Армянский химический журнал, т. 40, № 5, стр. 289—292 (1987 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.842.532(0883)

ЛОКАЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОТКЛОНЕНИЯ КАК ФАКТОР ОБРАЗОВАНИЯ АНГИДРИТА В ПОЛУГИДРАТНОМ ПРОЦЕССЕ

А. К. КОСТАНЯН, Р. Ю. ЗИНЮК и Б. Д. ГУЛЛЕР

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван
Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 21 II 1986

Образование ангидрита в полугидратном процессе получения экстракционной фосфорной кислоты объяснено возникновением локальных температурных и концентрационных градиентов, которые должны иметь место в точках введения серной кислоты в реакционную массу. При различных соотношениях масс, смешиваемых оборотной фосфорной и вводимой серной кислот, рассчитаны возможные локальные температурные отклонения. Показано, что при соотношениях масс кислот 0,4—0,6 эти отклонения могут на 85—88° превышать среднюю температуру в экстракционной системе, что может вызвать образование кристаллов ангидрита.

Рекомендовано соотношение масс фосфорной и вводимой серной кислот при смешивании поддерживать равным не менее 10.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 4.

Производство экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) концентрации 37—40% P_2O_5 и выше возможно при использовании концентрированной серной кислоты (92—96% H_2SO_4) в условиях, исключающих кристаллизацию сульфата кальция в виде мелких кристаллов ангидрита [1], для чего экстракцию обычно ведут при 90—100° и незначительном содержании свободной серной кислоты в жидкой фазе пульпы [2]. Многолетняя практика работы установок по получению ЭФК в полугидратном режиме говорит о различной устойчивости процесса к колебаниям температурного и сульфатного режимов. Указывают [1], что в экстракторах существует определенный градиент концентраций в жидкой фазе пульпы по сечению аппарата, обусловленный особенностью расположения зон подачи реагентов и оборотной пульпы. В то же время существенных температурных отклонений в зоне введения в реакционную массу серной кислоты не удается зафиксировать.

Нами аналитически рассчитаны возможные градиенты температур и концентраций, которые могут возникать в экстракторах в точках смешения серной кислоты с пульпой. Тепловой эффект в зоне смешения зависит главным образом от соотношения количеств вводимой серной и циркулирующей (за счет перемешивания массы) фосфорной кислот. Соответственно расчет возможных температурных градиентов вели, задаваясь различным соотношением смешиваемых кислот. Ввиду того, что необходимые для проведения в широком диапазоне соотношений кислот расчетов экспериментальные данные по теплотам смешения серной и фосфорной кислот в литературе явно недостаточны, тепловой эффект

смешения рассчитывали как теплоту разбавления вводимой серной кислоты во всей воде раствора [3]. Величины удельных теплоемкостей для образующихся смесей рассчитывали по аддитивности. Расчет возникающего температурного градиента (Δt) проводили по формуле

$$\Delta t = \frac{Q_{\text{смеси}} \cdot M_{H_2SO_4}}{C_{\text{смеси}} \cdot m_{\text{р-ра}}}$$

где $Q_{\text{смеси}}$ — тепловой эффект разбавления серной кислоты до заданной остаточной концентрации по H_2SO_4, *кДж*; $M_{H_2SO_4}$ — количество серной кислоты, *моли*; $C_{\text{смеси}}$ — удельная теплоемкость образующейся смеси кислот, *кДж/кг·град*; $m_{\text{р-ра}}$ — масса смеси, *кг*.

Исходную температуру кислот до смешения принимали равной: для серной кислоты—40°, а для циркулирующей фосфорной—95°. Расчеты вели, принимая концентрацию вводимой серной кислоты равной 92,5%, а оборотной фосфорной—38% P_2O_5.

Таблица

Расчетные значения локальных температур в зоне смешения серной кислоты с реакционной массой

Количество циркулирующей H_3PO_4 на 1 масс. часть H_2SO_4	Состав смеси				Характеристики смеси		Уровень колебаний температуры, °С		
	H_3PO_4, масс. %	H_2SO_4, масс. %	сумма кислот, масс. %	молярное отношение $\frac{H_3PO_4}{H_2SO_4}$	ориентировочная температура кипения, °С [3]	удельная теплоемкость, *кДж/кг·град*	температура смеси без учета тепла разбавления	отклонение от среднего значения	возможная температура в локальной зоне
0	0	92,5	92,5	0	270	1,571	40	—	40
0,2	8,7	77,1	85,8	0,11	250	1,764	54	56	151
0,4	15,0	66,1	81,1	0,23	210	1,902	62	88	183
0,6	19,6	57,8	78,4	0,34	180	2,003	68	85	180
0,8	23,3	51,4	74,7	0,45	170	2,082	72	75	170
1	26,2	46,2	73,7	0,57	165	2,149	75	70	165
2	34,9	30,8	65,7	1,13	130	2,338	78	35	130
5	43,7	15,4	59,1	2,8	117	2,535	89	22	117
10	47,6	8,4	56,0	5,66	114	2,619	92	17	112
100	51,3	0,9	52,8	56,6	112	2,715	95	2	97
1000	52,4	0,1	52,5	566,4	111	2,719	95	0	95

Как видно из данных таблицы, температурный градиент Δt вначале растет, с увеличением отношения количества циркулирующей фосфорной кислоты к серной кислоте до отношения 0,4—0,6 проходит через максимум (рис.) и далее падает. Таким образом, при определенном соотношении вводимой серной и оборотной кислот создается ситуация, когда температура в смеси в некоторых (локальных) зонах может резко отличаться от средней температуры, поддерживаемой в экстракционной системе. Так, температура смесей при соотношениях 0,4—0,6 может достигать 185—186° (эти величины, конечно, не реализуются,

т. к. ориентировочные температуры кипения таких растворов, взятые из литературы [3], лежат в интервале 170—180°). Если принять в качестве средней температуру в системе, равную 95°, то отклонения от указанного уровня могут достигать 85—88°.

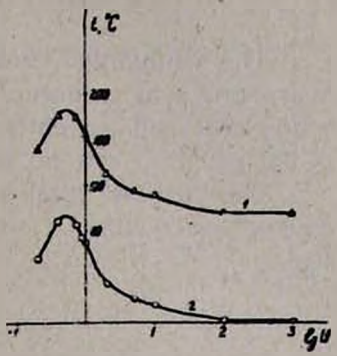


Рис. Изменение локальных температур в зоне введения серной кислоты (92,5%) при разном соотношении кислот (U): 1 — возможная температура пульпы в локальной зоне, 2 — возможный абсолютный прирост температуры в локальной зоне.

Поскольку повышение температуры в локальной зоне сопровождается увеличением концентрации серной кислоты в зоне, это может, по нашему мнению, привести к дегидратации выделяющегося полугидрата с образованием затравочных кристаллов ангидрита, а затем и к массовой спонтанной кристаллизации ангидрита в системе [4]. Практический вывод, полезный для нормального ведения процесса, должен заключаться в организации смешения кислот таким образом, чтобы не допустить местных (локальных) повышений температур и концентраций H_2SO_4 путем подбора соответствующего способа введения серной кислоты и ее смешения с суспензией полугидрата в фосфорной кислоте. По нашему мнению, соотношение масс фосфорной (38% P_2O_5) и серной (92, 5% H_2SO_4) кислот при их смешении должно быть не менее 10. С другой стороны, исключение местных повышений температур и концентраций H_2SO_4 может привести к понижению выхода фтористых соединений, что для некоторых схем является нежелательным. Поэтому в конкретных условиях выбор способа смешения кислот должен рассматриваться как с точки зрения образования ангидрита, так и с точки зрения выделения фтора в газовую фазу.

ՏՂԱԿԱՆ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՇԵՂՈՒՄՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ԱՆՀԻԴՐԻՏԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ԳՈՐԾՈՆ ԿԻՍԱՀԻԴՐԱՏԱՅԻՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

Ա. Կ. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Ռ. ՅՈՒ. ՋԻՆՅՈՒԿ և Ռ. Դ. ԳՈՒԼԼԵՐ

Անհիդրիտի առաջացումը կորզվող ֆոսֆորական թթվի ստացման կիսահիդրատային պրոցեսում բացատրված է տեղական կոնցենտրացիոն և ջերմաստիճանային գրադիենտների առաջացմամբ, որոնք պետք է առկա լինեն ծծմբական թթվի և ռեակցիոն զանգվածի խառնման կետերում։

Հաշվված են հնարավոր ջերմաստիճանային շեղումները հետադարձ ֆոսֆորական և տրվող ծծմբական թթուների տարբեր զանգվածային հարաբերությունների դեպքում։

THE ROLE OF LOCAL TEMPERATURE DEVIATIONS AS AN ANHYDRITE FORMATION FACTOR IN THE SEMIHYDRATE PROCESS

A. K. KOSTANIAN, R. Yu. ZINIUK and B. D. GULLER

The anhydrite formation in semihydrate process of extractive phosphoric acid production has been interpreted by appearance of local temperature and concentration gradients, which are supposed to be present in the points of sulfuric acid introduction to the reaction zone.

The possible local temperature deviations has been estimated for different mass ration of reversing phosphoric and introducing sulfuric acids.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Копылев Б. А.* — Технология экстракционной фосфорной кислоты. Л., Химия, 1981, 221 с.
2. *Гриневич А. В., Вильнянский Я. Е., Гафаров М. Н.* — Хим. пром., 1972, № 3, с. 194.
3. *Позин М. Е., Копылев Б. А.* — Новые исследования по технологии минеральных удобрений. Л., Химия, 1970, 280 с.
4. *Костанян А. К., Зинюк Р. Ю., Гуллер Б. Д., Позин М. Е.* — Арм. хим. ж., 1978, т. 31, № 5, с. 320.

Армянский химический журнал, т. 40, № 5, стр. 292—296 (1987 г.)

УДК 666.266.6

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ВАРКИ НА ГЛУШЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ МАЛОЩЕЛОЧНЫХ СТЕКОЛ ВЫСОКОКАЛЬЦИЙ-МАГНЕЗИАЛЬНОГО СОСТАВА

Р. С. ОГАНЯН и Р. А. АВЕТЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 19 XII 1986

Исследованы процессы синтеза высококальций-магнезиальных стекол в системе SiO_2—CaO—MgO—Al_2O_3—R_2O. Изучена динамика катализированнной кристаллизации, приводящая к образованию материала с мелкозернистой и сферолитовой структурой при введении небольших количеств фторсодержащих комбинированных добавок. Рис. 1, библ. ссылок 2.

При синтезе стеклокристаллических материалов в качестве критериев, предопределяющих образование мелкозернистой или сферолитовой кристаллической структуры, выдвигается химический состав, условия варки, температура и продолжительность термической обработки, вид и количество каталитической добавки [1]. Непременным условием для получения стеклокристаллического материала является наличие расплава такого состава, который в процессе охлаждения застывает в стекло и кристаллизуется при повторной термической обработке.