

Восстановление спектра гомогенной системы по временным зависимостям интенсивностей линий в зарождающейся и развивающейся гетерогенной системе на примере экстракционной фосфорной кислоты

Докладчик: Юновидов Дмитрий Валерьевич^{1,2}

Руководители: Осколок К.В.¹,

Эль-Салим С.З.²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, кафедра аналитической химии

² НИИЛ НП «ФАСО»

Цель работы и объект исследования

- Цель работы – разработка методических подходов к решению проблемы полуколичественного ЭД РФА технологических проб экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК), характеризующихся пространственной неоднородностью и временной нестабильностью.
- Объект исследования — ЭФК (партия, ООО «БМУ» 12.11.2013), модельные смеси на основе хлорида кальция, фосфорной и серной кислот.

Объект анализа

Экстракционная
фосфорная кислота (ЭФК)
– важнейший
промежуточный продукт
переработки апатита

ЭФК – объект
аналитического контроля:
- нестабильность во
времени,
- многоэлементность,
- вязкость.

Требования
контроля

- контроль серы,
- экспрессность,
- мониторинг
технологического
процесса

Задача – моделирование спектров ЭФК, до процесса образования сульфата кальция (ключевой мешающий процесс обеспечивающий нестабильность ЭФК во времени), выявление корреляции между серой и кальцием.

**Рентгенофлуоресцентный метод
анализа (РФА):**

- многоэлементность,
- простота пробоподготовки жидких сред,
- **но сложность учета матричных эффектов**
(неоднородность пробы, разный
химический состав и т.д.)

Нестабильность объекта во времени

- Для контроля сульфатного режима важно контролировать концентрацию серы
- ЭФК пересыщена по солевому составу и практически сразу начинается процесс формирования зародышей и роста кристаллов
- Установлено, что будет наблюдаться выпадение осадка преимущественно состоящего из сульфата кальция¹ и реакция осаждения будет иметь приблизительно первый порядок²
- Изучая кинетику процесса кристаллизации гипса по РФ-спектрам, можно смоделировать спектр изначально однофазной ЭФК в реакторе и определить её элементный состав

¹ Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты: монография /Иван. гос. хим-технол. ун-т.- Иваново, 2007 , 304с.

² Witkamp G.J., Eerden J.P., Rosmalen G.M. Growth of gypsum. I. Kinetics. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 102. P. 281—289.

Аналитический контроль

ЭФК при температуре реактора пересыщена по гипсу

отбор пробы
доставка в лабораторию

Переход в двухфазную систему

проведение РФА в режиме реального времени

стационарный РФА

ЭФК по специальному рукаву из реактора подаётся в проточную кювету

периодический отбор небольшого объёма ЭФК из реактора и обеспечение условий гомогенности системы для подготовки аликвот для анализа

измерение РФ-спектров во времени, прошедшем от момента отбора из реактора до РФ-анализа фильтрата

Проведение эксперимента



Прибор с энергетической дисперсией обеспечивает большее количество информации получаемой по спектру за более короткий промежуток времени

Объекты анализа:

- модельные растворы, состоящие из фосфорной и серной кислот и хлорида кальция;
- фильтраты ЭФК.

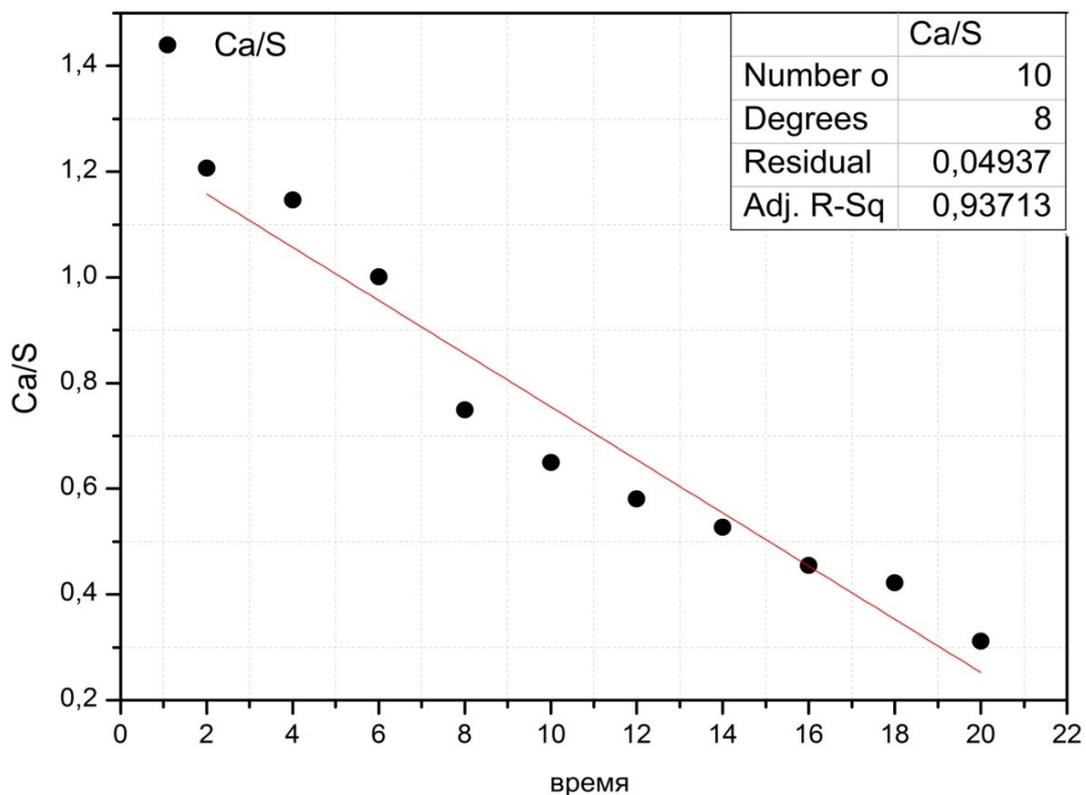
Ход эксперимента:

- запись спектра объекта в начальный момент времени и далее с интервалом в 2 мин

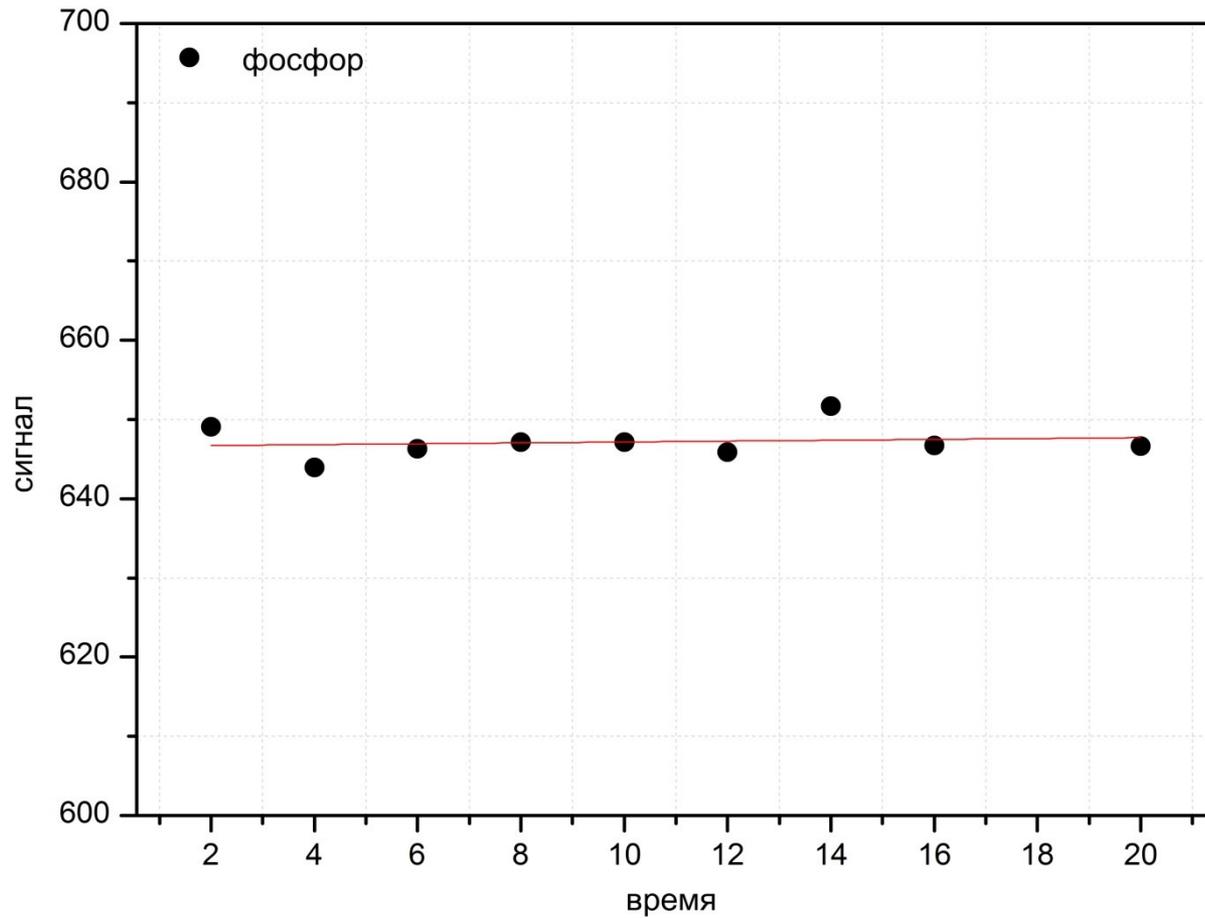
Условия измерения:

- 25 кВ, 100 мкА, 30 с

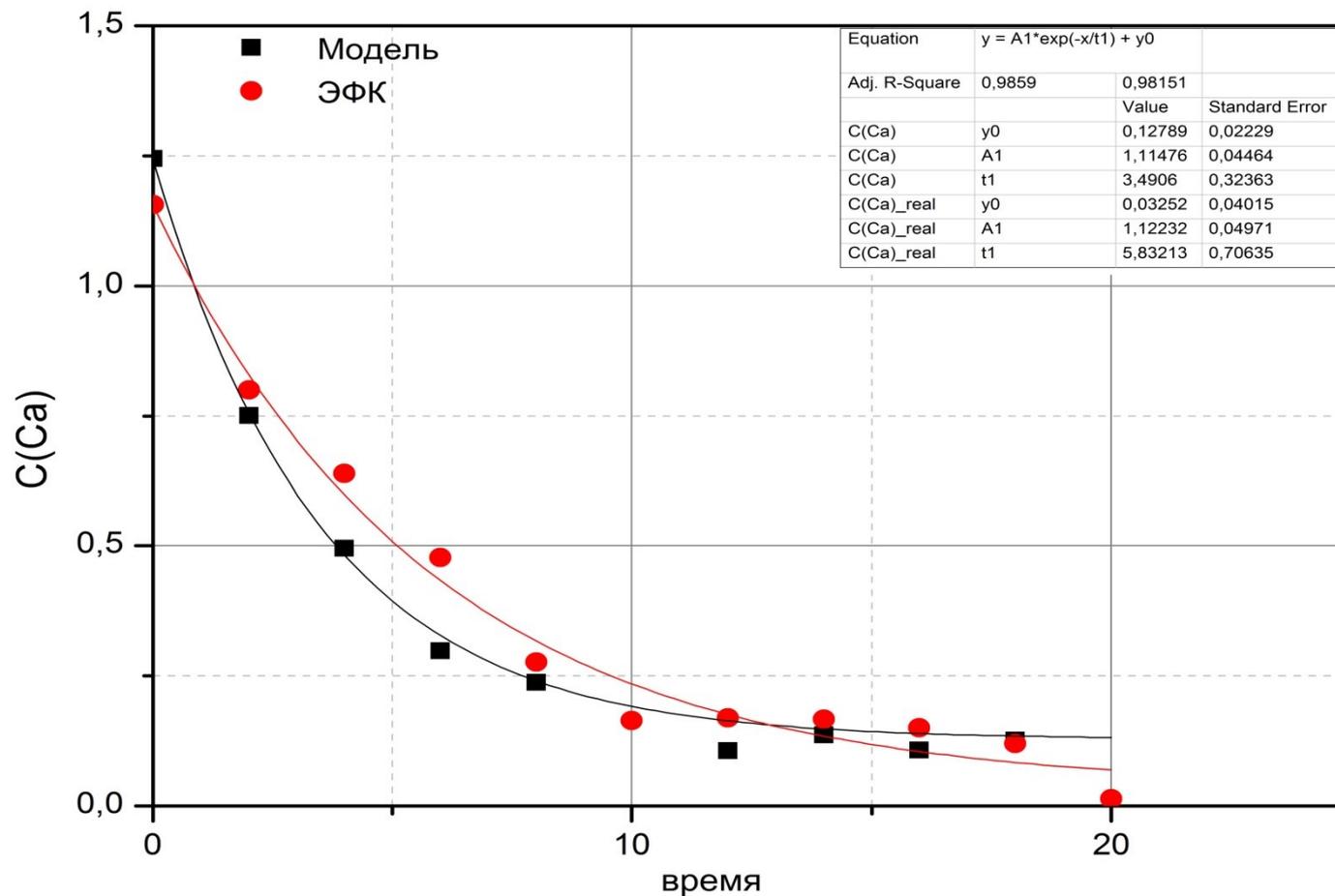
Обработка результатов



Экспериментально полученная корреляция аналитических сигналов

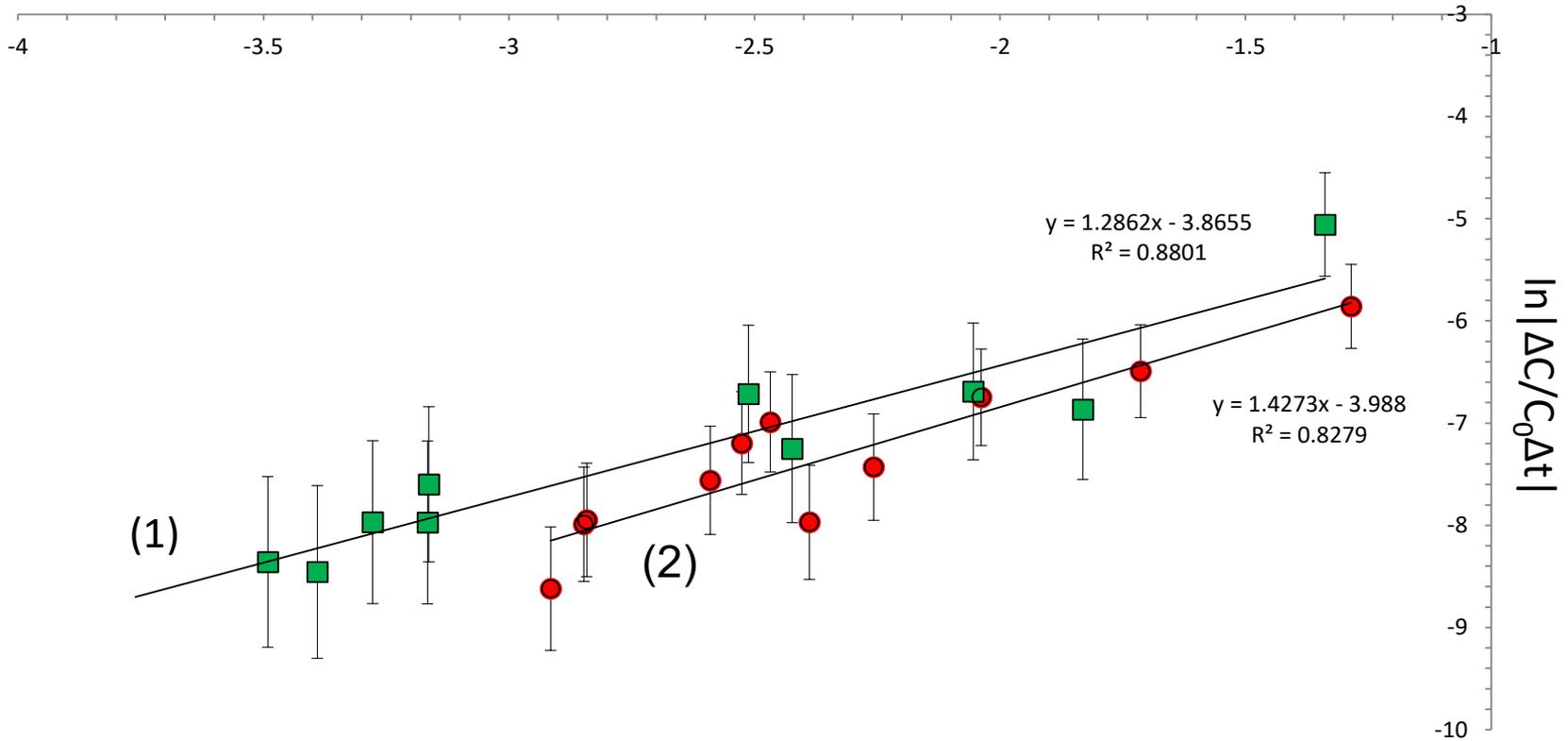


Аналитический сигнал фосфора



Экспериментально полученные графики снятия пресыщения

Результаты эксперимента



Зависимость логарифма концентрации кальция от относительного пресыщения модельного раствора фосфорной кислоты (2) и реальной ЭФК (1)

	Литературны е значения¹	модельный раствор	ЭФК
Порядок реакции	1,1	1,43	1,28
Константа реакции осаждения	0,00676	0,01853	0,02095

¹ Witkamp G.J., Eerden J.P., Rosmalen G.M. Growth of gypsum. I. Kinetics. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 102. P. 281—289.

Методика моделирования

1. По условиям съемки и временным зависимостям моделируется набор аналитических сигналов элементов для гомогенной ЭФК
2. Полученный спектр значений используется для вычисления аналитического сигнала серы, при невозможности - сигнала кальция
3. В пределах необходимого диапазона концентраций найденное значение аналитического сигнала подставляется в уравнение связи для данного типа матрицы и вычисляется концентрация серы в ЭФК на выходе из реактора

Результаты

	концентрация серы, РФА	концентрация кальция, РФА	концентрация серы, модель	концентрация кальция, модель	относительная погрешность для серы	относительная погрешность для кальция
1	1,79	2,16	1,90	2,18	6,15	1,08
2	2,08	2,01	2,12	2,07	1,92	2,99
3	1,90	2,05	1,95	2,01	2,63	2,11
4	2,96	1,94	3,01	1,97	1,80	1,55
5	3,50	1,80	3,45	1,85	1,43	2,59

Данные приведены для гомогенной ЭФК на выходе из реактора

Выводы и дальнейшая работа

- Выявлена корреляция снятия пресыщения по сере и кальцию в растворе ЭФК.
- Найдены характеристики для теоретического моделирования неустойчивости ЭФК во времени (зависимость сигнала от времени, корреляции сигналов).
- Разработана методика для восстановления спектра гомогенной ЭФК.
- Проведено сравнение данных рассчитанных по модели и полученных методом РФА непосредственно в цехе.
- Планируется формирование базы данных по возможным матричным составам элементов в ЭФК.
- Планируется проведение серии экспериментов непосредственно в цеховых лабораториях.