**ЗАВДАННЯ № 2 РОЗРАХУНОК ОСНОВНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВИРОБНИЦТВА ЕКСТРАКЦІЙНОЇ ФОСФАТНОЇ КИСЛОТИ**

### 2. 1. Загальні відомості про виробництво фосфатної кислоти

Сировиною для отримання фосфатної кислоти є фосфати

(мінерали апатити і фосфорити), що містять нерозчинний у воді фторапатит *Ca*5 (*PO*4 )3 *F* ; тому фосфор, що міститься в ньому не засвоюється рослинами. В зв'язку з цим процес переробки фосфатів полягає в тому, щоб перевести фосфор у сполуку, добре розчинну у воді. До таких сполук належить фосфатна кислота *H* 3 *PO*4 .

Розклад фторапатиту з утворенням фосфатної кислоти відбувається при взаємодії його з різними кислотами, наприклад, з сульфатною кислотою

*Ca*5 (PO4 )3 *F* + 5*H* 2*SO*4 = 3*H*3*PО*4 + 5*CaSO*4 + *HF* (1) та хлоридною кислотою

*Са*5 (PO 4 )3 *F* +10*HCl* = 3*H* 3 *PO*4 + 5*CaCl*2 + *HF* (2) або нітратної кислоти

## Ca5 (PO4 )3 F +10HNO3 = 3H 3 Po4 + 5Ca(NO3 ) 2 + HF . (3)

Але фосфатна кислота може бути отримана із фосфату також електротермічним методом, суть якого полягає в тому, що подрібнений фосфат змішують з вугіллям і різними добавками і потім нагрівають в електропечі. При температурі 1200-13000С відбувається розклад фторапатиту з утворенням елементарного Фосфору:

2*С*a (5 *PO*4 )3 *F* +15*C* + *H* 2*O* = 3*P*2 +15*CO* +10*CaO* + 2*HF* , (4) який виділяють, а потім спалюють в потоці повітря до оксиду:

# 2*P*2 + 5*O*2 = 2*P*2*O*5 . (5)

При взаємодії утвореного фосфатного ангідриду з водою отримують фосфатну кислоту:

# *P*2*O*5 + *H* 2*O* = 2*H* 3 *PO*4 . (6)

Завдання інженера-хіміка полягає в тому, щоб проаналізувати всі можливі хімічні способи отримання цільового продукту і вибрати найбільш економічно вигідний. В даному випадку результати наукових досліджень і аналіз роботи промислових установок показав, що нині найбільш дешеву фосфатну кислоту отримують при розкладі апатиту сульфатною кислотою (рівняння 1).

В районах з дешевою електроенергією (наприклад, поблизу потужних гідроелектростанцій) економічно вигідним може бути також електротермічний метод отримання фосфатної кислоти. В світовій промисловості приблизно 10% фосфатної кислоти виробляється на основі елементарного Фосфору, що отриманий електротермічним методом.

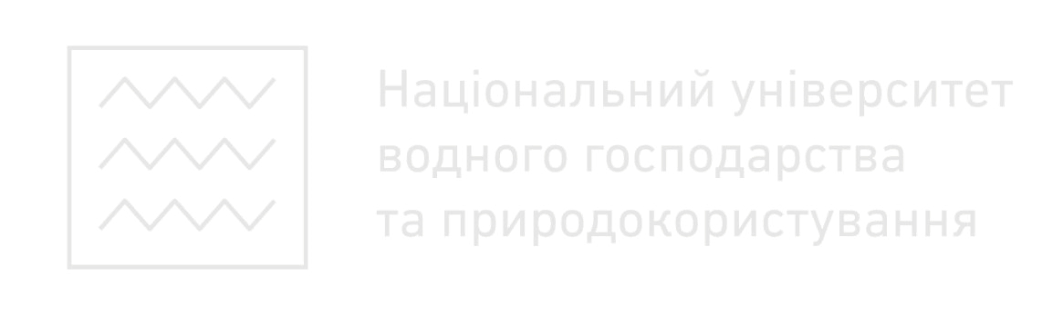
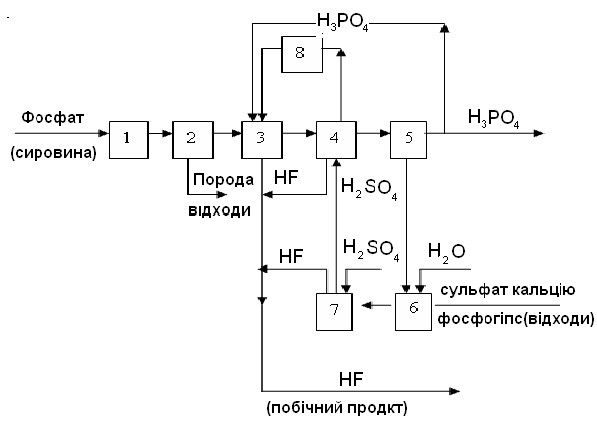


Рис.2. Принципова схема сучасного виробництва фосфатної кислоти:

1 - подрібнення фосфату; збагачення (флотація); 3, 4 - хімічний розклад; - виділення фосфатної кислоти; 6 - промивання фосфогіпсу; 7 – розбавлення H2SO4; 8 - охолодження пульпи.

Принципова схема сучасного виробництва фосфатної кислоти більш складна, - вона включає значно більше операцій (рис. 2): фосфат подрібнюють (операція 1), потім флотують (тобто збагачують, операція 2), в результаті чого вміст Р2О5 в фосфаті зростає від 10-15% до 30-40%. З підвищенням вмісту Р2О5 в фосфаті відповідно збільшується продуктивність всіх наступних стадій процесу. Збагачений фосфат подають в перший реактор 3, де фосфат змішується з фосфатною кислотою з утворенням пульпи, яку далі направляють в другий реактор 4. Сюди ж додають сульфатну кислоту. З другого реактора пульпу, що складається з фосфатної кислоти і кальцій сульфату , направляють на перший фільтр 5, де основна кількість фосфатної кислоти відділяється від кальцій сульфату. Частина отриманої фосфатної кислоти виводиться з процесу у вигляді готової продукції, а решта направляється в перший реактор 3. Осад після фільтра 5 містить крім кальцій сульфату значну кількість фосфатної кислоти, тому осад передають на другий фільтр 6, де сульфат промивають водою для вилучення фосфатної кислоти і виводять із процесу, як відходи виробництва (фосфогіпс). Промивна вода, що утворюється в фільтрі 6, представляє собою слабкий розчин фосфатної кислоти; цей розчин використовують для розбавлення 93%-ої сульфатної кислоти в змішувачі 7 до концентрації 70%.

Оскільки процес виділення фосфатної кислоти на фільтрах 5 і суттєво залежить від розміру кристалів напівгідрату кальцію, в реакторах 3 і 4 створюють умови, що сприяють утворенню крупних кристалів. Для цього частину пульпи з реактора 4 упарюють в вакуум-випаровувачі 8 і подають в перший реактор 3; при упарюванні температура пульпи знижується, а розмір кристалів напівгідрату кальцію збільшується. Таким чином одночасно регулюють і температурний режим процесу, і розмір кристалів.

В реакторах 3 і 4, а також у змішувачі 7 виділяється флуор гідрогену, який далі використовується для отримання флуористих

солей.

Таким чином, в сучасній схемі додана фізична операція (2), в якій передбачене збагачення фосфату. Хімічний розклад фосфату здійснюється в двох реакторах 3 і 4, а виділення фосфатної кислоти в двох фільтрах 5 і 6. Крім того, передбачений змішувач 7 і вакуумвипаровувач 8.

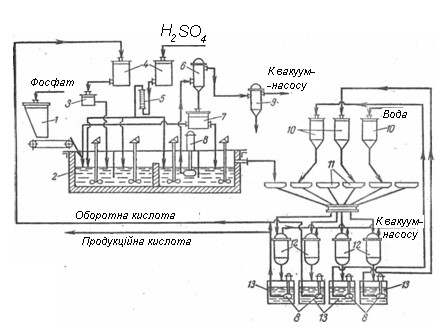


Рис. 3. Схема виробництва фосфатноъ кислоти сульфатно-кислим розкладанням:

*1 -* бункер; 2 *-* реактор; *3,* 5 *-* дозатори фосфатної і сульфатної кислот; *4, 10 -* напірні баки; *6 -* вакуум-випаровувач; 7 *–* розподілювач пульпи; *8*  *-* навантажувальні насоси; *9 -* конденсатор; *11*— *-* посудини карусельного вакуум-фильтра; *12 -* вакуум-збірник; *13 -* збірник фильтратів

## **2.2. Порядок виконання завдання**

1. Вивчити основні технологічні параметри процесу.
2. Виконати технологічні параметри процесу (згідно з варіантом).

**2.2.1. Визначення основних технологічних параметрів процесу.**

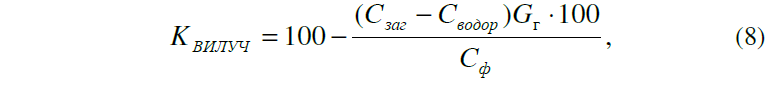
Повний розклад фосфату не означає повний перехід *P*2*O*5 в розчин внаслідок протікання вторинних процесів (виділення фосфатів феруму із перенасичених розчинів тощо), тому коефіцієнт розкладу фосфату, що характеризує ступінь розкладу фосфату, визначають за співвідношенням *CaO* : *SO*3 в фосфогіпсі. Якщо увесь кальцій оксид , що міститься в фосфаті зв’язаний з*SO*3 (якщо *SO*3 є в недостатку по відношенню до *CaO* ), то фосфат розкладається повністю - увесь кальцій фосфат перетворюється в гіпс.

Для кальцій сульфату відношення молекулярних мас *CaO* : *SO*3 рівне 0,7. Відповідно, при відношенні *CaO* : *SO*3 в фосфогіпсі , рівному або менше 0,7, коефіцієнт розкладу фосфату складає 100%; збільшення співвідношення *CaO* : *SO*3 свідчить про неповний розклад фосфату:



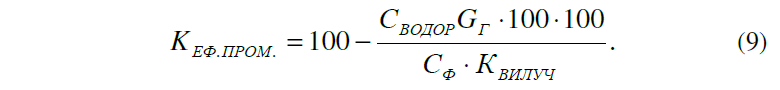
де *C*СаО і *C*SO3 - вміст *CaO* : *SO*3 в фосфогіпсі , маса %.

Коефіцієнт вилучення *KВИЛУЧ* (в %)переходу *P*2*O*5 в розчин, визначають за вмістом загальної і водорозчинної частини *P*2*O*5 в гіпсі:

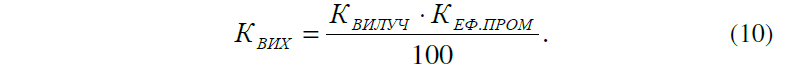


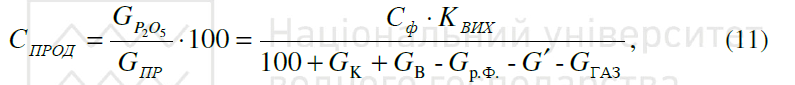
де *CЗАГ* - вміст загальної *P*2*O*5 в фосфогіпсі, %; *СВОДОР* - вміст водорозчинної *P*2*O*5 в фосфогіпсі, %; *С*Ф вміст *P*2*O*5 в фосфаті (на абсолютно суху речовину), %; *G*Г - гіпсове число, вихід сухого фосфогіпсу (*CaSO*4 ⋅2*H* 2*O*) на одиницю фосфату, при розрахунку за вмістом *CaO* в сировині.

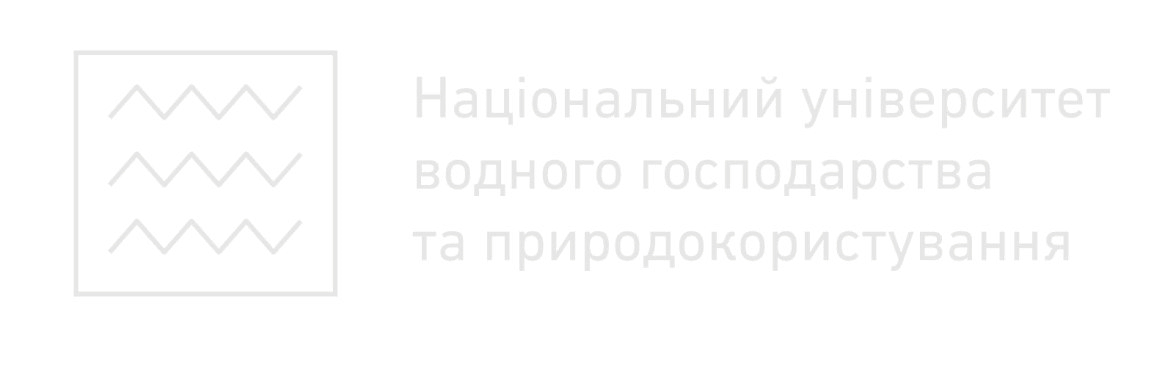
Коефіцієнт ефективності промивки фосфогіпсу *KЕФ*.*ПРОМ*. (в %) дозволяє оцінити втрати водорозчинної *P*2*O*5 в відхідному фосфогіпсі:



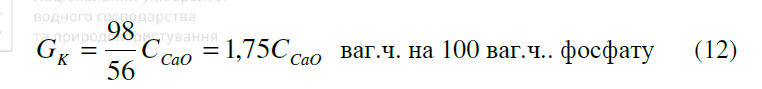
Коефіцієнт технологічного виходу *KВИХ* характеризує ступінь переходу *P*2*O*5 із вихідного фосфату в фосфатну кислоту; його визначають за формулою

Концентрацію *P*2*O*5 в фосфатній кислоті *СПРОД* (в %) визначають за формулою

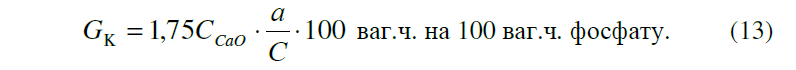
 де *G*P O2 5 - масова кількість*P*2*O*5 , який перейшов з 100 масової частки вихідного фосфату в продукційну кислоту; *СПРОД* - масова частка продукційної фосфатної кислоти, отриманої з 100 масової частки фосфату; число 100 в знаменнику - масова кількість фосфату , по відношенню до якого беруться всі інші величини; *G*K - масова кількість сульфатної кислоти насправді на 100 ваг.ч. фосфату; *G*B - кількість води , введеної в процес для промивки фосфогіпсу на 100 ваг.ч. фосфату; *G*р.ф. - масова кількість рідкої фази у відхідному фосфогіпсі на 100 ваг.ч. фосфату; *G*ГАЗ - масова кількість рідин, які виділяються в газову фазу при екстракції 100 ваг.ч. фосфату.



Нормою сульфатної кислоти називають кількість масових часток моногідрату *Н* 2SO4 на 100 ваг.ч. фосфату. Стехіометричну норму *Н* 2SO4 визначають виходячи з загального вмісту *СаО* в фосфаті ; вона дорівнює

де *CCaO* - вміст *CaO* в 100 ваг.ч. фосфату.

Якщо концентрація сульфатної кислоти *С* (в ваг. %), а коефіцієнт втрат її складає *а*, то витрати кислоти насправді:

 Масовий вихід пульпи *СП* визначають за формулою

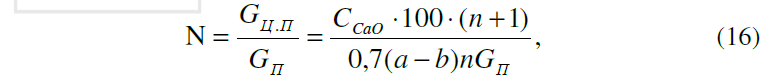
 де *n* –масове відношення Р:Т в пульпі.

Для апатитового концентрату гіпсове число *GГ* =1,6; для фосфоритів в середньому *GГ* =1,3.

Кількість розчину розчинення *G*р.рна 100 ваг.ч. фосфату розраховують за формулою

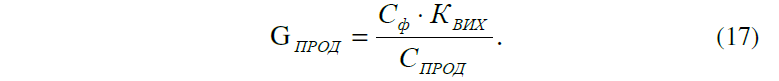
# *Gpp* = *GП* − (100 + *GК* −*GГАЗ*). (15)

Кратність циркуляції пульпи *N*  можна орієнтовно визначити за формулою

де: *а* і *b* –концентрації SO3 в рідкій фазі в останньому і першому екстракторах , %; *GЦ П*. - кількість циркулюючої пульпи, кг на 100 кг фосфатної сировини.

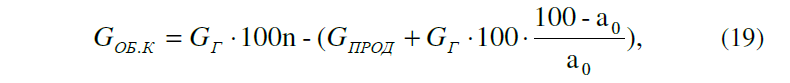
У більшості випадків задаються значенням кратності циркуляції пульпи і по ньому визначають кількість циркуліруючої пульпи.

Вихід продукційної фосфатної кислоти *СПРОД* (в кг) на 100 кг фосфату можна визначити за формулою

**Кількість води, необхідної для промивання фосфогіпсу Gв , визначають з рівняння матеріального балансу(на 100 кг фосфату):

*G*B = *GПРОД* + *GР.Ф*. + GГ ⋅100 + *GГАЗ* −100 −*GK*. (18)

Кількість оборотної фосфатної кислоти *GОБ*.*К* визначають за різницею між вмістом рідкої фази в пульпі і сумою кількостей продукційної фосфатної кислоти і рідкої фази фосфогіпсу після першої (основної) фільтрації. В розрахунку на 100 кг фосфату :



де а 0 - процентний вміст сухої речовини в фосфогіпсі після першої фільтрації.

Кількість першого фільтрату *Gф*1 (в кг) представляє собою суму кількостей продукційної фосфатної кислоти і оборотної кислоти:

**Изображение выглядит как текст

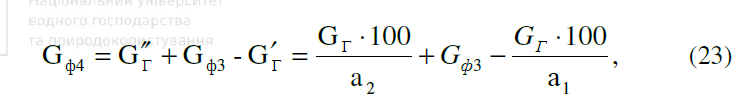
Автоматически созданное описаниеКількість другого фільтрату *GÔ* 2 , отриманого після першого промивання фосфогіпсу, визначається по різниці між кількістю розчину розбавлення до кількості оборотної фосфатної кислоти:

**Кількість третього фільтрату *GФ*3 , отриманого після другого промивання фосфогіпсу і введеного на першу промивку, визначать виключенням кількості вологого фосфогіпсу, що направляється на промивку *GГ*0 , з суми кількостей вологого фосфогіпсу, що першу отриманий після першого промивання *G*′*Г* і другого фільтрату:

Изображение выглядит как текст

Автоматически созданное описаниеде а1 - вміст сухої речовини в фосфогіпсі після першого промивання.

Кількість четвертого фільтрату*GФ*4 , отриманого після третього промивання фосфогіпсу , визначається за наступною формулою

де G′Г′ - кількість фосфогіпсу після другого промивання.

Об’єм екстракторів *V* за завданим часом взаємодії реагентів τ ( визначають на основі дослідних даних). При годинному об’ємі продукційної пульпи *Q* (вм3/ год ) корисний об’єм екстракторів (в м3 ):

Изображение выглядит как текст

Автоматически созданное описание

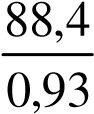
**2.2. Приклад**

Визначити витрату баштової та 93%-ної сульфатної кислоти для розкладу апатитового концентрату, що містить 51,5% СаО, якщо норма кислоти дорівнює 98% від стехіометричної кількості.

Розрахунок:

1. Витрата баштової сульфатної кислоти (концентрація 75% H2SO4) на розкладення 100кг апатитового концентрату за формулою (13) буде:

Изображение выглядит как текст

Автоматически созданное описаниеВитрата 93%-ної кислоти становить  = 95*кг* .

## **2.3. Контрольні запитання**

1. У чому полягає суть розкладу фторапатиту з утворенням фосфатної кислоти?
2. Опишіть хімічну модель процесу розкладу фторапатиту кислотами.
3. Обгрунтуйте найбільш оптимальний спосіб розкладу фторапатиту кислотами.
4. Охарактеризуйте електротермічний спосіб добування фосфатної кислоти з фосфату.
5. Складіть принципову схему сучасного виробництва фосфатної кислоти.
6. Назвіть способи збагачення сировини.
7. До яких типових процесів відноситься флотація?
8. Назвіть відходи виробництва фосфатної кислоти з фторапатиту.
9. Складіть функціональну схему виробництва фосфатної кислоти з фторапатиту.
10. Изображение выглядит как текст

    Автоматически созданное описаниеСкладіть операторну схему виробництва фосфатної кислоти з фторапатиту.
11. Складіть блокову схему виробництва фосфатної кислоти з фторапатиту.
12. Вкажіть основні параметри операції подрібнення фосфату.
13. Вкажіть основні параметри операції хімічного розкладу.
14. Вкажіть основні параметри операції виділення фосфатної кислоти.
15. Складіть схему промивання фосфогіпсу.
16. Що забезпечує процес промивання фосфогіпсу?
17. Що забезпечує часткове повернення фосфатної кислоти на операцію хімічного розкладу?
18. Що сприяє зміщенню рівноваги в бік добування цільових продуктів для реакції кислотного розкладання фторапатиту?
19. Назвіть основні параметри кислотного розкладу фторапатиту.
20. Вкажіть область використання фосфатної кислоти в народному господарстві.
21. Класифікацію фосфатних добрив.
22. Складіть функціональну схему виробництва суперфосфату.
23. Складіть операторну схему суперфосфату.
24. Складіть блокову схему суперфосфату.
25. Як визначається швидкість гетерогенних хімічних реакцій.

## **2.4. Варіанти для виконання контрольної роботи**

**Варіант 1 .** Визначити витрату баштової і 93%-ої сульфатної кислоти для розкладу 10т апатитового концентрату, що вміщує 51,5% *CaO* , якщо норма кислоти дорівнює 98% від стехометричної кількості.

**Варіант 2.** Визначити масовий вихід пульпи, кількість рідкої фази в пульпі і кількість розчину розбавлення при сульфатнокислотній екстракції фосфорної кислоти із 100 кг апатитового концентрату, якщо відношення Р:Т (по вазі) пульпи дорівнює 2,5:1, гіпсове число дорівнює 1,6, а кількість речовин, які виділяються в газову фазу, дорівнює 5 кг і витрата сульфатної кислоти (насправді) складає 117,9 кг.

**Варіант 3.** Визначитикратність циркуляції пульпи і кількість сульфатної кислоти, що надходить в останній і передостанній екстрактори при сульфатнокислій екстракції фосфатної кислоти з апатитового концентрату, що містить 51,5% *CaO* . Концентрація *SO*3 в рідкій фазі останнього екстрактора 2,5% і першого екстрактора 0,5%; відношення Р:Т в пульпі дорівнює 2,5:1, вихід продукційної пульпи складає 560 кг на 100 кг апатитового концентрату.

**Варіант 4.** Визначити кількість розчину розбавлення і циркулюючої пульпи при розкладі 1 т апатитового концентрату, що містить 3% флуору, якщо витрата 93%-ої сульфатної кислоти дорівнює 978,5 кг; гіпсове число 1,6; відношення Р:Т в пульпі 3:1; ступінь виділення флуору в газову фазу 20% від кількості його в сировині; кратність циркуляції пульпи дорівнює 6:1, а кількість випаруваної води в екстракторі складає 262 кг на 1 т апатиту.

**Варіант 5.** Розрахувати об’єм і число екстракторів, якщо кількість отриманої пульпи при екстракції фосфатної кислоти з апатитового концентрату складає 285,6 т/год; щільність пульпи γ=1,48 т/м3, а час перебування пульпи в екстракторах дорівнює 5 год.

**Варіант 6.**  Для отримання фосфатної кислоти з концентрацією 25%

*H* 3 *PO*4 використовують фосфорит, що містить (в ваг.%):

*P*2*O*5 ……….…………………………..27,5

*CaO* ………………………………..…..43,5 Флуор…………..………………………....2,5

На розкладання подається 92,5%-на сульфатна кислота. Визначити (на 1 т фосфориту) за реакцією розкладу: витрату сульфатної кислоти.

**Варіант 7.** Розрахувати об’єм і число екстракторів, якщо кількість отриманої пульпи при екстракції фосфатної кислоти з апатитового концентрату складає 150 т/год; щільність пульпи γ=1,48 т/м3, а час перебування пульпи в екстракторах дорівнює 5 год.

**Варіант 8.** Визначити витрату баштової і 93%-ої сульфатної кислоти для розкладання 15т апатитового концентрату, що вміщує 51,5% *CaO* , якщо норма кислоти дорівнює 98% від стехометричної кількості

**Варіант 9.**  Для отримання фосфатної кислоти з концентрацією 25% *H* 3 *PO*4 використовують фосфорит, що містить (в ваг.%):

*P*2O5……….…………………………..27,5

*CaO* ………………………………..…..43,5

Флуор…………..………………………....2,5

На розклад подається 92,5%-на сульфатна кислота. Визначити (на 1 т фосфориту) за реакцєю розкладу: кількість фосфорної кислоти, що утворилася, та фосфогіпсу.

**Варіант 10.**  Для отримання фосфатної кислоти з концентрацією 25% *H* 3 *PO*4 використовують фосфорит, що містить (в ваг.%):

*P*2O5 ……….…………………………..27,5

*CaO* ………………………………..…..43,5

Флуор…………..………………………....2,5

**Варіант 11 .** Визначити витрату баштової і 95%-ої сульфатної кислоти для розкладу 15т апатитового концентрату, що вміщує 51,5% *CaO* , якщо норма кислоти дорівнює 98% від стехометричної кількості.

**Варіант 12.** Визначити масовий вихід пульпи, кількість рідкої фази в пульпі і кількість розчину розбавлення при сульфатнокислотній екстракції фосфорної кислоти із 100 кг апатитового концентрату, якщо відношення Р:Т (по вазі) пульпи дорівнює 2,5:1, гіпсове число дорівнює 1,6, а кількість речовин, які виділяються в газову фазу, дорівнює 6 кг і витрата сульфатної кислоти (насправді) складає 127,9 кг.

Изображение выглядит как текст

Автоматически созданное описание**Варіант 13.** Визначитикратність циркуляції пульпи і кількість сульфатної кислоти, що надходить в останній і передостанній екстрактори при сульфатнокислій екстракції фосфатної кислоти з апатитового концентрату, що містить 40% *CaO* . Концентрація *SO*3 в рідкій фазі останнього екстрактора 2,5% і першого екс-трактора 0,5%; відношення Р:Т в пульпі дорівнює 2,5:1, вихід продукційної пульпи складає 560 кг на 100 кг апатитового концентрату.

**Варіант 14.** Визначити кількість розчину розбавлення і циркулюючої пульпи при розкладі 2 т апатитового концентрату, що містить 3% флуору, якщо витрата 93%-ої сульфатної кислоти дорівнює 978,5 кг; гіпсове число 1,6; відношення Р:Т в пульпі 3:1; ступінь виділення флуору в газову фазу 20% від кількості його в сировині; кратність циркуляції пульпи дорівнює 6:1, а кількість випаруваної води в екстракторі складає 262 кг на 1 т апатиту.

**Варіант 15.** Розрахувати об’єм і число екстракторів, якщо кількість отриманої пульпи при екстракції фосфатної кислоти з апатитового концентрату складає 385,6 т/год; щільність пульпи γ=1,48 т/м3, а час перебування пульпи в екстракторах дорівнює 5 год.