

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
УКРАЇНИ «КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»
Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної
технології

КУРСОВА РОБОТА
з дисципліни
«КОНСТРУКЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ В ТЕХНОЛОГІЇ НЕОРГАНІЧНИХ
РЕЧОВИН»

Студента 2 курсу
групи ХН-41
Роберта Ібіама
Керівник: Іваненко І.М.

Київ

Хіміко-технологічний факультет НТУУ „КПІ”
Кафедра технології неорганічних речовин та загальної хімічної
технології

ЗАВДАННЯ
на курсову роботу з дисципліни
«Конструкційні матеріали в технології неорганічних речовин»

Студента гр. ХН-41 Роберта Ібіама

1. Тема роботи :Екстракційне виготовлення фосфорної кислоти
2. Вихідні дані
3. Зміст роботи (перелік питань, які підлягають розробці)
Фізико-хімічні основи обраного технологічного процесу, технологічна схема та її опис, основне технологічне обладнання та умови його роботи.
4. Перелік графічного матеріалу: технологічна схема виробництва, основний апарат. Термін подання роботи до захисту 10 грудня 2015 р.

Дата видачі завдання 15 жовтня 2015 р.

Керівник

Іваненко І.М.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН-ГРАФІК
виконання курсової роботи

Тиждень семестру	Назва етапу роботи	Навчальний час на СРС
2	Отримання теми та завдання	5
3-5	Підбор та вивчення літератури	5
6-7	Виконання розділу 1	5
8-9	Виконання розділу 2	5
10-11	Виконання розділу 3	5
12-13	Виконання розділу 4	5
14-15	Виконання креслень	5
16	Подання курсової роботи на перевірку	6
17	Захист курсової роботи	6

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка 20 стор., 2 рис., 4 посилання.

Розглянуто фізико-хімічні основи виробництва екстракційної фосфорної кислоти, представлено технологічну схему процесу. Наведене креслення технологічної схеми.

Обґрунтовано вибір конструкційних матеріалів, технологічного обладнання і устаткування.

ЕКСТРАКЦІЙНЕ ВИГОТОВЛЕННЯ ФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка 20 стр., 2 рис., 4 ссылки. Рассмотрены физико-химические основы производства экстракционной фосфорной кислоты, представлены технологический процесс. Приведены чертежи технологической схемы. Обоснован выбор конструкционных материалов, технологического оборудования и оборудования.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗГОТОВЛЕНИЕ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ.

ЗМІСТ

Вступ	7
1 Характеристика продукції, сировини	8
2 Фізико-хімічні основи вибраного методу виробництва і нормитехнологічних режимів	10
3 Опис технологічної схеми виробництва та основного апарату	14
4 Обґрунтування вибору конструкційних матеріалів	17
Висновки	19
Перелік посилань	20
Додатки	21

Вступ

Фосфорна кислота є основною сировиною для виробництва фосфорних добрив, кормових добавок, інсектицидів та інших фосфоромісних продуктів. Загальна світове споживання фосфатної сировини в даний час складає більше 150 млн. т. на рік. Близько 85 відсотків фосфатної сировини використовується для виробництва мінеральних добрив. Технологія фосфоромісних добрив заснована на розкладанні природних фосфатів кислотами. Найбільш раціональний спосіб отримання фосфорних добрив – обробка фосфатів фосфорною кислотою, оскільки в цьому випадку виходять концентровані добрива. Отже, фосфорна кислота є основним продуктом вихідної сировини у виробництві фосфорних добрив. Відомі два основних способи промислового виробництва фосфорної кислоти: екстракційний і термічний. У роботі розглянуто екстракційний спосіб виробництва фосфорної кислоти.

1 Характеристика продукції, сировини

1.1 Характеристика продукту

Ортофосфорна кислота H_3PO_4 молярна маса 97,995, гігроскопічна речовина, температура плавлення 42, 50 оС, густина 1,88 г/см³, в розплавленому стані схильна до переохолодження, при 15 оС утворює густу маслянисту рідину, при -121 оС – склоподібну масу. Фосфорна кислота змішується з водою в будь яких співвідношеннях. Кипіння розчинів H_3PO_4 супроводжується руйнуванням і утворенням азеотропної суміші, що містить 91,1-92,1 H_3PO_4 - сильна кислота, $K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}$. Значення K_1 і K_2 залежать від температури. Дисоціація по першій стадії екзотермічна, по другій і третій - ендотермічна. Фосфорна кислота при нормальних умовах малоактивна і реагує лише з карбонатами, гідроксидами і деякими металами. При цьому утворюються одно-, дво- і тризаміщені фосфати. При нагріванні вище 80 оС реагує навіть з неактивними оксидами, кремнеземом і силікатами. При підвищених температурах фосфорна кислота - слабкий окисник для металів. При дії на металеву поверхню розчином фосфорної кислоти з добавками Zn або Mn утворюється захисна плівка (фосфатування). Фосфорна кислота при нагріванні втрачає воду з утворенням послідовно піро-і метафосфорні кислот. Фосфорна кислота - важливий напівпродукт для виробництва добрив, технічних реактивів (наприклад, фосфатів амонію, натрію, кальцію і т.д.) H_3PO_4 застосовують у синтезі ряду органічних продуктів, у виробництві активованого вугілля, для створення на металах захисних покриттів. Очищена, або так звана харчова H_3PO_4 , застосовується у виробництві безалкогольних напоїв, фармацевтичних препаратів, для приготування кормових концентратів і т.д.

1.2 Характеристика сировини

Сировиною для отримання фосфорної кислоти є ортофосфати - солі ортофосфорної кислоти. Що містять ортофосфат-іон PO_4^{3-} , який має структуру тетраедра, відстань P-O становить 1,54-1,60Å. Відомі однозаміщені (наприклад, KH_2PO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ та ін.), двозаміщений (наприклад, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$ та ін.) і тризаміщені (наприклад, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, NH_4MgPO_4 та ін.) ортофосфати. При прожарюванні кислих ортофосфатів залежно від умов нагрівання утворюються кільцеві мета- або ланцюгові поліфосфати. Однозаміщені ортофосфати розчиняються у воді, з двозаміщених і тризаміщених розчиняються лише солі лужних металів і амонію. У водних розчинах ортофосфати лужних металів гідролізують. Більшість ортофосфатів, крім ортофосфатів Bi, Sn, Ti, Zr, Hf, Th, розчинні у сильних кислотах. Розчинні у воді ортофосфати отримують додаванням необхідних кількостей H_3PO_4 до розчинів карбонатів, нерозчинні ортофосфати отримують за допомогою реакції обміну. Ортофосфати Ca^{2+} , NH_4^+ використовуються у виробництві фосфорних добрив, емалей, у фармацевтичній промисловості, у виробництві вогнестійких матеріалів.

1.3 Характеристика допоміжних матеріалів

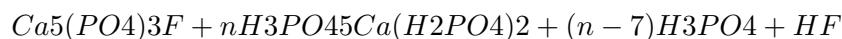
Основний допоміжний матеріал для виробництва – сульфатна кислота. Сульфатна кислота - сполука сірки з формулою H_2SO_4 . Безбарвна масляниста, дуже в'язка і гігроскопічна рідина. Сірчана кислота — одна з найсильніших неорганічних кислот і є дуже їдкою та небезпечною. Ця кислота утворює два ряди солей: сульфати і гідрогенсульфати, в яких у порівнянні з сульфатною кислотою замінюються один або два атоми гідрогену на катіони металів. Сірчана кислота є однією з найважливіших технічних речовин у світі і лідирує за кількістю виробництва. Вона використовується в основному у формі водних розчинів для виробництва добрив, а також інших неорганічних кислот. Майже вся 99 відсотків сірчана кислота втрачає SO_3 при кипінні з утворенням 98,3 відсотків кислоти. 98 відсотків кислота є стабільнішою при зберіганні, і зазвичай також називається концентрованою. Інші концентрації використовуються для різних цілей. Дані про різні концентрації: Хімічно чиста сульфатна кислота являє собою важку безбарвну маслянисту рідину. Продають, зазвичай, 96,5 відсотківий водний розчин густиною 1,84 г/см³ або так званий «олеум», тобто розчин SO_3 в H_2SO_4 . У воді H_2SO_4 розчиняється дуже добре (змішується з водою в необмежених кількостях). При цьому

виділяється тепло, і розчин дуже сильно нагрівається (навіть до кипіння води).

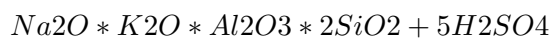
2 Фізико-хімічні основи вибраного методу виробництва і норми технологічних режимів

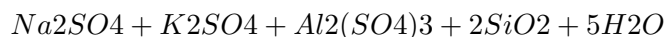
2.1 Екстракційний метод

Виробництво фосфорної кислоти методом сірчано-кислотної екстракції зводиться до розкладу природних фосфатів сірчаною кислотою з наступною фільтрацією отриманої пульпи для відділення фосфорної кислоти від випавшого в осад сульфата кальція. Частину отриманого основного фільтрату і весь фільтрат отриманий при промивці осада на фільтрі повертають в процес екстракції, для забезпечення достатньої рухомості пульпи при її перемішуванні і транспортуванні. Масове відношення між рідкою і твердою фазами підтримують в межах 1,7:1-2,5:1. Розклад природного фосфату здійснюється таким чином, сумішню водних розчинів сірчаної і фосфорної кислот по сумарному рівнянню: $Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + nH_3PO_4 \rightarrow (n+3)H_3PO_4 + 5CaSO_4 \cdot mH_2O + HF$ В залежності від температури і концентрації фосфорної кислоти в системі $CaSO_4-H_3PO_4-H_2O$ сульфат кальція осаджується в вигляді дигідрата ($m=2$) – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гіпс), полугідрата ($m=0,5$) – $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ або ангідрита ($m=0$) – $CaSO_4$. За деякими технологічними способами розклад природного фосфата проводять в дві стадії: в першій його розкладають оборотною фосфорною кислотою з утворенням моно кальцій фосфата, в другій, моно кальцій фосфат розкладають сірчаною кислотою в присутності фосфорної з утворенням продукційної кількості фосфорної кислоти і кристалогідратів сульфата кальція:

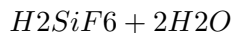
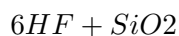


Одночасно з фосфатом кальція сірчаною кислотою розкладаються домішки. Нефелін, глауконіт, каолін розкладаються з утворенням сульфатів і діоксида кремнія, наприклад (для нефеліна)

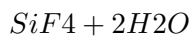
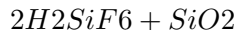




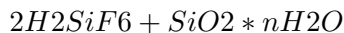
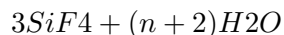
виділившийся діоксин кремнія реагує з виділяючимся по основній реакції фтороводнем з утворенням кремнефтористоводневої кислоти:



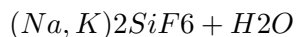
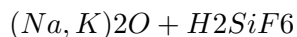
яка частково виділяється в газовій фазі в вигляді еквімолекулярної суміші $2HF + SiF_4$; ступінь виділення фтора в газовій фазі збільшується з підвищенням температури; тетрафторид утворюється також при взаємодії H_2SiF_6 з SiO_2 (при надлишку SiO_2)



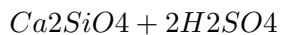
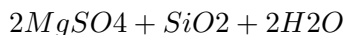
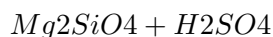
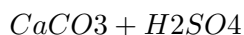
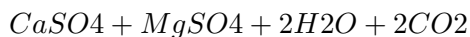
Сполуки фтора виділяються в газову фазу, абсорбуються водою з утворенням розчину кремнефтористоводневої кислоти:

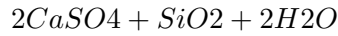


Частково, залишена в розчині кремнефтористоводнева кислота взаємодіє з лужними оксидами нефеліна, глауконіта та інших розчинних мінералів, утворюючи малорозчинні кремнефториди натрія і калія:

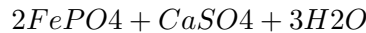
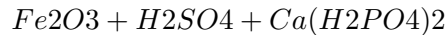
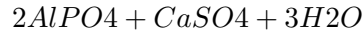
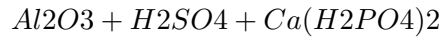


Карбонати і сілікати кальція і магнія розкладаються з утворенням відповідних сульфатів:





Сполуки оксидів заліза та алюмінію розчиняються в реакційній суміші з утворенням відповідних фосфатів:



; при цьому утворюються перенасичені розчини, які повільно виділяються гідрати фосфатів заліза і алюмінію – $FePO_4 \cdot 2H_2O$, $FeH_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$, $Al_2(HPO_4)_3 \cdot nH_2O$. Домішки, які містяться в природних фосфатах, ускладнюють його показники; знижують якість отриманих продуктів; збільшують витрати сірчаної кислоти; виділяючийся CO_2 (при розкладі карбонатів) утворює в екстракторах стійку піну; розчинні фосфати магнію, заліза та алюмінію знижують активність фосфорної кислоти.

2.2 Швидкість розкладу фосфатів

Найвища ступінь розкладу природних фосфатів (95-99 Відсотків) досягається вже в перші 1-1,5г. при інтенсивному перемішуванні достатньо рухомої реакційної суміші. При правильному розподілі вихідної сульфатної кислоти реакційній пульпі не утворюються непроникні плівки сульфата кальція, осідаючого на зернах фосфата. Швидкість розчинення природних фосфатів в кислотах залежить від концентрації водневих іонів. Зі збільшенням концентрації фосфорної кислоти до 30 – 35 відсотків P_2O_5 ступінь її дисоціації зменшується, але кількість водневих іонів збільшується. При подальшому збільшенні концентрації H_3PO_4 швидкість розчинення апатита зменшується, як за рахунок зменшення ступеня дисоціації, так і в результаті підвищення в'язкості кислоти, що уповільнює дифузію іонів, між поверхністб зерен фосфата і рідкою фазою екстракційної пульпи.

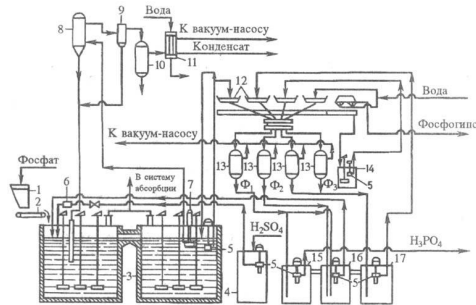
2.3 Кристалізація сульфата кальція

Хоч при оптимальних умовах швидкість розкладу фосфатної сировини достатньо велика, тривалість процесу екстракції, в залежності від виду

сировини і режима його переробки знаходиться в межах 4 – 8 годин. В системі $\text{CaSO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ сульфат кальція може існувати в трьох формах: безводний (ангідрит - CaSO_4) і в вигляді кристалогідратів (полугідрата $\text{CaSO}_4 \bullet 0,5\text{H}_2\text{O}$ і дигідрата або гіпса $\text{CaSO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$). Температура і концентрація фосфорної кислоти, при яких кристалізуються вказані форми, визначаються відношенням їх розчинностей в фосфорній кислоті або співвідношенням тиску парів води над розчином і тиску дисоціації оборотніх реакцій перетворення гіпса в полугідрат чи ангідрит, і полугідрата в ангідрит. Форма і розміри кристалів сульфата кальція утворившихся при екстракції, окрім температури і концентрації фосфорної кислоти залежать також від вмісту домішок [особливо фторокомплексних іонів $(\text{AlFn})(3-n)+$] і відношення концентрацій в розчині йонів Ca^{2+} і SO_4^{2-} і концентрацій домішок – сполуки магнія, алюмінія, фтора. Для утворення однорідного крупнокристалічного осаду необхідно, щоб мольне співвідношення $\text{SO}_3 : \text{CaO}$ в рідкій фазі постійно було в інтервалі 1,5 – 4,0. Для полугідрата воно має бути близьким до стехіометричного, для ангідрита рівним 10 – 15. В відповідності з цим, для вказаних модифікацій, оптимальним являється вміст в розчині 1,5 – 2,5, 0,8 – 1,2 і 2,5 – 4,5 відсотків SO_3 . Кристалізацію гіпса слід проводити з слабоперенасичених розчинів, що забезпечується достатнім об'ємом екстракторів, інтенсивним перемішуванням пульпи, внутрішньою і зовнішньою циркуляцією її, попередньо змішавши з сірчаною і оборотною фосфорною кислотою та іншими прийомами

3 ТЕХНОЛОГІЧНА СХЕМА ВИРОБНИЦТВА ФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ ЕКСТРАКЦІЙНИМ МЕТОДОМ

Найбільш розповсюдженим в промисловості являється дигідратний метод виробництва. Деяке застосування отримав напівгідратний метод. Ангідритний метод в промисловості не використовується. Технологічна схема типового вітчизняного виробництва фосфорної кислоти.



1 – бункер для фосфатної сировини; 2 – стрічковий ваговий дозатор; 3 – двобаквий екстрактор; 4 – сховище сірчаної кислоти; 5 – занурюючий насос; 6 – витратомір сірчаної кислоти; 7 – циркуляційний занурюючий насос; 8 - випарник; 9 – бризгозловлювач; 10 – барботажний нейтралізатор; 11 – конденсатор; 12 – лотки карусельного вакуум-фільтра; 13 – сепаратори; 14 – проміжний збірник суспензії; 15, 16, 17 – барометричні збірники: для першого (основного) фільтрата (15), для оборотної фосфорної кислоти (16), для промивного фільтрата (17). Вміст P_2O_5 в фільтратах: Ф1 – 28 – 32 По цій загальній технологічній схемі виготовляється в дигідратному процесі фосфорна кислота. Основні стадії процесу: екстракція з зовнішньою циркуляцією і вакуумним охолодженням реакційної пульпи, дозрівання пульпи після екстрактора, відділення фосфорної кислоти на вакуум-фільтрах. Для перекачення пульпи і кислоти використовують, як правило, погрузні насоси, для створення вакуума - водо кільцеві вакуум-насоси. Стадією процесу, визначальною в основному його ефективність є вузол екстракції. Апаратурне оформлення його повинно забезпечувати повноту розкладу сировини і кристалізацію сульфата кальція в умовах мінімального перенасичення ним рідкої фази.

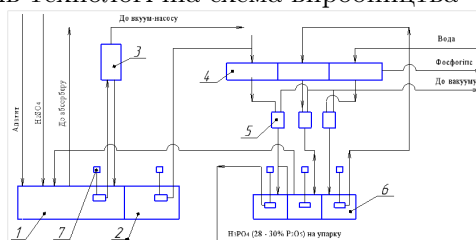
Показники технологічного режиму

Температуру реакційної маси підтримують на початку екстракції 72 – 75 оС, інколи 75 – 77 оС, а в кінці 65 – 68 оС. В діапазоні температур 68 – 75 оС забезпечується ріст кристалів і виділення гіпса оптимальної структури. Сірчану кислоту витрачають з розрахунком 100 відсотків від стехіометричної норми, необхідної для розкладу фосфатної сировини, а також реагуючою з домішками. Подачу сірчаної кислоти і апатитового концентрату, регулюють так, щоб концентрація її в рідкій фазі пульпи складала 1,5 – 2,5 відсотків. Масове відношення рідкої і твердої фаз знаходиться в межах (2,5–3) : 1 . Пульпа знаходиться в реакторах 6-7 годин.

За цей час апатит розкладається на 97,5-98 відсотків. Відфільтровують пульпу і промивають осад на карусельному вакуум фільтрі на чотирьох фільтратній схемі. Утворені фільтрати містять P_2O_5 : перший (основний) 30-32 відсотків, другий 22-25 відсотків, третій 14-18 відсотків, четвертий 4-6 відсотків. Отриманий шар фосфогіпса товщиною 50-60 мм. закінчу промивають нагрітою до 55-70 оС водою, яку подають насосом через дозатор на фільтр. Середня витрата води на промивку фосфогіпса 1200 л/т сухого осаду, або 750-800 кг/т апатитового концентрату. Степень промивки фосфорної кислоти з осаду складає 99 відсотків.

4 ОБҐРУНТУВАННЯ ВИБОРУ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

Для вибору конструкційних матеріалів технологічна схема виробництва



екстракційної кислоти була спрощена:

1 – екстрактор; 2 – дозрівач; 3 – вакуум-випаровувач; 4 – вакуум-фільтр; 5 – вакуум-приймач; 6 – збірник фільтратів; 7 – насос.

1 Екстрактор

Апарат працює за невисокої температури (70-80 оС), при атмосферному тиску, в агресивному середовищі сірчаної кислоти. Тому екстрактор представляє собою залізо-бетоний прямокутний апарат з плоским дном. Зсередини він футерований в 2 шара кислототривким силікатною і вуглецевою цеглою. Кришка екстрактора і мішалки виготовляються з легированої сталі 06ХН28МДТ.

2 Дозрівач

Апарат працює за невисокої температури (70-80 оС), при атмосферному тиску, в агресивному середовищі сірчаної кислоти. Тому екстрактор представляє собою залізо-бетоний прямокутний апарат з плоским дном. Зсередини він футерований в 2 шара кислототривкою силікатною і вуглецевою цеглою.

3 Вакуум-випаровувач

В вакуум-випаровувачі екстракційну пульпу охолоджують, доцільно використовувати леговану сталь 08Х22Н6Т

4 Вакуум-фільтр

В даному апараті агресивним середовищем є фосфатна кислота, тому використовують леговану сталь 06ХН28МДТ, 08Х21Н6М2Т, або 10Х17Н13М2Т.

5 Вакуум-приймач

Доцільно використовувати вуглецеві сталі 08ХН22Н6Т або 10Х17Н13М2Т.

6 Збірник фільтратів

В даному апараті збираються фільтрати виробництва, тобто фосфорна кислота. В даному випадку доцільно використовувати леговану сталь 08Х22Н6Т.

7 Насос

Насос працює за невисокої температури (70-80 оС), при атмосферному тиску, в середовищі фосфорної кислоти, тому найбільш доцільно буде використання неіржавіючої сталі Х23Н28МЗДЗТЛ.

ВИСНОВОК

В даній курсовій роботі розглянуто фізико-хімічні основи та існуючі схеми процесу виробництва екстракційної фосфорної кислоти. В основі екстракційного методу лежить взаємодія природних фосфатів з сірчаною кислотою при температурі близько 80 оС. Даний спосіб має ряд переваг: низька робоча температура, вихід чистої кислоти. Недоліками ж цього методу є велика кількість відходів (фосфогіпс). На основі аналізу умов перебігу реакцій підібрано конструкційні матеріали основних апаратів технологічної схеми виробництва екстракційної фосфорної кислоти.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Под редакцией С. Д. Эвенчика, А. А. Бродского «Технология фосфорных и комплексных удобрений». – Москва «Химия» 1987. – 463 с.
2. Копылев Б. А. «Технология экстракционной фосфорной кислоты». – Ленинград «Химия» 1981. – 220 с.
3. Кожухар В. Я. Сірчана кислота навч. посібник для вищ. навч. закл. Кожухар В. Я., Шамшурін О. В., Попова І. М. Одеса – Екологія 2005, - 188 с.
4. Яворський, В.Т. Загальна хімічна технологія [Текст]: Підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. - 2-ге видання. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2009. – 552с.