

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и энергетики  
(наименование института полностью)

Кафедра «Химическая технология и ресурсосбережение»  
(наименование)

18.03.01 Химическая технология  
(код и наименование направления подготовки, специальности)

Химическая технология органических и неорганических веществ  
(направленность (профиль) / специализация)

## **ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА (БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА)**

на тему Технология получения простого суперфосфата с применением отработанной серной кислоты

Студент

И.Н. Порядин

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель

к.т.н., доцент О.С. Авдякова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

## Аннотация

Бакалаврская работа изложена на 51 странице, содержит 2 рисунка, 15 таблиц, 35 источников используемой литературы.

Простой суперфосфат, отработанная серная кислота, технологические расчеты, молибденсодержащий отработанный раствор, экономическая эффективность.

Цель бакалаврской работы – снижение стоимости простого суперфосфата.

В литературном обзоре рассмотрены теоретические основы получения простого суперфосфата и особенности при использовании отработанной серной кислоты.

Описаны различные источники образования отработанных серных кислот, их объемы и составы.

Проведен поиск технических решений и предложен вариант технологического процесса получения простого суперфосфата с использованием отработанной серной кислоты.

Приведена технологическая схема и описано основное оборудование процесса.

Проведены расчеты материального и теплового баланса разложения апатита серной кислотой, технологический расчет мощности мешалки, экономический эффект от замены части технической серной кислоты на отработанную.

## Содержание

Введение.....	4
1 Теоретическая часть.....	6
1.1 Физико-химические основы получения простого суперфосфата.....	6
1.2 Исследования по применению отработанной серной кислоты в производстве простого суперфосфата .....	7
1.3 Сравнение различных видов отработанной серной кислоты .....	11
1.4 Выбор исходного сырья для технологического процесса .....	13
1.5 Выбор технологического процесса по использованию отработанной серной кислоты в производстве простого суперфосфата .....	15
2 Технологическая часть .....	18
2.1 Характеристика сырья и готовой продукции.....	18
2.2 Технологическая схема производства простого суперфосфата .....	20
2.3 Материальный баланс разложения апатитового концентрата .....	22
2.5 Тепловой баланс разложения апатитового концентрата.....	33
2.6 Расчет основного аппарата и мощности мешалок.....	37
2.7 Экономический эффект использования отработанной серной кислоты.....	44
Заключение .....	47
Список используемой литературы и используемых источников.....	48

## Введение

Фосфорные удобрения являются одними из наиболее широко применяемых удобрений в современном сельском хозяйстве. Это связано с несколькими факторами. Во-первых, фосфор является жизненно важным макроэлементом, необходимым для жизнедеятельности всех культурных растений. Во-вторых, зачастую фосфор является лимитирующим дефицитным элементом в почвах, используемых под сельское хозяйство; недостаток фосфора приводит к снижению урожайности культурных растений, возделываемых на этих почвах. В-третьих, стремительный рост численности населения Земли в 21 веке создает потребность в увеличении производимой сельскохозяйственной продукции и как следствие – увеличении плодородия почв, используемых под сельскохозяйственные нужды. В-четвертых, потеря плодородия почв в связи с эрозией и вымыванием фосфора из культивируемых почв является глобальной проблемой [1]. Все эти факторы приводят к увеличению потребления фосфорных удобрений.

В то же время производство фосфорных удобрений является достаточно материалоемким процессом. Сырьевые затраты составляют до 95% от общей стоимости производства, в то время как энергетические затраты составляют не более 1%.

Наиболее распространенным фосфорным удобрением является простой суперфосфат [2]. Суперфосфат применяют на всех почвах в качестве основного предпосевного, припосевного (лучше гранулированный суперфосфат) удобрения [3].

В настоящий момент сернокислотное разложение природных фосфатов является единственным экономически и практически оправданным способом производства простого суперфосфата. Зачастую именно использование серной кислоты является самой затратной частью технологического процесса, что приводит к удорожанию конечного продукта.

Одним из способов снижения стоимости продукции - простого суперфосфата является использование отработанной серной кислоты. Но вместе с тем использование отработанной серной кислоты имеет значительные негативные побочные эффекты: уменьшается скорость вызревания суперфосфатной массы, падает эффективность разложения апатитового концентрата, снижается прочность суперфосфатных гранул.

В этой связи необходимо выбрать приемы и технологические режимы по устранению этих недостатков и получению готового продукта требуемого качества.

Целью бакалаврской работы является снижение стоимости простого суперфосфата.

Задачи работы:

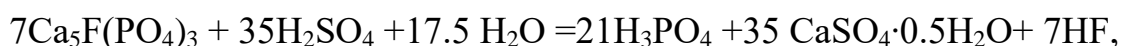
- Выявить особенности процессов, протекающих при разложении апатита отработанной серной кислотой;
- Изучить базу образования отработанных серных кислот, их объемы и состав.
- Изучить технологию и оборудование, применяемое для производства простого суперфосфата;
- Предложить технологическую схему производства простого суперфосфата с применением отработанной серной кислоты;
- Произвести расчеты материального и теплового балансов процесса;
- Произвести расчет экономического эффекта от замены чистой серной кислоты на отработанную.

# 1 Теоретическая часть

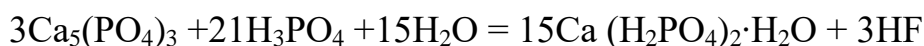
## 1.1 Физико-химические основы получения простого суперфосфата

Сущность производства суперфосфата состоит в превращении нерастворимой в воде нейтральной соли  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , содержащейся в природных фосфатах в виде фторапатита  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ , под воздействием серной кислоты в растворимую кислую соль - монокальций фосфат  $\text{Ca}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Параллельно с этим процессом часть ионов  $\text{Ca}^{+2}$  связывается с образованием малорастворимого сульфата кальция.

Разложение фторапатита серной кислотой протекает в две стадии: вначале до образования фосфорной кислоты по уравнению

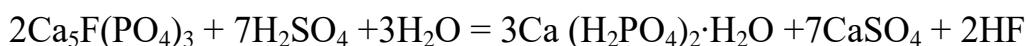


затем, только после полного израсходования серной кислоты, образовавшаяся фосфорная кислота взаимодействует с фторапатитом по уравнению



При стехиометрическом соотношении компонентов в первой стадии процесса серной кислотой разлагается 70% апатита, во второй стадии фосфорной кислотой – остальные 30% апатита.

Количество серной кислоты берется с таким расчетом, чтобы в результате получить смесь монокальцийфосфата и сульфата кальция:



Температура и концентрация вводимой в процесс серной кислоты сильно отражаются на структуре и физических свойствах продукта.

Скорость взаимодействия природных фосфатов с серной кислотой увеличивается с повышением температуры. При  $90^\circ\text{C}$  фосфориты разлагаются серной кислотой практически полностью менее чем за 10 мин. Кристаллический апатитовый концентрат разлагается медленнее, но скорость процесса также увеличивается с повышением температуры [4].

В производстве суперфосфата при смешении фосфатного сырья с серной кислотой сначала образуется суспензия, которая по мере протекания химических реакций и кристаллизации из раствора образующихся соединений постепенно загустевает и твердеет в сплошную массу. Полученный при ее измельчении суперфосфат представляет собой порошок или зерна серого цвета.

В производстве суперфосфата большое значение имеет концентрация серной кислоты. При концентрации более 63%  $H_2SO_4$  жидкая фаза пересыщается сульфатом кальция, который выпадает в этих условиях в виде мелких иглообразных кристаллов, покрывающих всю поверхность фосфата и замедляющих его разложение. При концентрации кислоты менее 63%  $H_2SO_4$  раствор пересыщается в меньшей степени, вследствие чего выпадают более крупные кристаллы сульфата кальция (10-15 мкм). Чем ниже концентрация серной кислоты, тем крупнее образующиеся кристаллы и выше скорость разложения фосфатов.

## **1.2 Исследования по применению отработанной серной кислоты в производстве простого суперфосфата**

Исследования по применению отработанной серной кислоты в производстве фосфорных удобрений представляют интерес, так как в этих производствах к чистоте серной кислоты не предъявляются особые требования.

Так, предлагается способ переработки отработанной серной кислоты с получением сульфата аммония путем ее нейтрализации коксохимическим газом, содержащим аммиак [5]. Предлагаемый способ позволяет утилизировать отработанную серную кислоту и получить ценную продукцию.

Представляют интерес исследования по использованию отработанной серной кислоты в процесс производства суперфосфата [6]. В работе [7] приведены результаты исследований процесса разложения фосфатного сырья

с применением отработанной серной кислоты из производства органического синтеза концентрацией 53-58%, содержащей органические примеси до одного процента в основном в виде алкилсульфатов.

Отработанную серную кислоту (ОСК) укрепляют технической серной кислотой (ТСК) для достижения общей концентрации кислот 72-74%. К апатитовому концентрату добавляют поверхностные активные вещества (ПАВ), содержащиеся в сточных водах производства синтетических моющих средств. Разложение апатитового концентрата далее приводят по общепринятой технологии [8]. Результаты экспериментов приведены в таблице 1. В сточных водах содержалось до 3% ПАВ, в основном в виде триполифосфата натрия.

Таблица 1 - Показатели суперфосфата полученного с применением смеси кислот (ОСК и ТСК) и фосфатной эмульсии (апатит и ПАВ- содержащие воды)

Соотношение апатит : ПАВ соед. вода	Содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %			H <sub>2</sub> O	Кразл,%
	св.	усв.	общ.	%	
-	5,6	19,54	20,80	14,2	93,94
1:04	5,21	19,61	20,72	14,6	94,64
1:05	5,20	19,62	20,71	14,1	94,73
1:06	5,02	19,64	20,74	14,7	94,69
1:07	4,91	19,65	20,75	12,9	94,69
1:08	5,31	19,66	20,77	15,1	94,36

Из таблицы видно, что основные показатели полученного удобрения обладают стандартными свойствами.

Разложение фосфата в виде суспензии происходит при интенсивном перемешивании и повышенных температурах. В этих условиях происходит деструкция частиц органических примесей, что исключает возможность обволакивания частиц фосфата, т.е. не происходит торможения диффузионного процесса. Это и позволяет обеспечить высокую степень



разложения. Полученный суперфосфат нейтрализуют молотым кальций-магний содержащим отходом металлургической промышленности (в % CaO 45,08-47,2; Mg 4,12-5,83; SiO<sub>2</sub> 31,46-39,18, MnO 0,54-8,66; R<sub>2</sub>O 5,56-10,0; S 7,38-1,60) и подвергают гранулированию общепринятым методом.

В полученном гранулированном суперфосфате содержится, в % : св. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2,2-2,5; усв P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 19,1-19,6; H<sub>2</sub>O 3,2-3,4; фракции размером 1-4 мм 92-96%, механическая прочность 1,6-1,7кПа, что полностью соответствует действующему стандарту. В работе [9] описывается технология очистки отработанной серной кислоты процесса алкилирования от органических примесей. При этом, очищенная кислота пригодна не только для производства простого суперфосфата, но и для иных процессов, связанных с переработкой фосфоросодержащего минерального сырья, в частности извлечения попутного урана, который часто присутствует в фосфоритных рудах в концентрациях, значительно превышающих фоновые.

Результаты проведенных работ доказывают возможность использования отработанных серных кислот, содержащих алкилсульфаты в процессе производства суперфосфата. Поскольку утилизируются отходы производства, это значительно снизит себестоимость продукта при одновременном улучшении экологической обстановки.

В работе [10] для повышения эффективности взаимодействия отработанной серной кислоты с апатитовым концентратом в кислоту добавляется отработанный раствор с повышенным содержанием молибдена. Данный раствор является побочным продуктом производства электроламп. Он образуется при травлении молибденовой проволоки смесью азотной и серной кислот.

Добавка молибденсодержащего раствора (МОР) к отработанной серной кислоте способствует увеличению эффективности разложения апатитового концентрата. При этом немаловажное значение имеет содержащаяся в добавляемом растворе азотная кислота – она разрушает органические соединения, адсорбирующиеся на поверхности частиц апатита и

ингибирующие реакцию апатитового концентрата с отработанной серной кислотой. Исследования проводили на отработанной серной кислоте производства изопропилового спирта с концентрацией 64%  $H_2SO_4$ , содержание органических примесей в пересчете на углерод 7%.

Благодаря присутствию молибдена конечный товарный продукт – гранулированный суперфосфат – приобретает улучшенные характеристики. Поскольку молибден является необходимым микроэлементом растений, полученный суперфосфат становится комплексным удобрением. Также повышается механическая прочность гранул суперфосфата. Результаты исследований (количество апатита 200 г, серной кислоты 138 мл, концентрация 64%,  $t = 65^\circ C$ ) приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Влияние молибденсодержащего отработанного раствора (МОР) на степень разложения апатитового концентрата и скорость вызревания суперфосфата

Количество МОР-а, мл	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,%			H <sub>2</sub> O, %	Степень разложения, %	Мо, %	Срок вызревания, сут.
	своб.	усв.	общ				
—	5,8	18,4	20,4	12,6	90,19	—	26
5	4,9	18,8	20,3	11,9	92,61	0,020	24
10	5,1	19,0	20,2	12,0	94,05	0,039	23
15	5,2	19,1	20,2	12,1	94,50	0,063	20
20	5,3	19,1	20,1	12,2	95,02	0,084	19
25	5,6	19,3	20,1	12,4	96,00	0,110	17
30	5,7	19,3	20,1	12,6	96,00	0,140	17

Характеристика гранулированного продукта, полученного по предлагаемой технологии приведена в таблице 3.

Таблица 3 - Характеристики гранулированного суперфосфата, полученного в ходе эксперимента

Содержание, %				Гранулометрический состав, мм %				Прочность гранул, МПа
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> своб.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . усв.	H <sub>2</sub> O	Mo	<1	1 – 4	4 – 6	>6	
2,3	18,7	3,0	—	5	80	15	—	0,9
2,2	19,0	3,2	0,024	5	86	9	0	1,0
2,3	19,2	3,1	0,043	4	88	9	0	1,2
2,1	19,3	3,3	0,070	3	90	7	0	1,4
2,4	19,5	3,1	0,091	3	91	6	0	1,7
2,5	19,8	3,3	0,130	1	92	7	0	1,9
2,5	19,8	3,3	0,160	2	92	6	1	1,9

Добавка молибденсодержащего отработанного раствора (МОР) к отработанной серной кислоте позволила добиться улучшения как характеристик технологического процесса производства простого суперфосфата, так и характеристик конечного продукта – гранулированного суперфосфата. При содержании молибдена 0,11% степень разложения апатитового концентрата увеличилась с 90% до 96% , а скорость вызревания суперфосфата сократилась с 26 до 17 суток. Доля товарной фракции 1-4 мм в готовом продукте выросла с 80% до 92%. Доля усвояемого фосфора в пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> выросла с 18,7% до 19,8%, а прочность гранул суперфосфата увеличилась с 0,9 Мпа до 1,9 Мпа.

### 1.3 Сравнение различных видов отработанной серной кислоты

Ежегодно в стране образуется 2 млн. т отработанной серной кислоты, что составляет 10 % от общего ее производства. Такие объемы свидетельствуют о необходимости утилизации отработанной кислоты с целью экономного ресурсопользования и защиты окружающей среды. В России насчитывается более 200 видов отработанной серной кислоты, содержащих около ста видов

примесей, в том числе аккумуляторная кислота из отработанных свинцовых аккумуляторов.

Большие количества отработанной серной кислоты (ОСК) образуется в нефтехимической и металлургической промышленности. В производствах спиртов, при нитрировании органических веществ, алкилировании нефти образуются отработанные серные кислоты, содержащие специфические для каждого процесса органические примеси. Для некоторых из этих кислот разработаны технологии регенерации с целью повторного использования, однако процесс регенерации трудоемок и стоит слишком дорого [11].

В рассмотренных выше технологиях содержание примесей составляет от 1 до 7% . Например, отработанная серная кислота процесса алкилирования изоалканов алкенами содержит 70%  $H_2SO_4$ , 8% воды, а 22% - это органическая часть: 5,06% сульфокислоты, 1,14% сульфозэфиры, фракция с температурой кипения 115-260°C – 6,72% и сухой остаток -9,08% [12]. В этом случае для переработки такой кислоты в процессы получения товарной продукции предлагается выделить органическую составляющую путем экстракции полярными растворителями. Самопроизвольное разделение смеси на 90% достигается при использовании растворителей: этиловый спирт:ацетон (1:1). Выделенная органическая составляющая после отделения экстрагента может использоваться для нефтевытеснения, составов для производства моющих веществ и технического углерода.

Отработанная серная кислота производства спиртов содержит меньшее количество органических примесей. Например, при производстве изопропилового спирта предприятия ЗАО «Завод синтетического спирта» образуется отработанная серная кислота с концентрацией 40%  $H_2SO_4$ , 1,33% органических примесей в пересчете на углерод [13].

## 1.4 Выбор исходного сырья для технологического процесса

Целесообразность применения того или иного вида отработанной серной кислоты зависит от нескольких факторов.

Во-первых, целесообразность зависит от концентрации получаемой отработанной кислоты. Если концентрация кислоты в пересчете на  $H_2SO_4$  ниже концентрации, применяемой в технологическом процессе производства суперфосфата, это создает необходимость укрепления отработанной кислоты технической кислотой, что приводит к уменьшению экономической выгоды усовершенствованного производства по сравнению со стандартной технологической схемой. С другой стороны, при условии, если отработанная серная кислота образуется в ограниченных количествах, снижение расхода отработанной кислоты на единицу получаемой продукции позволяет увеличить объемы производства усовершенствованного суперфосфата.

Во-вторых, присутствие в отработанной кислоте соединений тяжелых металлов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, приводит к тому, что сырье не удовлетворяет требованиям ГОСТ или ТУ. В данном случае требуется дополнительная стадия очистки кислоты от тяжелых металлов.

В-третьих, негативное влияние на технические характеристики отработанных кислот оказывают органические соединения, присутствующие в кислотах нефтехимической промышленности и других органических производств. Присутствующие органические примеси зачастую являются токсичными для живых организмов, что делает их наличие в готовом продукте неприемлимым. Помимо этого, молекулы органических веществ, адсорбирующиеся на поверхности частиц концентрата, ингибируют его взаимодействие с серной кислотой. При этом технические характеристики отработанной кислоты можно улучшить несколькими способами:

- Очистка отработанной кислоты перед ее применением в технологическом процессе. Поскольку наличие дополнительной стадии

сопровождается дополнительными затратами энергии и материалов, это негативно влияет на стоимость побочного продукта.

- Добавление поверхностно-активных веществ (ПАВ) к реакционной смеси. ПАВ способствуют коагуляции гидрофобных органических примесей и препятствуют их осаждению на поверхности частиц концентрата. Данный метод неприменим при наличии токсичных примесей, не разлагающихся при температуре протекания технологического процесса, так как в этом случае не происходит удаления нежелательных примесей из товарного продукта.

- Добавление сильных окислителей к реакционной смеси. Окислители способствуют улучшению технических характеристик отработанной кислоты посредством разрушения органических примесей, а также способствуя поляризации их молекул, что приводит к снижению гидрофобности и уменьшению тенденции к абсорбции на поверхности частиц концентрата. При этом важно, чтобы в процессе не происходило образование токсичных органических и/или неорганических примесей, что характерно, в частности, для галогенсодержащих окислителей.

Наиболее перспективным методом улучшения технических характеристик отработанной серной кислоты является добавление сильных окислителей, в частности азотной кислоты. При этом, что очень важно, существует возможность применения отработанных растворов азотной кислоты, содержащих примеси металлов, являющихся микроэлементами растений, такими как бор, молибден, цинк, медь, наличие которых, помимо прочего, способствует улучшению характеристик готового продукта, в частности прочности гранул суперфосфата. В то же время, азотная кислота способствует образованию нитрата кальция в реакционной смеси, что негативно влияет на технические характеристики продукта. По этой причине добавление азотной кислоты в технологический процесс имеет смысл только в количествах, оказывающих положительный эффект за счет нарушения процессов осаждения органических примесей на частицах концентрата.

В связи с вышеперечисленными факторами наиболее перспективным вариантом представляется использование отработанных кислот с минимальным содержанием органических примесей с добавлением к отработанной кислоте незначительных количеств раствора азотной кислоты с наличием микроэлементов, улучшающих характеристики товарного суперфосфата. Алкилсульфаты, содержащиеся в отработанной кислоте, несмотря на свою токсичность, являются биоразлагаемыми, что ограничивает экологический ущерб при применении суперфосфата, произведенного с использованием данного сырья [14].

Таким образом, из вышеперечисленных вариантов наиболее перспективным является использование отработанной серной кислоты производства органического синтеза с добавкой молибденового отработанного раствора (МОР).

### **1.5 Выбор технологического процесса по использованию отработанной серной кислоты в производстве простого суперфосфата**

При сернокислотном разложении апатита существует три схемы производства относительно его прерывности – периодические, полунепрерывные и непрерывные, из которых первый практически не применяется в настоящее время.

Полунепрерывный способ производства технологически близок к периодическому. Его главное отличие заключается в том, что смешение реагентов осуществляется непрерывно, а поступление пульпы в фосфатную камеру и отбор камерного суперфосфата идет с периодическими интервалами, как и в случае периодического производства.

Основной способ производства суперфосфата, используемый в настоящее время – непрерывный, или поточный. Его применение оправдано экономической эффективностью производства. За счет повышения степени

автоматизации процесса достигаются более благоприятные условия для равномерного перемешивания реагентов, вызревания суперфосфата, улучшаются условия труда на производстве. Сравнительные характеристики различных способов производства суперфосфата приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Показатели режима производства суперфосфата [4]

Показатели	Переработка апатитового концентрата		Переработка фосфоритов Каратау периодическим способом
Норма H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мас.ч. на 100 мас.ч. фосфоритной муки	68-74	68-74	64-66
Допустимые колебания:			
нормы H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> от заданной, %	+/-2	+/-2	+/-2
плотности H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> при 20°C, г/см <sup>3</sup>	+/-0,003	+/-0,003	+/-0,003
Концентрация H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	67-68	63-63,5	65-65,5
Температура, °С	55-60 (67%) 50-55 (68%)	60-70 (зимой) 50-60 (летом)	50-60 (зимой) 40-50 (летом)
Окружная скорость мешалок, м/с:			
первой	6-6,5	–	–
последующих	4,5	–	–
Продолжительность цикла работы смесителя, мин:			
непрерывного действия	6-7	–	–
Разрежение в суперфосфатной камере, Па	114-152	не менее 114	не менее 114
Продолжительность пребывания суперфосфата в камере, ч:			
непрерывной	0,5-2,0	–	–
Производительность камеры непрерывного действия, т/ч	30-50	–	–
Содержание в камерном суперфосфате, %:			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> усвояемый	17-18	16,6-16,8	13-13,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> свободный	12-12,5	12-12,5	7-8
H <sub>2</sub> O свободная	12-13,5	15-16	11-14
Коэффициент разложения камерного суперфосфата, %	85-87	84-86	82-84
Число перелопачиваний на складе, не менее	3	3	3
Нормы нейтрализующих добавок (для снижения свободного P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> на 1%) к суперфосфату, %	–	–	–
костной муки	1,3-1,4	1,3-1,4	1,3-1,4
фосфоритной муки	1,6	1,6	1,6



Вывод: технология получения простого суперфосфата с использованием отработанной серной кислоты будет зависеть от концентрации  $H_2SO_4$ , и количества органических примесей. При низком содержании  $H_2SO_4$ , отработанную серную кислоту необходимо смешать с концентрированной технической кислотой до требуемой по технологии нормы.

При высоком содержании органических примесей (15-25%) необходимо предварительно извлечь органическую часть методом экстракции. Далее применить действующее оборудование и технологические режимы. Для избежания обволакивания частиц фосфорита органическими веществами использовать воду с содержанием 3% ПАВ или незначительные добавки азотной кислоты.

А так же вариантом наиболее перспективным является использование отработанной серной кислоты производства органического синтеза с добавкой молибденового отработанного раствора.

## 2 Технологическая часть

### 2.1 Характеристика сырья и готовой продукции

Сырьем для производства простого суперфосфата является апатитовый концентрат месторождений Мурманской области. Качественный состав апатитового концентрата представлен в таблице 5.

Таблица 5 – Состав апатитового концентрата [15]

Вещество	Содержание, %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	не менее 39
CaO	50-51
StO	2,6-3,5
SiO <sub>2</sub>	2,0-2,6
F <sub>2</sub>	2,9-3,2
H <sub>2</sub> O	0,5-1,5
Прочее	до 4
в т.ч. полоторные оксиды (FeO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	не более 3

Свойства технической серной кислоты приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Свойства технической серной кислоты [16]

Наименование показателя	Норма для серной кислоты					Регенерир.
	Улучшенной	Контактной		Олеума		
		Технической		Улучшен.	Технич.	
1	2	3	4			5
Массовая доля моногидрата H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	92,5-94	не менее 92,5	не менее 92,5	Не норм.	не норм.	не менее 91
Массовая доля свободного серного ангидрида (SO <sub>3</sub> ), %, не менее	–	–	–	24	19	–
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,006	0,02	0,1	0,006	не норм.	0,2
Массовая доля остатка после прокаливания, %, не более	0,02	0,05	не норм.	0,02	то же	0,4

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6	7
Массовая доля оксидов азота (N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), %, не более	0,00005	не норм.	то же	0,0002	0,0002	0,01
Массовая доля нитрозосоединений, %, не более	не нормируется	то же	«»	не норм.	не норм.	0,2
Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,00008	«»	«»	0,00008	то же	не норм.
Массовая доля хлористых соединений (Cl), %	0,0001	«»	«»	не норм.	«»	то же
Массовая доля свинца (Pb), %, не более	0,001	«»	«»	0,001	«»	«»
Прозрачность	прозрачная без разбавления	«»	«»	не норм.	«»	«»
Цвет, см <sup>3</sup> раствора сравнения, не более	1	6	«»	то же	«»	«»

Применяемая отработанная серная кислота имеет состав: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 53-58%; органические примеси – 1%; H<sub>2</sub>O – 41-46% [7].

Применяемый молибденсодержащий отработанный раствор (МОР) имеет состав: H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> – 32%; HNO<sub>3</sub> – 20%; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 25%; H<sub>2</sub>O – 23% [17].

Характеристики конечного продукта приведена в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристики готового продукта [18]

Наименование показателей	Норма для марки		
	А	Б	В
1	2	3	4
Массовая доля усвояемых фосфатов в пересчете на P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	не менее 21	26+/-1	не менее 22
Массовая доля свободной кислоты в пересчете на H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , %	не более 1,5	не более 1,5	не более 1,5
Массовая доля калия в пересчете на K <sub>2</sub> O, %	не менее 5	–	–
Массовая доля N, %	не менее 3	6+/-1	не менее 3
Массовая доля воды, %, не более	2	2	2
Массовая доля сульфатов в пересчете на серу (S), %	7-10	8-10	8-10
Массовая доля кальция в пересчете на CaO, %	11-14	12-17	12-17

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4
Гранулометрический состав, массовая доля гранул размером:			
менее 1 мм, % не более	4	4	5
от 1 до 4 мм, % не менее	85	85	80
менее 6 мм, %	100	100	100
Статическая прочность гранул, Мпа (кгс/см <sup>2</sup> ), не менее	3(30)	3(30)	3(30)
Рассыпчатость, %	100	100	100
Массовая доля тяжелых металлов и токсических соединений, %, не более:			
свинца (Pb)	0,002	0,002	0,002
кадмия (Cd)	0,0001	0,0001	0,0001
ртути (Hg)	0,00002	0,00002	0,00002
мышьяка (As)	0,0004	0,0004	0,0004
никеля (Ni)	0,002	0,002	0,002
стронция (Sr)	0,5	0,5	0,5
хрома (Cr <sub>общ</sub> )	0,003	0,003	0,003

## 2.2 Технологическая схема производства простого суперфосфата

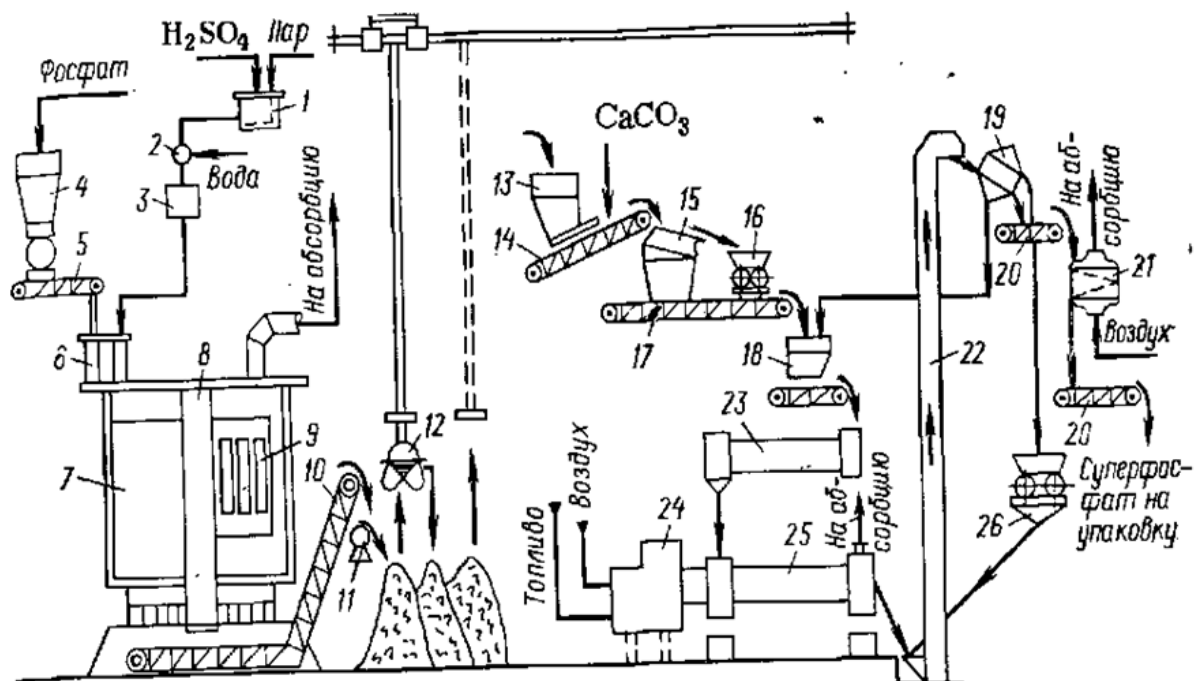
Технологическая схема производства простого суперфосфата непрерывным способом представлена на рисунке 1. Апатитовый концентрат в измельченном виде подается в бункер, откуда далее по весовому дозатору попадает в шнековый смеситель, где происходит смешивание с поступающей серной кислотой.

Смесь отработанной серной кислоты с технической серной кислотой, нагретая до 60 °С, подается из напорного бака в кислотный смеситель, где разбавляется водой до получения 68% раствора. Полученный раствор из кислотного смесителя поступает в шнековый смеситель.

При смешении образуется вязкая пульпа, которая непрерывно поступает в суперфосфатную камеру при температуре 110-120 °С. В камере происходит основная реакция взаимодействия апатитового концентрата и серной кислоты.

После застывания получившуюся суперфосфатную массу срезают при помощи фрезера. Срезанный суперфосфат по ленточному транспортеру попадает на склад, где разбрасыватель разбивает крупные куски

суперфосфатной массы. Пребывание суперфосфата на складе длится 10-20 суток, в течение которых его перемешивают 2-3 раза с помощью грейферного крана для удаления излишней влаги.



1 – напорный бак; 2 – кислотный смеситель; 3 – шелевой расходомер; 4 – бункер; 5 – весовой дозатор; 6 – шнековый смеситель; 7 – суперфосфатная камера; 8 – центральная (разгрузочная) труба; 9 – фрезер; 10, 14, 17, 20 – транспортеры; 11 – разбрасыватель; 12 – грейферный кран; 13 – бункер для вызревшего суперфосфата; 15, 19 – грохоты; 16, 26 – валковые дробилки; 18 – бункер для нейтрализованного суперфосфата; 21 – холодильник; 22 – элеватор; 23 – барабанный гранулятор; 24 – топка; 25 – барабанная сушилка.

Рисунок 1 - Схема получения простого гранулированного суперфосфата

После достижения оптимального состояния к суперфосфату добавляется сухая известь для нейтрализации остаточной фосфорной кислоты. Далее при помощи грохочения удаляют крупные частицы; затем суперфосфат поступает в валковую дробилку, где подвергается измельчению.

Получившийся порошок суперфосфата смешивается с ретуром в барабанном грануляторе, увлажняется, затем в барабане скатывается в округлые гранулы.

Влажные гранулы просушиваются в барабанной сушилке при помощи топочных газов.

Сортировка высушенного суперфосфата производится на виброгрохоте. Товарным продуктом являются гранулы размером от 1 до 4 мм. Более мелкие частицы отправляются на повторную грануляцию, а более крупные измельчаются в дробилке и вновь подаются на виброгрохот при помощи элеватора.

Товарный суперфосфат подвергается сушке в аппарате с псевдоожиженным слоем первой фазы, после чего подается на упаковку. Важнейшим побочным продуктом разложения апатитового концентрата серной кислотой являются фторсодержащие летучие соединения.

В процессе разложения апатитового концентрата, а также при сушке гранулированного суперфосфата улетучивается до 45 % фтора, содержащегося в исходном сырье.

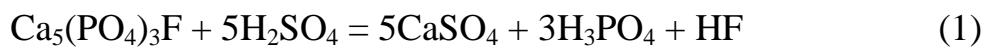
Эти фторсодержащие газы отводятся из суперфосфатной камеры на очистку в абсорбционную камеру, где фторсодержащие соединения поглощаются водой или раствором гексафторкремниевой кислоты  $H_2[SiF_6]$ . Получаемый 10 % раствор  $H_2[SiF_6]$  направляется на дальнейшую переработку.

### **2.3 Материальный баланс разложения апатитового концентрата**

В процессе разложения апатитового концентрата по условиям образуется конечный продукт следующего состава:  $H_3PO_4$  – 6,875 %,  $H_2O$  – 9,3 %,  $Ca(H_2PO_4)_2$  – 27,042 %, остальное – 56,783 %.

В процессе разложения концентрата количество серной кислоты берется в мольном соотношении 1,1:1 по отношению ко фторапатиту.

Непосредственно в суперфосфатной камере протекают следующие реакции:



Молярные массы прореагировавших и образовавшихся веществ, г/моль:

$$M(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 252$$

$$M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98$$

$$M(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) = 504$$

$$M(\text{H}_2\text{SiF}_6) = 144$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18$$

$$M(\text{CaSO}_4) = 136$$

$$M(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) = 504$$

$$M(\text{H}_2\text{SiF}_6) = 144$$

Расчеты массы и количества вещества производятся по следующим формулам:

$$n = \frac{m}{M}, \quad (5)$$

$$m = n \cdot M, \quad (6)$$

где  $n$  – количество вещества, кмоль;

$m$  – масса вещества, кг;

$M$  – молярная масса вещества, г/моль.

Количество вещества также можно определить, исходя из коэффициентов уравнений, поскольку соотношения количеств веществ равны соотношениям стехиометрических коэффициентов в уравнениях реакций.

Зная массу полученного сульфата кальция, рассчитаем количество и массу прореагировавших и образовавшихся веществ по реакции (1):

$$m(\text{CaSO}_4) = 495,76 \text{ кг};$$

$$n(\text{CaSO}_4) = 495,76/136 = 3,645 \text{ кмоль} = 3645 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{CaSO}_4) = 3,645 \text{ кмоль} = 3645 \text{ моль};$$

$$n(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) = n(\text{CaSO}_4)/5 = 3,645/5 = 0,729 \text{ кмоль} = 729 \text{ моль};$$

$$n(\text{HF}) = n(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) = 0,729 \text{ кмоль} = 729 \text{ моль};$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,645 \cdot 98 = 357,21 \text{ кг};$$

$$m(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) = 0,729 \cdot 504 = 367,42 \text{ кг};$$

$$m(\text{HF}) = 0,729 \cdot 20 = 14,58 \text{ кг}.$$

Количество и масса веществ по реакции (2):

$$m(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot (M(\text{H}_2\text{O})/M(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})) = \\ = 95,11 \cdot (18/252) = 6,79 \text{ кг};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 6,79/18 = 0,3772 \text{ кмоль} = 377,2 \text{ моль};$$

$$n(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) = n(\text{H}_2\text{O})/5 = 0,3772/5 = 0,0754 \text{ кмоль} = 75,4 \text{ моль};$$

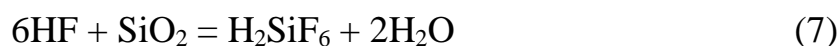
$$m(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) = 0,0754 \cdot 504 = 38,02 \text{ кг};$$

$$m(\text{HF}) = n(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) \cdot M = 0,0754 \cdot 20 = 1,51 \text{ кг};$$

$$m(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = n \cdot M = 0,3772 \cdot 252 = 95,11 \text{ кг}.$$

Определение количества улетучившихся фтористых соединений и прореагировавших веществ проводится с учетом уравнения (5):





$$m(\text{HF})_{\text{теор}} = 1,51 + 14,58 = 16,09 \text{ кг};$$

$$n(\text{HF})_{\text{теор}} = 16,09/20 = 0,8044 \text{ кмоль} = 804,4 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}_2\text{SiF}_6)_{\text{теор}} = n(\text{HF})/6 = 0,8044/6 = 0,1341 \text{ кмоль} = 134,1 \text{ моль};$$

$$m(\text{H}_2\text{SiF}_6)_{\text{теор}} = 144 \cdot 0,1341 = 19,31 \text{ кг};$$

$$m(\text{H}_2\text{SiF}_6)_{\text{практ}} = 8,87 \text{ кг};$$

$$\omega(\text{H}_2\text{SiF}_6) = 8,87/19,31 = 0,4593 = 45,93 \%;$$

$$m(\text{HF})_{\text{потер}} = 16,09 \cdot (1 - 0,4593) = 8,7 \text{ кг};$$

$$n(\text{SiO}_2) = n(\text{H}_2\text{SiF}_6)_{\text{теор}} \cdot \omega(\text{H}_2\text{SiF}_6) = 0,1341 \cdot 0,4593 = 0,0616 \text{ кмоль} = \\ = 61,6 \text{ моль};$$

$$m(\text{SiO}_2) = 0,0616 \cdot 60 = 3,7 \text{ кг};$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{выделение}} = 0,0616 \cdot 2 \cdot 18 = 2,22 \text{ кг}.$$

Определение количества веществ после реакций (1, 2, 3, 4):

$$n(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 95,11/252 = 0,3774 \text{ кмоль} = 377,4 \text{ моль};$$

$$n(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) = 71,95/504 = 0,1427 \text{ кмоль} = 142,7 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 162,62/98 = 1,659 \text{ кмоль} = 165,9 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{SiF}_6) = 8,87/144 = 0,0616 \text{ кмоль} = 61,6 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 124,68/18 = 6,926 \text{ кмоль} = 6926 \text{ моль};$$

$$n(\text{CaSO}_4) = 495,76/136 = 3,645 \text{ кмоль} = 3645 \text{ моль}.$$

На стадии дозревания камерного суперфосфата помимо испарения воды также происходит реакция взаимодействия фосфорной кислоты с непрореагировавшим апатитом:



Материальный баланс стадии разложения апатитового концентрата представлен в таблице 8.

Таблица 8 – Материальный баланс стадии разложения апатита

Приход		Расход	
Вещество	кг	Вещество	кг
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	357,21	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	95,05
H <sub>2</sub> O	129,25	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	162,62
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	477,38	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	71,95
Примеси	30,31	CaSO <sub>4</sub>	495,76
–	–	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	8,87
–	–	H <sub>2</sub> O	124,68
–	–	Примеси	26,61
–	–	Потери	8,7
Всего:	994,3	Всего:	994,3

По данному уравнению, а также по уравнению (5) находим количество и массу прореагировавших и образовавшихся веществ:

Прореагировавшие вещества:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = (162,62 - x)/962,41 = 0,1035; x = 63,03 \text{ кг};$$

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 63,03/98 = 0,6432 \text{ кмоль};$$

$$n(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) = n(\text{HF}) = n(\text{H}_3\text{PO}_4)/7 = 0,6432/7 = 0,0919 \text{ кмоль} = 91,9 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) \cdot 5 = 0,0919 \cdot 5 = 0,4595 \text{ кмоль} = 459,5 \text{ моль};$$

$$m(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) = 0,0919 \cdot 504 = 46,32 \text{ кг};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,4595 \cdot 18 = 8,27 \text{ кг}.$$

Образовавшиеся вещества:

$$m(\text{HF}) = 0,0919 \cdot 20 = 1,84 \text{ кг};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1,84/3 = 0,61 \text{ кг};$$

$$n(\text{H}_2\text{SiF}_6) = 0,0919/6 = 0,0153 \text{ кмоль} = 15,3 \text{ моль};$$

$$m(\text{H}_2\text{SiF}_6) = 0,01532 \cdot 144 = 2,21 \text{ кг};$$

$$m(\text{H}_2\text{SiF}_6)_{\text{общ}} = 11,21 \text{ кг};$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{изменение по реакции}} = 8,27 - 0,61 = 7,66 \text{ кг};$$

$$m(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,4636 \cdot 252 = 116,83 \text{ кг}.$$

Масса улетучившегося вещества:

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{потер}} = 985,6 \cdot 0,02 = 19,71 \text{ кг};$$

$$m(\text{H}_2\text{SiF}_6)_{\text{потер}} = 11,22 \cdot 0,4 = 4,48 \text{ кг};$$

$$m_{\text{сум}} = 24,19 \text{ кг}.$$

Материальный баланс сушки представлен в таблице 9.

Таблица 9 – Общий материальный баланс стадии сушки суперфосфата

Приход		Расход	
Вещество	кг	Вещество	кг
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	95,11	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	211,94
$\text{H}_3\text{PO}_4$	162,62	$\text{H}_3\text{PO}_4$	99,51
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	71,95	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$	25,63
$\text{CaSO}_4$	495,76	$\text{CaSO}_4$	495,76
$\text{H}_2\text{SiF}_6$	8,87	$\text{H}_2\text{SiF}_6$	6,74
$\text{H}_2\text{O}$	124,68	$\text{H}_2\text{O}$	97,41
Примеси	26,61	Примеси	24,48
–	–	Потери	24,19
$\Sigma$	985,6	$\Sigma$	985,6

На стадии нейтрализации фосфорная кислота взаимодействует с костной мукой, содержащей 65,2 %  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , по уравнению:



С учетом примесей, массовое соотношение костной муки к содержащемуся в ней фосфату кальция равно:

$$\omega_{\text{фосфат}} = 1/0,652 = 1,5337$$

Соотношение массы вступающей в реакцию фосфорной кислоты и костной муки:

$$\frac{m_{\text{кисл}}}{m_{\text{мука}}} = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot 4}{M(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) \cdot 1,5337} = \frac{98 \cdot 4}{310 \cdot 1,5337} = 0,8245$$

Тогда остаточное содержание фосфорной кислоты в конечном продукте в пересчете на пентоксид фосфора находится по уравнению:

$$\frac{(99,51 - 0,8245x) \cdot 0,7245}{961,41 + x} = 0,05; x = 37,11 \text{ кг}; 0,8245x = 30,6 \text{ кг}$$

Количество прореагировавшей воды и образовавшегося дигидрофосфата:

$$m(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = m \cdot \omega_{\text{фосфат}} = 37,11 \cdot 0,652 = 24,2 \text{ кг};$$

$$n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 24,2/310 = 0,078 \text{ кмоль} = 78 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = n(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) \cdot 3;$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,078 \cdot 3 = 0,234 \text{ кмоль} = 234 \text{ моль};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,234 \cdot 18 = 4,21 \text{ кг};$$

$$m(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0,234 \cdot 252 = 58,97 \text{ кг}.$$

Остаточные содержания веществ:

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = 99,5 - 30,6 = 68,96 \text{ кг};$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 97,36 - 4,21 = 93,04 \text{ кг}.$$

Масса конечного продукта с учетом испарения фтористых соединений:

$$m(\text{H}_2\text{SiF}_6)_{\text{исп}} = 11,2 \cdot 0,4 = 4,48 \text{ кг};$$

$$m(\text{суперфосфат}) = 998,51 \text{ кг}.$$

Определение массовых долей веществ в конечном продукте:

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{142}{98 \cdot 2} = 0,7245$$

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \frac{142}{252} = 0,5634$$

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) (\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) = \frac{142}{504} = 0,282$$

$$m(\text{P}_2\text{O}_5) \text{H}_3\text{PO}_4 = 68,9 \cdot 0,7245 = 49,89 \text{ кг}$$

$$m(\text{P}_2\text{O}_5) \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 270,91 \cdot 0,5634 = 152,63 \text{ кг}$$

$$m(\text{P}_2\text{O}_5) (\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) = 25,63 \cdot 0,282 = 7,23 \text{ кг}$$

$$m(\text{P}_2\text{O}_5) = 50,89 + 154,34 + 7,52 = 209,75 \text{ кг}$$

$$\omega(\text{P}_2\text{O}_5) = \frac{212,15}{998,51} = 21 \%$$

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{93,04}{998,51} = 9,32 \%$$

Материальный баланс стадии нейтрализации представлен в таблице 10

Таблица 10 – общий материальный баланс конечного продукта

Приход		Расход	
Вещество	кг	Вещество	кг
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	211,94	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	270,91
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	99,51	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	68,96
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	25,63	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	25,63
CaSO <sub>4</sub>	495,76	CaSO <sub>4</sub>	495,76
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	6,74	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	6,74
H <sub>2</sub> O	97,36	H <sub>2</sub> O	93,04
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	24,2	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0
Примеси	37,99	Примеси	37,99
∑	998,51	∑	998,51

Пересчет материального баланса на 1 тонну продукта.

Количество прореагировавшего вещества на 1 тонну продукта будет равно:

$$1000/998,51 = 1,00149$$

Материальные балансы процессов в этом случае будут соответствовать данным таблицам 11-13.

Таблица 11 – Материальный баланс стадии разложения

Приход		Расход	
Вещество	кг	Вещество	кг
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	357,74	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	95,25
H <sub>2</sub> O	129,44	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	162,86
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	478,09	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	72,057
Примеси	30,36	CaSO <sub>4</sub>	496,5
Потери	8,71	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	8,88
–	–	H <sub>2</sub> O	124,87
–	–	Примеси	26,65
Всего:	987,07	Всего:	987,07

Таблица 12 – Материальный баланс стадии сушки

Приход		Расход	
Вещество	кг	Вещество	кг
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	95,25	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	212,26
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	162,86	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	99,66
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	72,06	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	25,67
CaSO <sub>4</sub>	496,5	CaSO <sub>4</sub>	496,5
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	8,88	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	6,75
H <sub>2</sub> O	124,87	H <sub>2</sub> O	97,5
Примеси	26,65	Примеси	24,52
		Потери	24,16
Всего:	987,07	Всего:	987,07

Таблица 13 – Материальный баланс стадии нейтрализации

Приход		Расход	
Вещество	кг	Вещество	кг
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	212,26	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	271,31
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	99,66	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	69,06
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	25,67	Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	25,67
CaSO <sub>4</sub>	496,5	CaSO <sub>4</sub>	496,5
H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	6,75	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	6,75
H <sub>2</sub> O	97,5	H <sub>2</sub> O	93,18
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	24,23	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	0
Примеси	37,45	Примеси	37,45
Всего:	1000	Всего:	1000

Материальный баланс разложения с учетом использования отработанной серной кислоты.

С учетом того, что при концентрации молибдена в готовом продукте свыше 0,11% свойства суперфосфата улучшаются незначительно, применение МОР в количествах, превышающий данный предел по молибдену является нецелесообразным. Соответственно, материальный баланс процесса рассчитывается для данного соотношения [25].

Пересчитаем содержания молибдена на МОР. Для этого, зная состав исходного МОР, определим его массу.

Состав исходного МОР, в массовых процентах:

$\text{H}_2\text{MoO}_4 - 32\%$ ;

$\text{HNO}_3 - 20\%$ ;

$\text{H}_2\text{SO}_4 - 25\%$ ;

$\text{H}_2\text{O} - 23\%$ .

Массовая доля молибдена в молибденовой кислоте:

$$\omega_{\text{Mo}}(\text{H}_2\text{MoO}_4) = 96/162 = 59,25\%$$

Массовая доля молибдена в МОР:

$$\omega_{\text{Mo}} = 0,32 \cdot 0,5925 = 0,1896 = 18,96\%$$

Тогда масса МОР на 1 тонну продукта:

$$\frac{1000 \text{ кг} \cdot 0,0011}{0,1896} = \frac{1,1 \text{ кг}}{0,1896} = 5,8 \text{ кг}$$

Соответственно рассчитаем массу компонентов МОР

$$\begin{aligned}m(\text{HNO}_3) &= 5,8 \cdot 0,2 = 1,16 \text{ кг}; \\m(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 5,8 \cdot 0,25 = 1,45 \text{ кг}; \\m(\text{H}_2\text{O}) &= 5,8 \cdot 0,23 = 1,33 \text{ кг}; \\m(\text{H}_2\text{MoO}_4) &= 5,8 \cdot 0,32 = 1,86 \text{ кг}.\end{aligned}$$

Расчитаем массу отработанной серной кислоты и технической серной кислоты, используемой для получения 1 тонны суперфосфата. Для этого определим сумму масс растворов этих кислот. Учитывая, что расход 68%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на тонну продукта составляет 526,08 кг (см. расчет теплового баланса), тогда можно вычислить массу раствора кислоты без учета МОР:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{раств})}) = 526,08 - 5,8 = 520,28 \text{ кг}$$

С учетом того, что МОР также содержит в своем составе серную кислоту, можно рассчитать массу и концентрацию серной кислоты в растворе без учета МОР:

$$\begin{aligned}m(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 357,74 - 1,45 = 356,29 \text{ кг}; \\ \omega(\text{H}_2\text{SO}_4) &= 356,29/520,28 = 0,6848 = 68,48\%.\end{aligned}$$

Таким образом, зная начальную концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в отработанной кислоте, равное 58%, можно рассчитать соотношение для смешения технической и отработанной серной кислоты для достижения заданной концентрации, равной 68,48%. Концентрация технической серной кислоты, по данным [16], составляет не менее 92,5 %, при этом наиболее часто используется кислота с концентрацией 94%. Расчитаем соотношение для смешения кислот. Для этого вычислим, как изменится концентрация кислот при их смешении:

$$68,48 \% - 58 \% (\text{отработ. кислота}) = 10,48 \%;$$



$$94\% (\text{технич. кислота}) - 68,48\% = 25,52\%$$

Составим соотношение:

$$\frac{25,52}{10,48} = 2,435$$

$$x + 2,435x = 520,28 \text{ кг (раствор)}$$

$$x = \frac{520,28}{3,435} = 151,46 \text{ кг} - \text{масса технической серной кислоты};$$

$$151,46 \cdot 2,435 = 368,82 \text{ кг} - \text{масса отработанной серной кислоты.}$$

## 2.5 Тепловой баланс разложения апатитового концентрата

На стадии кислотного разложения апатита основной вклад в изменение теплосодержания системы вносят реакции (1, 2, 5), следовательно, для расчета изменения энергии системы необходим расчет энтальпии этих реакций.

Стандартные энтальпии образования веществ, кДж/моль [19]:

$$\Delta H_{298}(\text{HF}) = -268,61$$

$$\Delta H_{298}(\text{CaF}_2) = -1214$$

$$\Delta H_{298}(\text{H}_3\text{PO}_4) = -1271,94$$

$$\Delta H_{298}(\text{CaSO}_4) = -1424$$

$$\Delta H_{298}(\text{H}_2\text{SO}_4) = -811,3$$

$$\Delta H_{298}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = -4125$$

$$\Delta H_{298}(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}) = -6795$$

$$\Delta H_{298}(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = -3418$$

$$\Delta H_{298}(\text{H}_2\text{O}) = -285,84$$

$$\Delta H_{298}(\text{SiF}_4) = -1548$$

$$\Delta H_{298}(\text{SiO}_2) = -859,3$$

$$\Delta H_{298}(\text{H}_2\text{SiF}_6) = -2404[20]$$

1 моль фторапатита можно представить как 1,5 моль фосфата кальция + 0,5 моль фторида кальция [20]. Стандартные энтальпии реакций  $\Delta H$  рассчитываются следующим образом:

$$\Delta H_{1(298)} = [\Delta H(\text{HF}) + 3 \cdot \Delta H(\text{H}_3\text{PO}_4) + 5 \cdot \Delta H(\text{CaSO}_4)] - [5 \cdot \Delta H(\text{H}_2\text{SO}_4) + \Delta H(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})] = -1076 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{2(298)} = [\Delta H(\text{HF}) + 5 \cdot \Delta H(\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})] - [7 \cdot \Delta H(\text{H}_3\text{PO}_4) + 5 \cdot \Delta H(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F})] = -230,83 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{3(298)} = [\Delta H(\text{SiF}_4) + 2 \cdot \Delta H(\text{H}_2\text{O})] - [4 \cdot \Delta H(\text{HF}) + \Delta H(\text{SiO}_2)] = -185,94 \text{ кДж}$$

$$\Delta H_{4(298)} = [\Delta H(\text{H}_2\text{SiF}_6)] - [2 \cdot \Delta H(\text{HF}) + \Delta H(\text{SiF}_4)] = -318,78 \text{ кДж}$$

Поскольку температура разложения не намного выше стандартной температуры, пересчетом теплового эффекта можно пренебречь. Тогда количество теплоты, выделившееся в ходе реакций, находится следующим образом:

$$Q = \Delta H \cdot n, \quad (10)$$

где  $Q$  – количество теплоты, кДж;

$\Delta H$  – энтальпия реакции, кДж/моль;

$n$  – количество вещества, моль.

Количество вещества по реакциям (1) и (2) находится в пересчете на HF, поскольку в данных реакциях это вещество присутствует со стехиометрическим коэффициентом, равным 1. Количество вещества по реакции (5) находится в пересчете на  $\text{SiO}_2$ . Тогда теплота реакций равна:

$$n_1(\text{HF}) = 729 \text{ моль};$$

$$Q_1 = -1076 \cdot 729 = -784404 \text{ кДж};$$

$$n_2(\text{HF}) = 75,5 \text{ моль};$$

$$Q_2 = -230,83 \cdot 75,5 = -17428 \text{ кДж};$$

$$\Delta H_5 = \Delta H_3 + \Delta H_4 = -504,74 \text{ кДж/моль};$$

$$Q_5 = -504,74 \cdot 61,6 = -31092 \text{ кДж};$$

$$Q_{\text{общ}} = -832924 \text{ кДж}.$$

Физическое тепло реагентов.

Концентрация серной кислоты в растворе перед реакцией:

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{357,74}{357,74 + 129,44} = 0,734$$

Пересчитывая концентрацию на 68%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , масса раствора равна:

$$m_{\text{р-ра}} = 357,74/0,68 = 526,08 \text{ кг}$$

Тогда масса испарившейся воды будет равна:

$$m_{\text{исп}} = 168,34 - 129,44 = 38,9 \text{ кг}$$

Теплоемкость 68% раствора серной кислоты при 60°C примем как 0,507 ккал/(кг·град) [21], или 2,1235 кДж/кг·град. Теплоемкость апатита примем как 0,795 кДж/кг [22]. Тогда физическое тепло реагентов будет равно:

$$Q = c \cdot m \cdot t, \quad (11)$$

где  $Q$  – количество теплоты, кДж;

$c$  – теплоемкость вещества, кДж/кг;

$t$  – температура вещества, °C.

Тогда физическое тепло исходных веществ рассчитывается следующим образом:

$$Q(\text{H}_2\text{SO}_4)_{68\%} = 2,1235 \cdot 526,08 \cdot 60 = 67310 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{апатит}} = 0,795 \cdot 478,09 \cdot 25 = 9502 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{примеси}} = 0,795 \cdot 39,07 \cdot 25 = 776 \text{ кДж}$$

$$Q_{\text{общ}} = 77588 \text{ кДж}$$

Суммарные статьи прихода тепла:

$$Q_{\text{сум}} = 832924 + 77588 = 911512 \text{ кДж.}$$

Физическое тепло продуктов

Теплота испарения воды:

$$Q_{\text{исп}} = 38,9 \cdot 2659 \text{ кДж/кг} = 103435 \text{ кДж}$$

Количество потерянного тепла, по данным расчетов основного аппарата:

$$Q_{\text{потер}} = 911512 \cdot 0,00636 = 5797 \text{ кДж}$$

Количество тепла, унесенное с пульпой:

$$Q = 911512 - 103435 - 5797 = 802279 \text{ кДж}$$

Тепловой баланс стадии разложения представлен в таблице 14.

Таблица 14 – тепловой баланс стадии разложения

Приход		Расход	
Статья прихода	кДж	Статья расхода	кДж
Q <sub>физич. раствор</sub>	68021	Q <sub>пульп</sub>	802329
Q <sub>физич. концентрат</sub>	10105	Q <sub>пар</sub>	103435
Q <sub>реакц</sub>	832974	Q <sub>потер</sub>	5798
Σ	911562	Σ	911562

## 2.6 Расчет основного аппарата и мощности мешалок

Основным аппаратом в производстве простого суперфосфата является суперфосфатная камера. На рисунке 2 показана непрерывно действующая суперфосфатная камера, обязательным элементом которой является мешалка.

Время пребывания пульпы в реакторе – 1,5 часа [23]. По данным источников [23] - [25], высота стандартной суперфосфатной камеры составляет соответственно 2,9 м, 2,4 м и 2,5 м, а диаметры равны 7,1 м, 6,8 м и 7,1 м соответственно. Так как высота камер не стандартизирована, выбираем среднюю высоту, равную 2,6 м, и диаметр, равный 7,1 м.

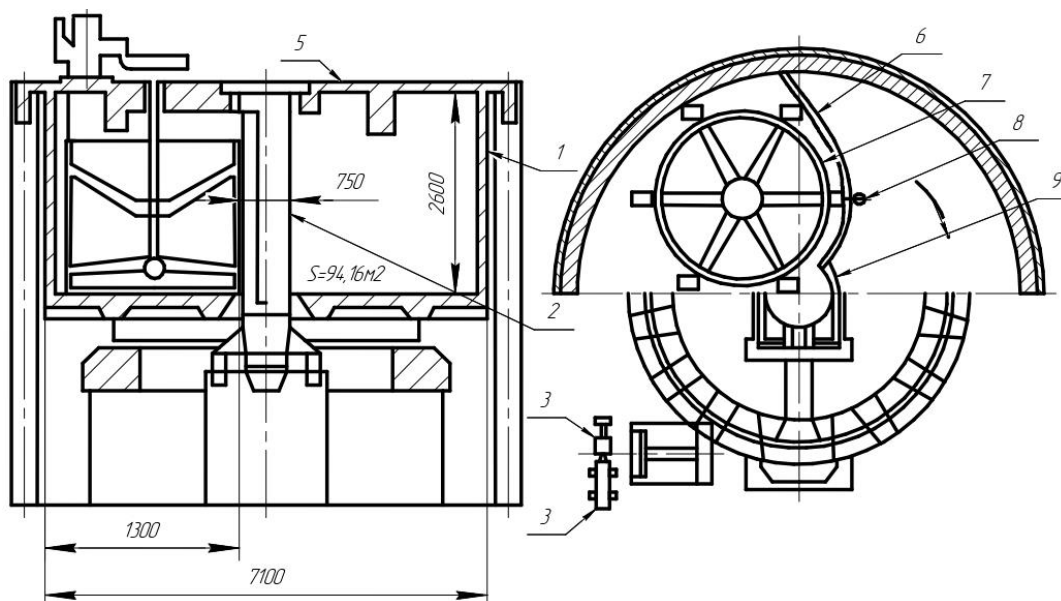


Рисунок 2 – Непрерывно действующая суперфосфатная камера

Потери тепла суперфосфатной камеры рассчитываются по формуле [26]:

$$Q_{\text{потер}} = \alpha_2 \cdot F \cdot (t_{\text{cm}} - t_{\text{в}}) \cdot \tau \quad (12)$$

где  $\alpha_2$  – коэффициент отдачи тепла от стенки к воздуху, равный  $9,3 + 0,058t_{\text{ст}}$ ,

$F$  – площадь внешней поверхности камеры,  $\text{м}^2$ ;

$t_{ст}$  – температура стенки, принимаемая как 55°C;

$t_{в}$  – температура воздуха, принимаемая как 20°C;

$\tau$  – время, с, принимаемое как 3600 с.

Поскольку величина  $F$  в данном случае больше 100, с учетом размеров камеры площадь внутренней поверхности будет равна 137 м<sup>2</sup>. Ориентировочное значение величины  $F$  примем как 150. Тогда:

$$Q_{нотер} = (9,3 + 0,058 \cdot 55) \cdot 150 \cdot 35 \cdot 3600 = 232000 \text{ кДж/ч}$$

При этом поток тепла на входе в камеру составит:

$$Q = 911562 \cdot 40 \text{ т/ч} = 36462480 \text{ кДж}$$

Таким образом, величина теплотерь составит 0,63 %.

Расчет мощности мешалок

В качестве мешалок используются стальные четырехлопастные мешалки. Параметры работы смесителя следующие:

- окружная скорость мешалок – 6 м/с для первой мешалки, 4,5 м/с для последующих трех мешалок;

- длительность перемешивания апатитового концентрата – 6 минут.

Поток вещества в смеситель составляет:

$$m = 517,16 + 526,08 = 1043,26 \text{ кг на 1 т продукта;}$$

$$m_{час} = 40 \text{ т/ч} \cdot 1,04326 = 41,73 \text{ т/ч}$$

Коэффициент заполнения смесителя, по данным [24, с.106], составляет  $720/1150 = 0,626$ , а рабочая емкость – 1,5 м<sup>3</sup>. Тогда, зная начальную плотность пульпы, равную 1500 кг/м<sup>3</sup>, рассчитаем объем смесителя по формуле:

$$V_{см} = \frac{V_{об} \cdot \tau \cdot (1 + \alpha)}{\varphi}, \quad (13)$$

где  $V_{об}$  – объемный расход реакционной смеси, м<sup>3</sup>/ч;

$\tau$  – время пребывания пульпы в смесителе, равное 0,1 ч;

$\alpha$  – коэффициент резерва мощности, равный 0,1 – 0,2; примем как 0,2;

$\varphi$  – коэффициент заполнения смесителя, равный 0,626.

Объемный расход смеси будет равен:

$$V_{об} = 41,73 \text{ т} / 1,5 \text{ т/м}^3 = 27,82 \text{ м}^3/\text{ч}$$

Тогда объем смесителя будет равен:

$$V_{см} = \frac{27,82 \cdot 0,1 \cdot 1,2}{0,626} = 5,333 \text{ м}^3$$

Учитывая, что смеситель состоит из четырех сообщающихся цилиндров, средний объем цилиндров будет равен:

$$V_{цил} = 5,333/4 = 1,333 \text{ м}^3$$

Расчитаем диаметр цилиндров с учетом их сообщения между собой. Для этого определим разницу между фактической емкостью смесителя и емкостью суммы составляющих цилиндров. Рабочая емкость смесителя по данным [24] составляет 1,5 м<sup>3</sup>, а диаметры и высоты цилиндров соответственно равны 0,9 и 1,15 м, соответственно их объемы будут равны:

$$V_{цил} = \pi \cdot 0,45^2 \cdot 1,15 = 0,732 \text{ м}^3;$$

$$V_{сум} = 0,732 \cdot 4 = 2,928 \text{ м}^3.$$

С учетом коэффициента заполнения, равного 0,626, объем смесителя равен:

$$V_{см} = 1,5/0,626 = 2,396 \text{ м}^3$$

Соответственно, номинальные объемы цилиндров будут в 1,222 раз больше расчетных и равны 1,629 м<sup>3</sup>. Тогда, принимая, что высота цилиндров относится к их диаметру как 1,15/0,9 = 1,278, рассчитаем размеры цилиндров:

$$V = \pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot h, \text{ } d \text{ примем как } x;$$

$$1,629 = \pi \cdot 0,25x^2 \cdot 1,278x;$$

$$0,32x^3 = \frac{1,629}{3,1415} = 0,519;$$

$$x^3 = 1,622; \text{ } x = 1,175; \text{ } 1,278x = 1,502;$$

$$d = 1,175 \text{ м};$$

$$h = 1,502 \text{ м} = 1,5 \text{ м}.$$

Чтобы найти формулу, по которой рассчитывается мощность мешалок, определим центробежный критерий Рейнольдса [27]:

$$Re_{цб} = \frac{\rho n d_m^2}{\mu}, \quad (14)$$

где  $\rho$  – плотность пульпы, по условиям принимаемая как 1500 кг/м<sup>3</sup>;

$n$  – число оборотов мешалки в секунду;

$d_m$  – диаметр мешалок, м;

$\mu$  – динамическая вязкость пульпы, Па·с.

Диаметр лопастной мешалки находится из соотношения  $d_m/d$ , которое для четырехлопастных мешалок составляет 0,2 – 0,4 [28]. Примем данное соотношение как 0,4. Тогда диаметр мешалки будет равен:



$$d_m = 1,175 \cdot 0,4 = 0,47 \text{ м}$$

Число оборотов мешалки в секунду рассчитывается по формуле [24, с.104]:

$$n = \frac{D}{\pi d_m}, \quad (15)$$

где  $D$  – окружная скорость мешалки, м/с.

По условиям окружная скорость первой мешалки составляет 6 м/с, а последующих – 4,5 м/с. Тогда число оборотов мешалки  $n$  будет равно:

$$n_{(1)} = \frac{6}{3,1415 \cdot 0,47} = 4,064 \text{ с}^{-1}$$

$$n_{(2-4)} = \frac{4,5}{3,1415 \cdot 0,47} = 3,048 \text{ с}^{-1}$$

Для расчета вязкости суспензии определим объемную долю твердого компонента суспензии. Принимая плотность апатита как 3200 кг/м<sup>3</sup> [29], тогда объем приходящего апатитового концентрата будет равен:

$$V_{an} = 517,16 \text{ кг} / 3200 \text{ кг/м}^3 = 0,16161 \text{ м}^3$$

Плотность 68% серной кислоты при 60 °С примем как 1,5528 г/см<sup>3</sup> [21, с.89], тогда объем приходящей серной кислоты будет равен:

$$V_{кисл} = 526,08 \text{ кг} / 1552,8 \text{ кг/м}^3 = 0,3388 \text{ м}^3$$

Тогда объемная концентрация твердой фазы  $\Phi$  будет равна:

$$\Phi = 0,16161 / (0,16161 + 0,3388) = 0,323$$

В таком случае для расчета вязкости пульпы воспользуемся формулой Гатчека для значений  $\Phi < 0,4$ :

$$\mu_{\text{сус}} = \mu_{\text{ж}} \cdot (1 + 4,5\Phi), \quad (16)$$

где  $\mu_{\text{сус}}$  – вязкость суспензии, Па·с;

$\mu_{\text{ж}}$  – вязкость жидкости, Па·с.

Вязкость 68% серной кислоты изменяется от 4 спз при 60°C до 2 спз при 100°C, или от 0,4 до 0,2 Па·с [21]. Для приближенного расчета критерия Рейнольдса примем значения вязкости равные 0,4 Па·с для первой мешалки и 0,2 Па·с для последующих мешалок, в которых температура реакционной смеси возрастает до 110 – 115 °С. Тогда:

$$\mu_1 = 0,4 \cdot (1 + 4,5 \cdot 0,323) = 0,981 \text{ Па}\cdot\text{с};$$

$$\mu_{2-4} = 0,2 \cdot (1 + 4,5 \cdot 0,323) = 0,491 \text{ Па}\cdot\text{с}.$$

Расчитаем центробежный критерий Рейнольдса по формуле (16):

$$Re_{\text{цб}(1)} = \frac{1500 \cdot 4,064 \cdot 0,47^2}{0,981} = 1373;$$

$$Re_{\text{цб}(2-4)} = \frac{1500 \cdot 3,048 \cdot 0,47^2}{0,491} = 2057.$$

Поскольку значения центробежного критерия Рейнольдса выше 100, для расчета мощности мешалки принимаем формулу [27, с. 429]:

$$K_N = 4 \cdot \frac{H_l}{d_m} \cdot Re^{0,33}, \quad (17)$$

где  $K_N$  – коэффициент мощности;

$H_l$  – высота мешалки, м;

$d_m$  – диаметр мешалки, м;

Re – центробежный критерий Рейнольдса.

$$K_{N(1)} = 4 \cdot \frac{1,5}{0,47} \cdot 1373^{0,33} = 138,511;$$

$$K_{N(2-4)} = 4 \cdot \frac{1,5}{0,47} \cdot 2057^{0,33} = 158,278$$

Соответственно мощность мешалки равна:

$$N = K_N \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d^2; \quad (18)$$

где N – мощность мешалки, Вт;

$K_N$  – критерий мощности;

$\rho$  – плотность среды, г/см<sup>3</sup>

n – число оборотов мешалки в секунду, с<sup>-1</sup>;

d – диаметр мешалки, м.

Тогда мощность мешалки находится следующим образом:

$$N_I = 138,511 \cdot 1,5 \cdot 4,064^3 \cdot 0,47^2 = 3081 \text{ Вт};$$

$$N_{2-4} = 158,278 \cdot 1,5 \cdot 3,048^3 \cdot 0,47^2 = 1485 \text{ Вт}.$$

Поскольку значения КПД приводов не приведены, для определения расчетной мощности возьмем средние значения КПД: КПД привода  $\eta_{пр} = 0,85$ ; КПД уплотнения  $\eta_{упл} = 0,94$ . Тогда расчетные мощности приводов составят:

$$N_{расч} = \frac{N}{\eta_{пр} \cdot \eta_{упл}}; \quad (19)$$

$$N_{расч(1)} = \frac{3081}{0,85 \cdot 0,94} = 3856 \text{ Вт};$$

$$N_{расч(2-4)} = \frac{1485}{0,85 \cdot 0,94} = 1859 \text{ Вт}.$$

По таблице[27, с. 439] выбираем соответственно двигатели типа МПО–1 с параметрами мощности 5,5 кВт и 250 оборотов в минуту для первой мешалки, и параметрами мощности 3 кВт и 200 оборотов в минуту для последующих мешалок.

## **2.7 Экономический эффект использования отработанной серной кислоты**

В себестоимости простого суперфосфата основная часть, порядка 89 – 93 %, приходится на исходное сырье [30] - [33]. Это связано с низким энергопотреблением технологического процесса. Вклад стоимости апатитового концентрата в стоимость усовершенствованного процесса остается неизменным; снижение себестоимости получаемого суперфосфата осуществляется за счет применения отработанной серной кислоты.

По данным на 2021 год, средняя стоимость апатитового концентрата составляет 17 778 руб/т [31]. В то же время, наблюдается резкий рост цен на техническую серную кислоту. По данным на 2021 год минимальная стоимость серной кислоты составляет 6500 руб/т [32], [34]. Отработанная серная кислота и молибденсодержащий отработанный раствор являются производственными отходами, поэтому их вклад в себестоимость товарного продукта равен нулю. Для оценки экономического эффекта применения отработанной серной кислоты проведем сравнение себестоимости готового продукта стандартной технологии и технологии с применением отработанной кислоты.

В стандартном технологическом процессе применяется исключительно техническая серная кислота. Учитывая, что расход сырья в пересчете на 100 %  $H_2SO_4$  составляет 357,74 кг, а применяемая кислота имеет концентрацию 94 %, тогда расход кислоты в стандартной технологии будет равен:

$$357,74 / 0,94 = 380,57 \text{ кг/т суперфосфата.}$$

Тогда стоимость технической кислоты будет равна:

$$6500 \text{ руб/т} \cdot 0,38057 = 2473,7 \text{ руб/т суперфосфата}$$

Учитывая расход апатитового концентрата, равный 505,43 кг, стоимость концентрата будет равна:

$$17\,778 \text{ руб/т} \cdot 0,50543 = 8985,53 \text{ руб/т суперфосфата}$$

Суммарная стоимость сырья будет равна:

$$8985,53 + 2473,7 = 11459,23 \text{ руб/т}$$

С учетом роста цен на техническую серную кислоту, примем долю сырья в общей себестоимости конечного продукта как 93 %. Тогда себестоимость продукта будет равна:

$$11459,23 \text{ руб} / 0,93 = 12321,75 \text{ руб}$$

Принимая, что в усовершенствованном процессе стоимость несырьевых расходов не изменяется, определим эти расходы:

$$12321,75 \text{ руб} - 11459,23 \text{ руб} = 862,52 \text{ руб}$$

Учитывая расход технической серной кислоты в усовершенствованном процессе, равный 151,46 кг на тонну суперфосфата, рассчитаем стоимость этой кислоты:

$$6500 \text{ руб/т} \cdot 0,15146 = 984,49 \text{ руб}$$

С учетом того, что все остальные статьи расхода остаются неизменными, составим таблицу 15 себестоимости суперфосфата.

Таблица 15 – Себестоимость простого суперфосфата [35].

Стандартный процесс		Усовершенствованный процесс	
Статья расхода	Стоимость, руб/т	Статья расхода	Стоимость, руб/т
Апатитовый концентрат	8985,53	Апатитовый концентрат	8985,53
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> техническая	2473,7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> техническая	984,49
Прочие расходы	862,52	Прочие расходы	862,52
Итого:	12321,75	Итого:	10832,54

Вывод: таким образом, применение отработанной серной кислоты позволяет добиться экономии, равной 1489,21 руб на тонну простого суперфосфата, или 12,09 % от стандартной себестоимости продукта.

## Заключение

Описаны физико-химические основы процесса и технология получения простого суперфосфата.

Проведен анализ исследований по применению отработанной серной кислоты в производстве простого суперфосфата. Показаны преимущества проведения процесса получения простого суперфосфата с применением отработанной серной кислоты в присутствии молибденсодержащего отработанного раствора.

Дана характеристика различных видов отработанной серной кислоты. Обоснован выбор технологии и исходного сырья для усовершенствованного технологического процесса.

Произведен расчет материального и теплового баланса технологического процесса производства простого суперфосфата. Уточнены расходы отработанной и технической серных кислот.

Проведен расчет мощности мешалок, устанавливаемых в непрерывнодействующей суперфосфатной камере. Выбраны соответствующие двигатели для них.

Приведена оценка экономического эффекта применения отработанной серной кислоты в усовершенствованном технологическом процессе по сравнению со стандартным процессом. Экономия составляет 1489,21 руб на тонну простого суперфосфата, или 12,09 % от стандартной себестоимости продукта

## Список используемой литературы и используемых источников

1. Бадикова А.Д. Разработка комплексной технологии переработки отработанной серной кислоты процесса алкилирования изоалканов алкенами. Вестник Башкирского университета. Т.17, №4, 2012. С.1739-1744
2. Водопьянова, С.В., Фомина Р.Е., Хацринова О.В. Технология простого суперфосфата. Учебное пособие. – 79 с.
3. Гумбатов, М.О. Усовершенствование технологии получения простого суперфосфата. Тезисы докладов ВОС «Перспективы развития производства серной кислоты и минеральных удобрений» М. НИУИФ, 1990, С. 73
4. Гурбанова, З. Р. Разработка технологии утилизации отработанной серной кислоты нефтехимической промышленности – Евразийский научный журнал (Курск) eISSN: 2410-7255, 2017 – С 285-286.
5. Гумбатов, М. О. Интенсификация процесса получения суперфосфата [Электронный ресурс] - [«Евразийский Научный Журнал №1 2016» \(январь\)](#)
6. Гумбатов, М.О., Очистка отработанной упаренной серной кислоты применяемой в производстве суперфосфата. Отчет НИС, ЦЗЛ, ССФЗ, 1990, 14с.
7. Гурбанова, З.Р. Разработка технологии утилизации отработанной серной кислоты нефтехимической промышленности [Электронный ресурс] – дата обращения 12.09.2021 – Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности.
8. ГОСТ 22275-90 Концентрат апатитовый.
9. ГОСТ 2184-2013 Кислота серная техническая.
10. ГОСТ 5956-78 Суперфосфат гранулированный из апатитового концентрата без добавок и с добавками микроэлементов.



11. Демин, В. С. Производство фосфоритной муки, суперфосфата и кремнефтористого натрия [Текст] : [Учеб. пособие для производ.-техн. курсов и техн. школ мастеров] / Под общ. ред. и с доп. А. И. Шерешевского. - Москва : Госхимиздат, 1955. - 192 с. : ил.; 23 см.
12. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко. – Л.: Химия, 1967 – 184 с.
13. Лопаткина Г. А., Богачев Г. Н., в кн.: Труды Уральского научно-исследовательского химического института, Свердловск, 1980, в. 50, С. 32.
14. Мухленов И. П. Общая химическая технология, том 2. – М. Высшая школа, 1977. – 79 с.
15. Орехов, И. И., Лаптев М. Я. Производство минеральных удобрений. Двойной суперфосфат. 1975. – 58 с.
16. Позин М. Е. Расчеты по технологии неорганических веществ, 1977. – с. 350.
17. Патент РФ № 0002495007. Способ переработки отработанной серной кислоты. Оpubл. 10.10.2013.
18. Позин, М.Е. Практические руководства по технологии неорганических веществ. М. Химия, 1987, 325 с.
19. Поникаров И. И., Поникаров С. И., Рачовский С. В. Расчеты машин и аппаратов химических производств и нефтегазопереработки (примеры и задачи). – 434 с.
20. SU793962A1 – Способ получения микроэлементного суперфосфата.
21. Справочник сернокислотчика, К.М.Малина 1971г. – 113 с.
22. Туркова Н. С. Процессы и аппараты: учебное пособие / Н. С. Туркова. Брянск : Брянский ГАУ, 2018. 130 с. Лань: электронно-библиотечная система. [Электронный ресурс] URL: <https://e.lanbook.com/book/133089> (дата обращения: 14.07.2021).
23. Тихомирова А. В. Основы получения неорганических веществ и материалов в промышленности: курс лекций: учебное пособие / А. В.

Тихомирова, Т. М. Шевченко. Кемерово : КузГТУ имени Т.Ф. Горбачева, 2017. 152 с. ISBN 978-5-906969-19-4. Лань: электронно-библиотечная система. [Электронный ресурс] URL: <https://e.lanbook.com/book/172552> (дата обращения: 14.07.2021).

24. Титов, В. Н. Жирные кислоты, триглицериды, гипертриглицеридемия, гипергликемия и инсулин : монография / В.Н. Титов, Т.А. Рожкова, В.А. Амелюшкина. — Москва : ИНФРА-М, 2021. — 197 с. + Доп. материалы [Электронный ресурс]. - (Научная мысль). — DOI 10.12737/13475.

25. Усов, Б. А. Технология специальных бетонов на серном и серобитумном вяжущих : учебное пособие / Б.А. Усов, Т.Н. Горбунова. — Москва : ИНФРА-М, 2020. — 260 с. — (Высшее образование : Магистратура). — DOI 10.12737/989593. - ISBN 978-5-16-014541-9. - Текст : электронный. - URL: <https://znanium.com/catalog/product/989593> (дата обращения: 21.10.2021).

26. Шадрина Е. М. Расчет энергосберегающих технологических установок учебное пособие: учебное пособие / Е. М. Шадрина, Н. А. Маркичев. Иваново : ИГХТУ, 2016. 98 с. Лань: электронно-библиотечная система. [Электронный ресурс] URL: <https://e.lanbook.com/book/96115> (дата обращения: 16.07.2021).

27. Эвенчик С. Д., Бродский А. А. Технология фосфорных и комплексных удобрений – М. Химия, 1987. – 136 с

28. [<https://www.bibliofond.ru/view.aspx?id=700306>] (дата обращения: 15.06.2021)

29. [<https://alto-group.ru/otchet/rossija/1614-rynok-apatitovogo-koncentrata-v-rossii-tekuschaja-situacija-i-prognoz-2020-2024-gg.html>] (дата обращения: 04.10.2021)

30. [<https://smart-lab.ru/blog/722055.php>] (дата обращения: 05.10.2021)

31. Christine Alewell, Bruno Ringeval, Cristiano Ballabio, David A. Robinson, Panos Panagos, Pasquale Borrelli. Global phosphorus shortage will be aggravated by soil erosion

32. HAVLIN, J.L.; BEATON, J.D.; TISDALE, S.L.; NELSON, W.L. Phosphorus. In: Soil fertility and fertilizers. Englewood Cliffs: Pearson Prentice Hall, 2005. p.160-197

33. SHARMA, V.K.; KAMATH, M.B. Effect of sulphur, phosphorus and calcium on sulphur utilization by mustard (*Brassica juncea* L.) and Pea (*Pisum sativum* L.). *Journal of Nuclear Agriculture and Biology*, , 1991, v.20, p.123-127.

34. Reassessment of Three Exemptions from the Requirement of a Tolerance for Alkyl Sulfates – United States environmental protection agency

35. Lee J. D. *Concise Inorganic Chemistry*. London : CHAPMAN and HALL, 1991. P. 38.