, Л.А. Повышение эффективности теплоиспользования в промышленных аппаратах концентрирования ЭФК: автореферат дис. …канд. техн. наук. - М.: МИХМ, 1985.

Список литературы к главе 4

1. Разработать технологию и аппаратурное оформление процесса получения экстракционной фосфорной кислоты концентрацией 58 – 64 % P_2O_5: отчет о НИР / НИУИФ; рук. темы Кочетков С.П. – Воскресенс, 1987.
2. Таубман, Б.И. Выпаривание. - М.: Химия, 1982. - 328 с.
3. Chiwalibog H., Plaskura W. Zatezanie kwasi fosforowege // Chemik. - 1979. - T. 32. - №5. - C. 142 – 148.
4. Майрик, Дж. С. Влияние магния, содержащегося в фосфорите, на производство, хранение и реализацию СФК (источник Myrich International. USA, p. 305 – 310). - М.: 1986. – 14 с.
5. Новые технологии в производстве фосфорных удобрений. Информационная записка фирмы Спи-Батиньоль. - М.: 1985.
6. Пат. Япония № 57-29404 от 22.06.1982.
7. Пат. США № 4442081 от 10.04.1984.
8. Пат. Япония № 47-29717 от 03.08.1972.
9. Sander U., Koenig H., Energy savings and waste heat utilization in sulfuric and phosphoric acid plants // joint Meeting of AJCHE-JMJGO. Acapulco. Mexico. October 15 – 17. – 1980.
10. Concentration de lacide phosphorique, note technique // Appareils et Evapor. Kestner. Перевод № 2649. - М.: 1980.

11. Детунк, М. Получение концентрированной фосфорной кислоты по методу Рон-Пуленк. Перевод Ц-99278. - М.: 1977.
12. Патент ФРГ № 2824010 от 13.12.79.
13. Булатов М.А. [и др.]. К оценке надежности работы ВВУ в условиях накипеобразования при упаривании ЭФК // деп. в ЦНТИ № 1245ХП-84. – 1984.
14. Пат. США № 2091898. - 1937.
15. Пат. Франция № 1597365. - 1970.
16. Попов Н.Н. [и др.]. // Труды НИУИФ. - 1971. - Вып. 219. - С. 56 – 59.
17. Лаптев, В.М. Исследование кристаллизации в ЭФК: дис. …канд. техн. наук. - Л.: 1973.
18. Исследование влияния термо- и гидромеханических условий работы выпарных аппаратов на процесс накипеобразования при упаривании ЭФК: отчет о НИР / МИХМ; Кутепов А.М. [и др.]. – 1980.
19. Разработать технологию и аппаратурное оформление процесса концентрирования ЭФК в условиях интенсивного тепломассообмена: отчет о НИР / НИУИФ; рук. Кочетков С.П. – Воскресенск, 1986.
20. Попов, Н.Н., Лыков, М.В. Упаривание ЭФК в барботажном концентраторе // Хим. пром-сть. - 1968. - № 11 - С. 846 – 848.
21. Разработать и освоить технологический процесс и оборудование для производства ПФК из апатита: отчет о НИР, кн. I, II / НИУИФ; Лыков М.В., Коршунов Л.И., Кочетков С.П. [и др.]. – Воскресенск, 1984.
22. Лыков, М.В., Коршунов, Л.И., Самородов, Е.Г. Разработка интенсивных аппаратов в производстве минеральных удобрений в системе газ – жидкость // Труды НИУИФ. - М.: 1984. - Вып. 245. - С. 137 – 153.
23. Лыков, М.В., Самородов, Е.Г., Коршунов, Л.И. [и др.]. Состояние производства суперфосфорной кислоты в СССР. – М.: НИИТЭХИМ, 1988.

24. Беспалов, А.В., Терехов, Н.И., Миронов, В.Е. Тенденции развития производства суперфосфорной кислот. // Хим. пром-сть. - 1999. - №5. - С. 81 – 83.
25. Позин, М.Е., Зинюк, Р.Ю. Физико – химические основы неорганической технологии. - Л.: Химия, 1985. - С. 111.
26. Кочетков, С.П. О состоянии и перспективе работ по созданию энергосберегающей технологии концентрирования фосфорных кислот и получения СФК // Сб. мат. всес. семинара: Создание и внедрение процессов производства СФК на базе ЭФК. - М.: 1988. - С. 12 – 13.
27. Кочетков, С.П., Лембриков, В.М., Парфенов, Е.П. [и др.]. Аппаратурно–технологическая схема с интенсивным тепломассообменом для получения СФК // Сб. мат. 6-го Национального симпозиума с международным участием по минеральным удобрениям. – Болгария, Варна: 1988. - С. 20 – 21.
28. Лембриков, В.М., Кочетков, С.П., Гриневич, А.В. [и др.]. Концентрирование ЭФК в двухфазной системе в условиях интенсивного тепломассообмена с использованием аппарата тарельчатого типа // Мат. всес. совещания: Химтехника-86. – Сумы, 1986. - Ч. 2. - С. 27 – 29.
29. Кочетков, С.П. Основные закономерности тепломассообмена при производстве суперфосфорной кислоты в тарельчатых аппаратах // Хим. технология. - 2003. - №1. - С. 5 – 11.
30. Кочетков, С.П., Парфенов, Е.П. Расчет и интенсификация тепломассопередачи в промышленных аппаратах тарельчатого типа для концентрирования фосфорной кислоты // Хим. технология. - 2002. - №2. - С. 35 – 39.
31. Богач, Н.И., Ковалев, О.С., Сороко, В.Е. Тепломассообменные процессы при концентрировании и дефторировании экстракционной фосфорной кислоты в двухфазной системе // деп. в ОНИИТЭХИМ. – Черкассы, 1984. - 12 с.;

32. Кочетков, С.П. Научные основы новых высокоэффективных процессов комплексной переработки фосфорсодержащего сырья: дис. …докт. техн. наук. - Иваново. ИГХТУ, 2004. - 258 с.
33. Becker P. Phosphates and phosphoric acid. - New York and Basel: 1983. - 550 p.
34. Попов, Н.Н. Выпарные аппараты в производстве минеральных удобрений. - Л.: Химия, 1974. - 126 с.
35. Рукин, Я.В. Идентификация параметров технологических процессов с помощью метапрограммы Эмпирик // Труды НИУИФ. - 1985. - Вып. 248.
36. Парфенов, Е.П., Крайнев, Н.И., Жаворонков, Н.М. [и др.]. Очистка газов от фтористых соединений в аппарате с псевдоожиженной насадкой // В сб.: Исследование гидродинамики и массопередачи в аппаратах с КПН. - М.: НИИТЭХИМ, 1979. - 39 с.
37. Очистка газов в производстве фосфора и фосфорных удобрений // под ред. Э.Я. Тарата. - Л.: Химия, 1979. - 208 с.
38. Пенный режим и пенные аппараты // под ред. И.П. Мухленова, Э.Я. Тарата. - Л.: Химия, 1977.
39. Беспалов, А.В., Кулешов, О.Г., Каграмонов, Г.Г. [и др.]. Определение поверхности контакта фаз в аппарате с подвижной насадкой // ЖПХ. - 1974. - Т. 47. - №11. - С. 2575 – 2577.
40. Гельперин, Н.И., Айнштейн, В.Г. Способ интерпретации опытных данных в псевдоожиженных системах // Хим. про-сть. - 1973. - №2. - С. 74.
41. А.с. 147834. СССР МКИ B01j8/44. Газораспределительная решетка для теплообменного аппарата. / Сафонов А.В., Парфенов Е.П., Кочетков С.П. и др. опубл. 23.04.89. БИ №15.
42. Разработать аппаратурно-технологическую схему получения СФК с перегретым паром применительно к пенному режиму: отчет о НИР / НИУИФ; рук. Кочетков С.П. – Воскресенск, 1992.

43. Борисов, В.М., Панов, В.К., Гриневич, А.В. [и др.]. Исследование процесса обесфторивания ЭФК методом отдувки // Хим. пром-сть. - 1982. – 311. - С. 663 – 666.
44. Гальцов, А.В., Желялетдинова, Р.А. Расчет давления паров воды над супер-фосфорной кислотой // Минеральные удобрения и серная кислота. - М.: НИИТЭХИМ, 1982. - Вып. 2. - С. 15 – 174.
45. Копылева, Б.Б., Кержнер, А.М., Сыркин, Л.Н. Использование ПАВ при получении фосфорных кислот / Копылева Б.Б. // Фосфорная пром-сть: обзор. информ. - М.: НИИТЭХИМ, 1989. - 48 с.
46. Кочетков, С.П., Коршунов, Л.И., Лыков, М.В. [и др.]. Некоторые особенности получения СФК, содержащей 63 – 65% P_2O_5 // Хим. пром-сть. - 1983. - №1. - С. 21 – 25.
47. Коршунов, Л.И., Лыков, М.В., Кочетков, С.П. [и др.]. Исследование процесса получения СФК // Хим. пром-сть. - 1987. - №12. - С. 725 – 727.
48. Пат. 2008255 Российская Федерация, МКИ С01В25/234 Способ концентрирования фосфорной кислоты. / Кочетков С.П.; Парфенов Е.П.; Лембриков В.М.; Малахова Н.Н.; Васильев А.И.; Лесовая С.Н. опубл. БИ №4. 1994.
49. Пат. ФРГ №2700009 от 15.11.79.
50. Копылев, Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты. - Л.: Химии, 1981. - 224 с.
51. Овчинников, Л.Н., Круглов, В.А. [и др.]. Исследование процессов диспергирования и упаривания ортофосфорной кислоты в аппарате распылительного типа // Изв. ВУЗов. сер.: Химия и хим. технология. - 1981. - Т. 24. - №1. - С. 125 – 131.
52. Самородов, Е.Г., Лыков, М.В. [и др.]. Концентрирование и обесфторивание ЭФК перегретым паром в аппарате распылительного типа // Труды НИУИФ. - М.: 1982. - Вып. 241. - С. 78 – 80.
53. Пат. Великобритании № 1.362.388. 1974.

54. Харламович, Г.Д., Кузнецова, Т.Л., Терентьев, В.Б. Концентрирование ЭФК, получаемой из фосфатов Каратау // Хим. пром-сть. - 1985. - Т. 28. – 312 - С. 31 – 32.
55. Гуторова, Л.А. Повышение эффективности теплоиспользования в промышленных аппаратах концентрирования ЭФК: автореферат дис. …канд. техн. наук. - М.: МИХМ, 1985.
56. Кочетков, С.П., Ильин, А.П. Экологические аспекты при концентрирование и дефторировании ЭФК в двухфазной системе // Изв. ВУЗов. сер.: Химия и хим. технология. - 2003. - Т. 46. - №2. - С. 22 – 27.
57. Митюшина, М.К., Коршунов, Л.И., Крайнев, Н.И. [и др.]. Очистка газов в производстве суперфосфорной кислоты // Хим. пром-сть. - 1987. - №1. - С. 35 – 37.
58. Амелин, А.Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. - М.: Химия, 1972.
59. Ким, П.П. Научные основы высокоэффективных технологий регенерации нитрозной серной кислоты: автореферат дис. …докт. техн. наук. - Д.ф. НГТУ, Иваново, 2003.
60. Попов, Н.Г., Леушева, М.Г., Серебряная, Р.Н. Расчет количества тумана, образующегося при концентрировании ЭФК // Хим. пром-сть. - 1975. - №3. - С. 214 – 215.
61. Попов, Н.П., Бугрин, В.П., Лыков, М.В. Обобщенное уравнение для расчета количества тумана, образующегося при концентрировании ЭФК // Хим. пром-сть. - 1975. - №1. - С. 31.
62. Гордон, Г.М. Пейсахов, Н.Л. Контроль пылеулавливающих установок. - М.: Металлургия, 1973. - С. 110.
63. Рамм, В.М. Абсорбция газов. - М.: Химия, 1976. - С. 82.
64. Парфенов, Е.П. Разработка и исследование конструкции аппарата с псевдоожиженным слоем для очистки газов в производстве фосфорных минеральных удобрений: автореферат дис. …канд. техн. наук. - М.: МИХМ, 1978.

65. Вольфкович, С.И., Кармышов, В.Ф., Бантов, Д.В. [и др.]. Исследование процесса обесфторивания ЭФК // ЖПХ. - 1977. - Т. 50. - Вып. 1. - С. 3 – 5.
66. Пат. 2105718 Российская Федерация, МПК^{6} C01F7/02 Способ получения гранулированного активного оксида алюминия. / Ильин А.П.; Широков Ю.Г.; Кочетков С.П.; Ершова С.М.; Малахова Н.Н.; Аксенов Н.Н. опубл. БИ 36, 1998.
67. А.с. 1230992. СССР, МКИ C01B25/234 Способ получения концентрированной фосфорной кислоты. / Гриневич А.В., Парфенов Е.В., Кочетков С.П. и др. опубл. 15.05.86. БИ №18.
68. Пат. 1428690 Российская Федерация, МКИ C01B 25/24. Способ получения суперфосфорной кислоты / Кочетков С.П., Лембриков В.М., Парфенов Е.П. и др.. опубл. 07.10.88. БИ №37.
69. Пат. 1502038 Российская Федерация, МПК^{6} B01J 8/44 Установка для концентрирования экстракционной фосфорной кислоты / Сафонов А.В., Гриневич А.В., Кочетков С.П. и др.. №. 1989.. БИ №31.
70. А.с. 1357349. Способ получения концентрированной ортофосфорной кислоты. / Гриневич А.В., Кочетков С.П., Сафонов А.В. и др. опубл. 07.12.87. БИ №45.
71. А.с. 1174373. Способ получения суперфосфорной кислоты. / Кочетков С.П., Лембриков В.М., Парфенов Е.В. и др. опубл. 23.08.85. БИ №31.
72. Галкин, Н.П., Зайцев, В.А., Серегин, М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. - М.: Атомизда, 1975. - 240 с.
73. Плахоткин, В.А., Жуков, Ю.А., Зайчиков, С.Г. [и др.] // В сб.: Вопросы химии и химической технологии. - Харьков: 1988. - №8. - С. 48 – 51.
74. Тананаев, И.В. Изотерма растворимости 298 К системы LiF – HF – H_2O // В кн.: Химия редких металлов. - М.: АН СССР, 1954. - Вып. 1.
75. Ятлов, В.С., Рысс, И.Г. Кинетика поглощения фтористого кремния твердым фтористым натрием // ЖПХ. - 1935. - Т. 5. - № 3 – 4. - С. 332 – 343.

76. Finger C.C., Reed F.H. Fluorine industri // Chem. Jnd. - 1949. - V. 64. - P. 51 – 56.
77. Giltert N., Holmes J.A., Sandberg W.O. Absorbtion of hydrogen fluoride in a limestone – packed tower // Chem. Eng. Progr. - 1953. - V. 49. - №3. - P. 120 – 127.
78. Окись алюминия активная. ГОСТ 9136-56. - М.: Стандарты, 1956.
79. Compagnie Pechiney. Патент Франция № 120*223. 1960.
80. Дубинин, М.М. Физико–химические основы сорбционной техники. - М., Л.: Госхимиздат, 1932.
81. Chilenskas A.A. Fluidized – bed fluoride volatility processing of irradiated fuels // Nucl. Appl. - 1968. - V. 5. - №1. - P. 11 – 19.
82. Шрамбан, Б.И. Павлухина, Л.Д. [и др.]. Сорбция фтористого водорода и четырехфтористого кремния анионитом АВ-17 // ЖФХ. - 1975. - Т. 49. - №3. - С. 713.
83. Шрамбан, Б.И., Крайнев, Н.И., Павлухина, Л.Д. Доочистка фтористых газов в производстве ЭФК // Труды НИУИФ. - 1976. - Вып. 228. - С. 77 – 82.
84. Шрамбан, Б.И., Павлухина, Л.Д. [и др.]. Применение ионитов для санитарной доочистки газов от фтористых соединений в производстве удобрений // Труды НИУИФ. - 1976. - Вып. 228. - С. 83 – 86.
85. Павлухина, Л.Д. Изучение процессов совместного поглощения фтористого водорода и четырехфтористого кремния анионитом АВ-17х8: дис. …канд. техн. наук. - М.: МХТИ им. Менделеева, 1977. - 17 с.
86. Круглицкий, Н.Н. Основы физико–химической механики. ч. 1. - Киев: Вища школа, 1975. - 268 с.
87. Прокофьев, В.Ю., Ильин, А.П., Широков, Ю.Г. [и др.] // ЖПХ. - 1995. - Т. 68. - №4. - С. 613 – 618.
88. Кочетков, С.П., Кириллов, И.П., Широко, Ю.Г. [и др.]. Влияние ПАВ на интенсификацию МХА оксидов цинка и алюминия // Труды ИХТИ. - 1976. - №19. - С. 135 – 140.

89. Кочетков, С.П., Хромов, С.В., Смирнов, Н.Н., Ильин, А.П. Глубокое дефторирование ЭФК при использовании интенсивного тепломассообмена и активированных твёрдых сорбентов // Изв. ВУЗов. сер.: Химия и хим. технология. – 2003. - Т. 46. - № 6. - С. 6 – 12.

Список литературы к главе 5

1. Пат. 213142 Российская Федерация, МПК C01B25/234 Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Алексеев А.И.; Коваль В.И.; Перевалов Ю.Д.; Ракчеева Л.В.; Цибульник А.В. опубл. 20.06.1999.
2. Пат. 2128623 Российская Федерация, МПК C01B25/234, C01B25/46. Способ получения очищенной ортофосфорной кислоты / Гриневич А.В.; Кочетков С.П.; Парфенов Е.П.; Лембриков В.М.; Малахова Н.Н.; Никитин В.Г.; Катунина А.Б.; заявл. 1998.05.27; опубл. 10.04.99. Бюл. №10.
3. Пат. 2131842 Российская Федерация, МПК C01B25/234 Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Алексеев А.И.; Коваль В.И.; Перевалов Ю.Д.; Ракчеева Л.В.; Цибульник А.В. опубл. 20.06.1999. БИ № 17.
4. Кочетков, С.П. Научные основы новых высокоэффективных процессов комплексной переработки фосфорсодержащего сырья: дис. …докт. техн. наук. – Иваново: 2004. - 246 с.
5. Зайцев, В.А., Новиков, А.А., Родин, В.И. Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. – М.: Химия, 1982. – 248 с.
6. Лембриков В.М., Коняхина Л.В., Гриневич А.В. [и др.] Патент РФ № 2075436. 1997
7. Шварц, В.А. Современные проблемы химии и химической промышленности // Хим. пром-сть. – 1974. - № 8. - С. 23 – 29.
8. Панов, В.К. [и др.] // Фосфорная пром-сть. – 1980. - № 6. - С. 1 – 6.

9. Гриневич, А.В., Корнева, З.Н., Мошкова, В.Г. [и др.]. О расчете пульсационных колонн для очистки ЭФК трибутилфосфатом // Хим. технология. – 2003. - №2. - С. 33 – 35.
10. ТУ 2142-001-00209450-95 Кислота ортофосфорная очищенная, 1995.
11. ТУ 2142-002-00209450-96 Кислота ортофосфорная улучшенная, 1996.
12. Позин, М. Е. Технология минеральных удобрений. - Л., Химия, 1983. - 336 с.
13. Копылев, Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты – Л.: Химия, 1981. – 224 с.
14. Постников, Н.Н. Термическая фосфорная кислота. - М.: Химия, 1970. - 303 с.
15. Яхонтова, Е.Л., Петропавловский, И.А. Кислотные методы переработки фосфатного сырья. - М.: Химия, 1988. - 288 с.
16. Ангелов, А.И. [и др.]. Новое фосфорное удобрение. Димонофосфат кальция / А.И. Ангелов, А.И Альмухаметов, П.В. Классен, В.Г Казак - http://www.fertilizers-rus.info (1999).
17. Бушуев, Н.Н. Физико-химические основы влияния примесей фосфатного сырья в технологии фосфорсодержащих минеральных удобрений и чистых веществ: дис. …докт. техн. наук. – М.: 2000. - 338 с.
18. Попов, Н.Н. Выпарные аппараты в производстве минеральных удобрений. - Л.: Химия, 1974. - 126 с.
19. Овчинников, Л.Н., Круглов, В.А. [и др.]. Исследование процессов диспергирования и упаривания ортофосфорной кислоты в аппарате распылительного типа // Изв. ВУЗов. сер.: Химия и хим. технология. – 1981. - Т. 24. - № 1. - С. 125 – 131.
20. Самородов, Е.Г., Лыков, М.В. [и др.]. Концентрирование и обесфторивание ЭФК перегретым паром в аппарате распыливающего типа // Труды НИУИФ. - М.: – 1982. - Вып. 241. - С. 78 – 80.
21. Пат. Великобритании 1.362.388. 1974.

22. Харламович, Г.Д., Кузнецова, Т.Л., Терентьев, В.Б. Концентрирование ЭФК, получаемой из фосфоритов Каратау // Хим. пром-сть. – 1985. - Т. 28. - № 12. - С. 31.
23. Кочетков, С.П. Основные закономерности тепломассообмена при производстве суперфосфорной кислоты в тарельчатых аппаратах // Хим. технология. – 2003. - № 1. - С. 5 – 11.
24. Кочетков, С.П., Хромов, С.В., Смирнов, Н.Н., Ильин, А.П. Глубокое дефторирование ЭФК при использовании интенсивного тепломассообмена и активированных твёрдых сорбентов // Изв. ВУЗов. сер.: Химия и хим. технология. – 2003. - Т. 46. - № 6. - С. 6 – 12.
25. Кочетков, С.П. Физико-химические основы разработки промышленной технологии суперфосфорной кислоты с улучшенными эксплуатационными характеристиками // Изв. ВУЗов. сер.: Химия и хим. технология. – 2004. - Т.47. - Вып.1. - С.30 – 37.
26. Пат. 1502038 Российская Федерация, МПК^{6} B01J 8/44 Установка для концентрирования экстракционной фосфорной кислоты / Сафонов А.В., Гриневич А.В., Кочетков С.П. и др.. опубл. 23.04.89., БИ №25.
27. А.с. № 1473834. Сафонов А.В., Парфёнов Е.П., Кочетков С.П. [и др.]. Газораспределительная решётка для тепломассообменного аппарата, опубл. 23.04 89., БИ № 15.
28. Кочетков, С. П., Лембриков, В. М., Парфёнов, Е. П. [и др.]. Аппаратурно-технологическая схема с интенсивным тепло- и массообменом для получения СФК // Сб. мат. 6-го Национального симпозиума с международным участием по минеральным удобрениям. - Болгария, г. Варна: – 1988. - Д12. - С. 20–21.
29. Пат. 2229435 Российская Федерация, МПК C01B 25/234. Способ получения очищенной фосфорной кислоты / Кочетков С.П.; Смирнов Н.Н.; Хромов С.В.; Лембриков В.М.; Парфенов Е.П.; Малахова Н.Н.; Ильин А.П.; Бушуев Н.Н.; Никитин В.Г. опубл. 27.05.2004. Бюл. №15.
30. Таубман, Б.И. Выпаривание. - М.: Химия, 1982. - 328 с.

31. Разработать технологию и аппаратурное оформление процесса получения экстракционной фосфорной кислоты концентрацией 58 – 64% P_2O_5: отчет о НИР / НИУИФ; рук. Кочетков С.П. – Воскресенск, 1987.
32. Кочетков, С.П., Парфенов, Е.П. Расчет и интенсификация тепломассопередачи в промышленных аппаратах тарельчатого типа для концентрирования фосфорной кислоты // Хим. технология. – 2002. - № 2. - С. 35 – 39.
33. Разработать аппаратурно-технологическую схему получения СФК с перегретым паром применительно к пенному режиму: отчет о НИР / НИУИФ; рук. Кочетков С.П. – Воскресенск, 1992.
34. Кочетков, С.П., Смирнов, Н.Н., Ильин, А.П. [и др.]. Физико–химический аспект влияния примесей и интенсивного тепломассообмена на дегидратацию и дефторирование ЭФК // Хим. технология. - 2005. - №10.
35. Гуторова, Л.А. Повышение эффективности теплоиспользования в промышленных аппаратах концентрирования ЭФК: автореферат дис. …канд. техн. наук. - М.: МИХМ, 1985.
36. Богач, Н.И., Ковалев, О.С., Сороко, В.Е. Тепломассообменные процессы при концентрировании и дефторировании экстракционной фосфорной кислоты в двухфазной системе // деп. в ОНИИТЭХИМ. – Черкассы, 1984.
37. Добрыднев, С.В. Физико-химический аспект технологических процессов образования и разложения ортофосфатов металлов в кислых средах: дис. докт. хим. наук. - М.: РХТУ, 2003. - 407 с.
38. Пат. 2200702 Российская Федерация, МПК C01B 25/234, 25/237. Способ получения очищенной фосфорной кислоты / Смирнов Н.Н.; Кочетков С.П.; Хромов С.В.; Ильин А.П.; Лембриков В.М.; Малахова Н.Н.; Парфенов Е.П.; Пудовкина Т.Н. опубл. 20.03.2003. Бюл. №8.
39. Аширов, А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия, 1983 г. — 295 с.
40. Заявка Франции № 256475. 1975.

41. Пат. СРР № 62726. 1979.
42. А.с. 916388 СССР, МПК С01В 25/225 опубл. 1982. БИ № 12.
43. Лыков, М.В., Коршунов, Л.И., Самородов, Е.Г. Разработка интенсивных аппаратов в производстве минеральных удобрений в системе газ – жидкость // Труды НИУИФ. - М.: 1984. - Вып. 245. - С. 137 – 153.
44. Коршунов, Л.И., Лыков, М.В., Кочетков, С.П. [и др.]. Исследование процесса получения суперфосфорной кислоты // Хим. пром-сть. – 1987. - № 12. - С. 725 – 727.
45. Новые технологии в области производства фосфорных удобрений. Информационная записка фирмы Спи-Батиньоль. - М.: – 1985.
46. Лыков М.В., Самородов Е.Г., Коршунов Л.И. [и др.] Состояние производства суперфосфорной кислоты в СССР. НИИТЭХИМ. М. – 1988
47. Беспалов, А.В., Терехов, Н.И., Миронов, В.Е. Тенденции развития производства суперфосфорной кислоты // Хим. пром-сть. - 1999. - № 5. - С. 81 – 83.
48. Хромов, С.В., Смирнов, Н.Н., Кочетков, С.П., Ильин, А.П., Жохова, Т.Н. Влияние примеси серной кислоты на процессы дефторирования ЭФК при отдувке в присутствии угольного адсорбента // Хим. технология. – 2005. - № 1. - С. 18 – 22.
49. Разработать технологию и аппаратурное оформление процесса получения экстракционной фосфорной кислоты концентрацией 58 – 64% P_2O_5: отчет о НИР / НИУИФ; рук. Кочетков С.П. – Воскресенск, 1987.
50. Разработать энергосберегающую аппаратурно-технологическую линию получения ЖКУ с использованием аппаратов интенсивного тепломассообмена и выдать исходные данные на проектирование: отчет о НИР / НИУИФ, отв. исп. Кочетков С.П. – Воскресенск, 1989.
51. А.с. 1533217 СССР, Способ осветления экстракционной фосфорной кислоты. опубл. 1.09.87. БИ № 32.

52. Провести исследования по очистке растворов ЭФК от взвешенных веществ: отчет о НИР / НИУИФ. – Воскресенск, 1986.
53. Позин, М.Е., Копылев, Б.А., Зинюк, Р.Ю. О выделении в газовую фазу фтористых соединений, образующихся при кислотной переработке апатитового концентрата // ЖПХ. – 1964. - Т. 37. - № 1. - С. 9 – 16.
54. Пат. 2131842 Российская Федерация, МПК C01B25/234 Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Алексеев А.И.; Коваль В.И.; Перевалов Ю.Д.; Ракчеева Л.В.; Цибульник А.В. опубл. 20.06.1999. БИ № 17.
55. Пат. 2170700 Российская Федерация, МПК C01B25/234 Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Бушуев Н.Н.; Черненко Ю.Д.; Классен П.В.; Казак В.Г. опубл. 20.07.2001. Бюл. №28.
56. Злобина, Е.П., Бушуев, Н.Н., Петропавловский, И.А., Кочетков, С.П. [и др.]. Исследование процесса очистки экстракционной фосфорной кислоты от сульфатов карбонатом стронция // Хим. технология. – 2002. - № 12. - С. 24 – 26.
57. Проведение опытно-промышленных испытаний способа обессульфачивания ЭФК солями стронция: отчет о НИР / НИУИФ; рук. темы Кочетков С.П., Бушуев Н.Н. – Воскресенск, 2002.
58. Пат. 2194667 Российская Федерация, МПК C01B 25/234. Способ очистки экстракционной фосфорной кислоты / Бушуев Н.Н.; Ракчеева Л.В.; Коваль В.И.; Классен П.В.; Казак В.Г.; Кочетков С.П.; Лембриков В.М.; Парфенов Е.П.; Кладос Д.К. опубл. 20.12.2002. Бюл. №35.
59. Заявка на Пат. Российская Федерация № 2003/2363 Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Хромов С.В. и др. Способ получения очищенной фосфорной кислоты. / приоритет от 31.07.2003. пол. реш. эксп. от 24.09.2003.
60. Левин, Б.В., Гриневич, А.В., Мошкова, В.Г. [и др.]. Разработка технологии ОФК пищевого качества из хибинской ЭФК // Труды НИУИФ. - М., 2004. - С. 105 – 118.

61. Кочетков, С.П., Тихонов, С.В., Жохова, Т.Н. [и др.]. Теоретические основы и технология процессов глубокой очистки ЭФК, пригодной для получения чистых фосфорных солей // Труды VIII межд. научно-практической конференции «Химия – XXI век: Новые технологии, новые продукты». – Кемерово, 2005. - С. 387 – 389.
62. Шапкин, Н.А., Попов, В.Л. Сырьевая база промышленности СМС и ТБХ. ТПФН: сегодня завтра // Бытовая химия. - 2000. - №2. - С. 5 – 10.
63. Кислота ортофосфорная марок «Т4» и «пищевая» ТУ 2121-184-00209438-04. 2004.
64. Пат. 2200702 Российская Федерация, МПК C01B 25/234, 25/237. Способ получения очищенной фосфорной кислоты / Смирнов Н.Н.; Кочетков С.П.; Хромов С.В.; Ильин А.П.; Лембриков В.М.; Малахова Н.Н.; Парфенов Е.П.; Пудовкина Т.Н. опубл. 20.03.2003. Бюл. №8.
65. Пат. 2229435 Российская Федерация, МПК C01B 25/234. Способ получения очищенной фосфорной кислоты / Кочетков С.П.; Смирнов Н.Н.; Хромов С.В.; Лембриков В.М.; Парфенов Е.П.; Малахова Н.Н.; Ильин А.П.; Бушуев Н.Н.; Никитин В.Г. опубл. 27.05.2004. Бюл. №15.
66. Кочетков, С.П., Хромов, С.В., Смирнов, Н.Н., Ильин, А.П. Глубокое дефторирование ЭФК при использовании интенсивного тепломассобмена и активированных твердых сорбентов // Изв. ВУЗов. сер.: Химия и хим. технология. - 2003. - Т. 46. - №6. - С. 6 – 12.
67. Хромов, С.В. Разработка технологии глубокой очистки экстракционной фосфорной кислоты комбинированным методом: дис. …канд. техн. наук. – Иваново, 2005. - 181 с.
68. Пат. 2198841 Российская Федерация, МПК C01B 25/235. Способ обесцвечивания очищенной фосфорной кислоты / Гриневич А.В.; Машкова В.Г.; Черненко Ю.Д.; Корнева З.Н.; Бродский А.А.; Ракчеева Л.В. опубл. 20.02.2003. Бюл. №4.

69. Лембриков, В.М., Коняхина, Л.В., Волкова, В.В. [и др.]. Контроль чистоты ЭФК методом светопоглощения // Хим. технология. - 2005. – 33. - С. 38 – 43.
70. Амелин, А.Н., Каракин, Ю.В. Дериватографические и структурные исследования активированного угля, модифицированного фосфорной кислотой // Адсорбция и адсорбенты. - Киев.: Наукова думка, 1974. - С. 19 – 20.
71. Алексеенко, Ф.П., Иванова, Л.С., Зданович, И.Л. О механизме сорбции больших органических ионов на углях с различной химической природой поверхности // Адсорбция и адсорбенты. - Киев.: Наукова думка, 1974. - С. 21 – 22.
72. Филатова, Л.Н., Шелякина, М.А., Галочкина, Г.В. [и др.]. Глубокая очистка ОФК от примесей металлов методом ионного обмена // Хим. пром-сть. - 1976. - №6. - С. 438 – 440.
73. Омаркулова, К.О., Зиброва, Н.А., Байгалина, Г.Б. [и др.]. Очистка ТФК от ионов железа, свинца и мышьяка с помощью ионообменных смол // Хим. пром-сть. - 1985. - №9. - С. 550 – 552.
74. Тарковская, И.А., Ставитская, С.С. Свойства и применение окисленных углей // РХЖ. - 1995. - №6. - С. 44 – 51.
75. Мацкевич, Е.С., Стражеско, Д.Н., Гоба, В.Е. Окислительно-восстановительные свойства углей в растворах электролитов // Адсорбция и адсорбенты. - Киев.: Наукова думка, 1974 - С. 36 – 39.
76. Способ получения пищевого ДАФ из очищенной ЭФК. // Патент РФ. Заявка №2004133688 от 18.11.2004. (Кочетков С.П., Левин Б.В., Лембриков В.М., Малахова Н.Н. [и др.]).
77. Способ получения полифосфатов щелочных металлов из очищенной ЭФК. // Патент РФ. Заявка №2005117484 от 08.06.2005. (Кочетков С.П., Лембриков В.М., Малахова Н.Н. [и др.]).

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА 1 Получение очищенных фосфорных и суперфосфорных кислот 7

1.1. Тенденции мирового производства фосфорных удобрений и экстракционной фосфорной кислоты 7

1.2. Современные методы очистки экстракционной фосфорной кислоты 18

1.2.1. Очистка от сульфатов, фтора, кремния и катионов металлов 19

1.2.2. Очистка от тяжёлых металлов и мышьяка 27

1.2.3. Очистка от органических примесей 29

ГЛАВА 2 Физико-химические основы концентрирования и очистки экстракционной фосфорной кислоты 31

2.1. Термодинамические свойства ортофосфорной кислоты ее растворов 31

2.2. Плотность и вязкость растворов фосфорной кислоты 57

2.3. Расчет давления паров над экстракционной фосфорной кислотой 64

2.4.Научные основы получения высококонцентрированных кислот с улучшенными и регулируемыми эксплуатационными характеристиками 78

2.4.1. Влияние примесей на структуру раствора фосфорной кислоты и ее физико-химические свойства 80

2.4.2. Анализ действия HSO_4^- и NH_4^+ при дегидратации и дефторировании экстракционной фосфорной кислоты 85

2.5. Разработка новых марок очищенных и суперфосфорных кислот 90

2.6. Примеры расчета парожидкостного равновесия 96

ГЛАВА 3 Адсорбционная очистка экстракционной фосфорной кислоты при дегидратации и дефторировании 117

3.1. Методы активации процессов дегидратации и дефторирования при интенсивном тепломассообмене 117

3.2. Влияние условий дефторирования на состав фосфорной кислоты 127

3.3.Кинетические закономерности процесса дефторирования экстракционной фосфорной кислоты в режиме интенсивного тепломассообмена 131

3.4.Влияние примесей серной кислоты, кремния, железа и алюминия на процесс дефторирования экстракционной фосфорной кислоты 142

3.5. Выбор и модификация адсорбента для удаления примесей из раствора экстракционной фосфорной кислоты 152
3.6. Исследование процесса дефторирования в присутствии серной кислоты с адсорбцией на угольном сорбенте 166
3.7. Исследование процесса регенерации отработанного угольного сорбента 170
ГЛАВА 4 Разработка ресурсо- и энергосберегающей технологии получения высококонцентрированных фосфорных кислот 174
4.1. Энергетические концепции получения концентрированных фосфорных кислот при интенсивном тепломассообмене 177
4.2. Разработка аппарата тарельчатого типа с газожидкостным слоем Расчет и интенсификация тепло- и массопередачи 185
4.3. Сравнение действия различных теплоносителей в аппаратах интенсивного тепломассообмена 193
4.4. Аппаратурно-технологическая схема концентрирования и дефторирования экстракционной фосфорной кислоты 195
4.5. Анализ технико-экономических показателей промышленных схем получения концентрированной фосфорной и суперфосфорной кислот 205
4.6. Адсорбционная очистка фторсодержащих газов в производстве очищенной экстракционной фосфорной кислоты 209
ГЛАВА 5 Технологические основы получения очищенной экстракционной фосфорной кислоты 217
5.1. Обоснование очистки экстракционной фосфорной кислоты от фтора методом интенсивного тепломассообмена и выбор аппарата 221
5.2. Компоновка узла доочистки экстракционной фосфорной кислоты от фтора и других примесей адсорбционным методом 225
5.3. Технологическая схема комбинированного метода очистки 227
5.3.1. Компоновка комбинированной технологической схемы 230
5.3.2. Экологические, энергетические аспекты комбинированной технологической схемы 234
5.4. Очистка экстракционной фосфорной кислоты от сульфатов 238
5.5. Новые марки очищенных фосфорных кислот и способы их получения 243
5.5.1. Получение фосфорных кислот для пищевых и технических целей 243
5.5.2. Получение солей на основе очищенной фосфорной кислоты 246
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 248
ЛИТЕРАТУРА 250

Кочетков Сергей Павлович,
Смирнов Николай Николаевич,
Ильин АлександрПавлович.
Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать 5.06.2007 Формат 60×84 $^{1}/_{16}$
Бумага писчая. Усл. печ. л. Уч.- изд. Л

Тираж экз Заказ

ГОУВПО Ивановский государственный химико-технологический университет
Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов ГОУВПО ИГХТУ
153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7