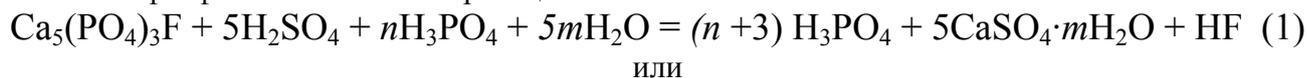


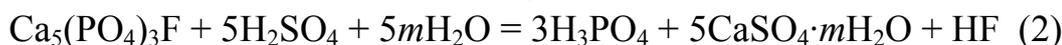
## Лабораторно-расчетная работа ПРОИЗВОДСТВО ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Фосфорную кислоту получают разложением фосфатов кислотой или термическим способом. Она представляет собой полупродукт при производстве удобрений – фосфатов аммония, двойного суперфосфата, преципитата и других, а также солей, потребляемых многими отраслями промышленности: пищевой, сахарной, керамической, стекольной, текстильной и др. Эти продукты получают преимущественно путем нейтрализации фосфорной кислоты раствором щелочи или при разложении ею исходных природных фосфатов.

Процесс получения экстракционной фосфорной кислоты заключается в разложении природных фосфатов серной кислотой, сопровождающееся кристаллизацией сульфата кальция, и отделении последнего на вакуум-фильтрах. Этот метод носит название сернокислотного. Процесс разложения фосфатов описывается реакцией:



или



При этом разлагаются и другие минералы, входящие в состав сырья. Кроме того, протекают и побочные реакции, которые приводят, в частности, к образованию четырехфтористого кремния и кремнефтористоводородной кислоты.

В зависимости от температуры и концентрации кислоты сульфат кальция выделяется в виде дигидрата ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), полугидрата ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) или ангидрита ( $\text{CaSO}_4$ ). Наиболее распространен процесс, приводящий при  $75 - 80^\circ\text{C}$  к выделению дигидрата и кислоты с концентрацией  $25 - 32\% \text{P}_2\text{O}_5$ .

На практике для разложения фосфата применяют серную кислоту, разбавленную раствором фосфорной кислоты («раствор разбавления»). Образующийся осадок сульфата кальция (гипс) должен быть получен в виде однородных крупнокристаллических частиц, которые можно было бы легко отфильтровать от фосфорной кислоты и хорошо промыть небольшим количеством воды.

Продолжительность и технологический режим процесса экстракции определяются в основном условиями кристаллизации гипса, так как скорость самого разложения фосфатов достаточно велика. Время, необходимое для разложения фосфата, зависит от сорта сырья и колеблется в пределах  $4 - 8$  ч.

Оптимальная температура образования крупных кристаллов гипса  $75 - 80^\circ\text{C}$ . При этих условиях уменьшается степень пересыщения раствора гипсом и улучшаются условия кристаллизации. Процесс можно осуществить и по так называемым полугидратному и ангидритному режимам. В этих случаях для образования кристаллов полугидрата или ангидрита поддерживают более высокую температуру – до  $105^\circ\text{C}$ .

Формы и размеры кристаллов гипса зависят также от концентрации в растворе ионов кальция и серной кислоты. Для получения крупнокристаллического однородного осадка необходимо поддерживать в растворе концентрации, в %:  $\text{SO}_3 - 1-2$ ,  $\text{CaO} - 0,35-0,75$ . Поэтому концентрацию серной кислоты на первой стадии разложения (в первом экстракторе) поддерживают на уровне  $20$  г/л, а на последующих стадиях, когда происходит доразложение фосфата, от  $10$  г/л и меньше.

Оптимальные условия кристаллизации и отмывки гипса, а также необходимость разбавления серной кислоты раствором фосфорной кислоты определяют применение серной кислоты концентрации  $75\% \text{H}_2\text{SO}_4$ . Применение более концентрированной ( $93\%$ ) кислоты позволяет несколько уменьшить потери фосфорной кислоты с фосфогипсом, но не отражается на концентрации получаемой кислоты.

Так как по представленному суммарному уравнению (2) не представляется возможным рассчитать материальный баланс в полном объеме, то составляется ряд балансовых уравнений, по которым и производится расчет:



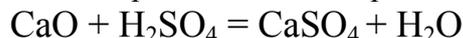
**Задание:** Для получения  $\Phi$  %-ной фосфорной кислоты используют фосфорит, содержащий  $A$  % –  $P_2O_5$ ,  $B$  % –  $CaO$  и  $C$  % –  $F$ . На разложение фосфорита поступает  $Ck$  %-ная серная кислота при  $I$  % избытке от стехиометрического количества. Степень извлечения  $P_2O_5$  из фосфорита составляет  $Cm$  %.

Определите расход серной кислоты, количество образовавшихся фосфорной кислоты, фосфогипса ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) и фтористого водорода, а также необходимое количество воды, подаваемой с раствором для разбавления, при разложения 1000 кг фосфорита.

**Алгоритм решения:**

1) Найдем массу  $CaO$  в фосфорите.

2) Найдем количество необходимой серной кислоты по реакции:



3) Найдем количество серной кислоты при  $I$  % от стехиометрии.

4) Найдем количество  $Ck$  %  $H_2SO_4$ .

5) Так как концентрация  $H_2SO_4$  составляет  $Ck$  %, определим количество воды в этом растворе.

6) Найдем массу  $P_2O_5$  в фосфорите.

7) Количество образующейся фосфорной кислоты согласно уравнению:

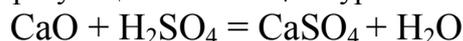


8) Найдем количество фосфорной кислоты при  $Cm$  % извлечении от стехиометрии.

9) Определим количество  $\Phi$  %-ной фосфорной кислоты.

10) Найдем количество воды в этом объеме раствора  $\Phi$  %-ной  $H_3PO_4$ :

11) Рассчитаем количество образующегося  $CaSO_4$  по уравнению:



12) Так как по условию задачи процесс дигидратный, определим количество образующегося фосфогипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ :

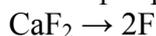


13) Найдем количество воды в кристаллогидрате  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

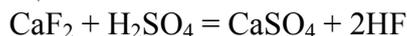
14) Зная приход воды с раствором  $H_2SO_4$  и потребность в воде для образования кристаллогидрата  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  и получения  $\Phi$  %-ного раствора  $H_3PO_4$  найдем массу добавляемой воды:

15) Найдем содержание  $F$  в фосфорите:

16) Найдем количество  $CaF_2$ , содержащего  $F$  в фосфорите:



17) Найдем количество образующегося  $HF$ :



Вариант	Концентрация H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , <i>Ф</i> , %	Характеристики фосфорита			Конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <i>Ск</i> %	Избыток H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <i>И</i> %	Степень извлеч. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <i>Ст</i> %
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <i>А</i> , %	CaO <i>В</i> , %	F <i>С</i> , %			
1	25	27,5	43,5	2,5	92,5	10	97
2	24	25	43	3	88	11	98
3	23	25,5	44	2	89	9	99
4	22	25,6	44,5	2,4	90	8	95,5
5	21	26	45	2,7	91	7	96
6	20	27	46	2,3	92	6	94
7	21,5	28	43,5	3	93	5	95
8	22,5	29	43	2	94	12	98,5
9	23,5	30	44	2,4	95	13	99
10	24,5	31	44,5	2,7	96	9	96
11	25,5	32	45	2,3	97	9,5	97
12	26	31,5	43,5	2,5	98	12	98
13	27	29,5	43	3	99	13	99
14	28	28,5	44	2	89	6	94
15	29	26,5	44,5	2,4	88	7	95
16	26,5	25,5	45	2,7	87	8	96
17	27,5	27,5	46	2,3	86	9	97
18	28,5	27	43,5	3	85	4	93
19	29,5	25	43	2	84	5	94
20	23	26	44	2,4	95	6	95
21	22	27	44,5	2,7	94	7	96
22	21	28	45	2,3	93	8	97
23	20	29	42	2,4	92	9	98
24	21	25,5	43	2,6	91	4	95
25	23	26	44	2,7	90	5	96,5

Примечание: молярные массы элементов: О – 16, Н – 1, S – 32, Са – 40, Р – 31, F – 19