

5. ГОСТ 4013-48. Камень гипсовый для производства вяжущих.
6. ГОСТ 3210-77. Гипс

## **АККУМУЛЯТОРЛАРДЫ ӨНДЕУ КЕЗІНДЕ ПАЙДАҒА АСЫРЫЛМАҒАН КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫНАН КАЛЬЦИЙ СУЛЬФАТЫНЫҢ ЖАРТЫЛАЙ ГИДРАТЫН АЛУ ПРОЦЕСІН ЗЕРТТЕУ**

М.П. Арлиевский, Г.И. Власова, П.П. Власов Р.В. Куртенков

Өңделген күкірт қышқылды аккумуляторларды өңдеу кезінде түзілетін өнімдерді пайдаға асыру процестерін зерттеу жүргізілді. Күкірткүрамды қосылыстарды процестен шығару және тауарлық өнім – кальций сульфатының жартылай гидратын алу мүмкіншілігі көрсетілді.

## **INVESTIGATION ON THE PROCESS TO OBTAIN GYPSUM WITH SULPHURIC ACID RECOVERED FROM SPENT RECHARGEABLE BATTERIES**

M.P. Arlievsky, G.I. Vlasova, P.P. Vlasov, R.V. Kurtenkov

This study investigates the processes of utilization of values recovered from spent rechargeable batteries with sulphuric acid. The possibility exists to recover sulphur-containing substances and to reprocess them into the saleable calcium sulphate hemihydrate.

УДК: 631.855

## **РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРФОСФАТА ИЗ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ-ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВ**

**М.П. Арлиевский, Г.И. Власова, П.П. Власов Р.В. Куртенков**

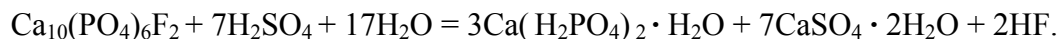
**РФ, Санкт-Петербург, ООО «ЛЕННИИГИПРОХИМ»  
RF, [St. Petersburg](#), Company Limited «LENNIIGIPROCHEM»**

*В работе проведено исследование процесса разложения фосфатного сырья серной кислотой, являющейся отходом химического производства. Определены основные параметры стадий технологического процесса – нормы расхода и оптимальная концентрация серной кислоты при использовании двух видов фосфатного сырья (Каратау и Вятско-Камского месторождений), температурный и временной режимы процесса. Получен стандартный простой аммонизированный суперфосфат.*

В ряде химических технологий отходом является серная кислота, использование которой из-за наличия в ней примесей является проблематичным. В данной работе проведены исследования возможности использования серной кислоты, содержащей в своем составе соединения азота, в производстве минеральных удобрений, в частности, простого суперфосфата.

Основными питательными элементами для растений являются азот, фосфор, калий, сера, кальций и магний. Простой суперфосфат содержит 4 из них. Благодаря содержанию в своем составе гипса он является хорошим структурообразователем почв и химическим мелиорантом. Так, при посевном способе внесения гранулированного суперфосфата под озимые хлеба прибавка урожая составляет в зависимости от типа почвы 2,2 – 2,9 ц с 1 га (доза суперфосфата 9,7 – 11,1 кг P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/га) /1/.

В основе производства простого суперфосфата лежит процесс разложения фосфатного сырья серной кислотой /2/, который можно представить следующим суммарным уравнением реакции:



Для проведения исследований использовано фосфатное сырье Вятско-Камского месторождения (поселок Рудничный) и фосфорит Каратау. В таблице 1 приведен химический состав фосфатного сырья, использованного в эксперименте.

Таблица 1 – Химический состав фосфатного сырья

	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S <sub>сульф</sub>	S <sub>общ</sub>	F	CO <sub>2</sub>	Влажность
Вятско – Камский фосфорит	23,0	38,7	0,6	11,0	4,7	4,5	0,4	1,0	2,3	6,4	1,0
Фосфорит Каратау	27,2	40,2	1,5	16,5	1,2	2,1	-	-	2,2	4,8	0,3

Серная кислота применялась в исследовании следующего состава (массовая доля %): моногидрата (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) – 62-65; окислов азота (N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) –1,7-2,5; нитросоединений – 0,14-0,2; азотной кислоты – 1,2-1,6, дымящая, с выделением бурого NO<sub>x</sub>.

Эксперименты по получению простого аммонизированного суперфосфата проводились на лабораторной установке периодического действия. Исследовались стадии разложения и аммонизации суперфосфатной пульпы. Отходящие из реактора газы содержащие окислы азота поглощались 0,1 н раствором NaOH.

Исследовалось влияние нормы серной кислоты на степень разложения фосконцентрата, влияние концентрации серной кислоты на процесс разложения, температурный режим и оптимальное время процесса разложения.

В суперфосфатной пульпе после процессов разложения и аммонизации определялись P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> общее, усвояемое, свободное, азот нитратный.

Анализ готового продукта по основным показателям проводился в соответствии с ГОСТ 20851.2.

Процесс разложения фосфоритного сырья проводился при нормах серной кислоты 105 и 110 % от стехиометрии и температурах 80 и 90 °С. Для увеличения связующих свойств суперфосфатной пульпы 93 % серной кислоты дозировалось на стадию разложения, а 7 % - на стадию аммонизации.

При разложении 25 % серной кислотой Вятско-Камского фосфорита в интервале температур 80 – 90 °С содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>сув за 2 часа увеличивается на ~ 1 %, до 7,5 и 8,0 %. В данном случае коэффициент разложения с повышением температуры на 10 градусов вырос с 90,4 до 96,4 %. Соответственно, снизилась влажность пульпы с 44,0 до 40,9 % за счет увеличения количества испарившейся воды.

Из приведенных данных видно, что с увеличением нормы серной кислоты со 105 % до 110 % степень разложения фосфата увеличивается с 90,4 до 95,2 %.

С повышением концентрации серной кислоты процесс разложения несколько ухудшается. Так для 50 % - ной кислоты, он составляет 89,6 %. Это связано с тем, что процесс протекает в загустевающей пульпе. Процесс схватывания пульпы начинался через час, о чем свидетельствовало и снижение числа оборотов мешалки.

Концентрация серной кислоты влияет на реологические свойства пульпы. При концентрации серной кислоты 25 % пульпа оставалась подвижной. При концентрации серной кислоты 50 % через 2 часа схватилась и превратилась в порошкообразный продукт.

В процессе разложения серной кислотой, содержащей азотную кислоту и окислы азота, ~ 15 минут после подачи всей кислоты происходит бурное выделение окислов азота. Данный процесс будет рассмотрен далее. Следует отметить, что при разложении карбонатов, содержащихся в фосфорите, наблюдается вспенивание, но образовавшаяся пена в случае равномерной подачи сырья достаточно быстро разрушается.

Процесс разложения фосфорита Каратау проводился в аналогичных условиях 25 %-ной и 40 % -ной серной кислотой.

Пульпа в течении всего процесса разложения оставалась подвижной, не схватывалась.

При увеличении нормы серной кислоты, поданной на разложение, степень разложения увеличивается. Особенно это эффективно в первые 0,5 часа. Так, с повышением нормы

кислоты на 5 % коэффициент разложения возрастает с 80,4 до 83,7 %. Одновременно увеличивается и содержание свободной кислоты в пульпе.

Процесс разложения фосфорита Каратау протекает несколько интенсивнее, чем Вятско-Камских фосфоритов. Коэффициент разложения через 1,5 часа достигает достаточных значений (87 – 90 %).

Максимально достигнутый коэффициент разложения составляет 95,6 %.

Учитывая хорошую подвижность полученных суперфосфатных пульп, проведен процесс разложения 40 % серной кислотой. Повышение концентрации кислоты несколько снижает коэффициент разложения сырья. Увеличение концентрации серной кислоты с 25 % до 40 % снижает коэффициент разложения сырья на 4,4 %. Чем ниже концентрация серной кислоты, тем крупнее образуются кристаллы и выше скорость разложения фосфата.

Плотность пульпы составляет 1,3-1,35 г/см<sup>3</sup>.

Таблица 2 – Показатели процесса разложения фосфоритного сырья

№ п. п	Условия проведения опыта	τ, час	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> усь, %	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> св, %	K <sub>p</sub> , %	Влажность пульпы при 18 °С
1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -25% H=105 %, 500 об/мин, t=80 °С	0,5	6,5/7,4		78,3/80,4	44,0/32,9
		1,0	6,7/7,8		80,7/84,8	
		1,5	6,9/8,0		83,1/86,9	
		2,0	7,5/8,5	3,1/4,1	90,4/92,4	
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -25% H=105 % 500 об/мин t=90 °С	0,5	7,4/7,5		89,2/81,5	40,9/30,3
		1,0	7,7/7,8		92,8/84,8	
		1,5	7,8/8,3		94,0/90,2	
		2,0	8,0/8,7	4,8/3,2	96,4/94,6	
3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -25 %, H=110 % 500 об/мин t=80°С	0,5	6,7/7,7		80,7/83,7	41,3/33,4
		1,0	7,0/8,6		84,3/94,4	
		1,5	7,7/8,8		92,8/95,6	
		2,0	7,9/8,8	3,5/4,8	95,2/95,6	
4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 40 % H=110 % 400 об/мин t=80°С	0,5	9,3		79,5/-	7,3
		1,0	9,5		81,2/-	
		1,5	9,9		84,6/-	
		2,0	10,1	4,5	86,3/-	
5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 50 % 350 об/мин t=80°С H=110 %	0,5	8,3		72,1/-	12,1
		1,0	10,1		87,8/-	
		1,5	10,2		88,7/-	
		2,0	10,3	2,1	89,6/-	
6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 40 % H=105 % 400 об/мин t=80°С	0,5	-/7,2		-/78,3	
		1,0	-/7,6		-/82,6	
		1,5	-/7,9		-/85,6	
		2,0	-/8,3	-/4,5	-/90,2	

(в числителе указаны данные для фосфоритов Вятско-Камского месторождения, в знаменателе для фосфоритов Каратау)

При аммонизации суперфосфатной пульпы свободные кислоты взаимодействуют с аммиаком с образованием сульфата и фосфата аммония.

Для аммонизации использовался 12 % раствор аммиачной воды. Продолжительность стадии аммонизации составляла 30 минут. Результаты опытов представлены в таблице 3.

На стадии аммонизации пульпы из Вятско-Камских фосфоритов несколько увеличивается содержание усвояемой формы  $P_2O_5$  за счет введения серной кислоты и увеличения степени разложения сырья.

Изменение нормы серной кислоты для 25 %-ной кислоты от 105 до 110 % повлияло на свойства аммонизированной пульпы. Влажность ее увеличилась от 23,11 % до 39,26 %. Содержание аммиака в пульпе колебалось в пределах 0,84 – 1,8.

Далее аммонизированная суперфосфатная пульпа направлялась на сушку.

В таблице 4 приведен состав аммонизированного суперфосфата в пересчете на сухое вещество.

Как видно из таблицы 4 повышение температуры разложения с 80 °С до 90 °С фосфатного сырья серной кислотой с 80 °С до 90 °С привело к повышению общего  $P_2O_5$  на 1 % и снижению содержания водного и усвояемого. Влияние на качество суперфосфата увеличения нормы серной кислоты на 5 % равносильно повышению температуры на 10 °С. Четкой закономерности влияния концентрации серной кислоты на качество суперфосфата не выявлено.

Таблица 3 – Анализ аммонизированной пульпы

Фосф. сырье	Свойства пульпы	Условия проведения опыта					
		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -25 %, Н=105 %, t=80 °С	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -25 %, Н=110 %, t=80°С	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 40 % Н=110 % t=80°С	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 50 % t=80°С Н=110 %	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -25 %, Н=105 % t=90°С	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 40 % Н=105 % t=80°С
Вятско-Камское месторождение	Щелочность, % NH <sub>4</sub> OH	1.1	0,95	1,8	0,84		
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> усв., %	7,6	9,6	10,5	10,4		
	Влажность пульпы при 18°С	23,1	39,3	8,64	8,45		
месторождение Каратау	Щелочность, % NH <sub>4</sub> OH	1.3	2,7			2,5	1,9
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> усв., %	8,0	7,9			8,2	7,8
	Влажность пульпы при 18°С	36,7	37,1			42,8	32,9

Таблица 4– Показатели качества готового продукта

Показатели	Состав готового продукта, %, при следующих технологических параметрах				
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -25% Н=105 %, t=80 °С	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -25 %, Н=110 % t=80°С	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -25% Н=105 % t=90 °С	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 40 % Н=110 % t=80°С	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 50 % Н=110 % t=80°С
∑P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14,19/14,9	15,54/14,5	15,2/15,2	14,74/15,1	14,43
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> водн	9,88/12,1	7,76/8,3	7,31/14,16	6,68/10,5	8,97
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> усв	11,97/12,3	10,8/14,15	10,4/14,38	12,27/12,0	10,11
NH <sub>4</sub>	3,83/3,9	3,54/4,4	5,14/3,4	0,61/2,7	2,38
NO <sub>3</sub>	2,56/2,2	2,4/4,34	3,35/2,4	2,12/3,15	0,57
щелочность	0,15/0,98	0,29/0,32	1,19/1,42	-/0,2	кислотность - 0,48

(в числителе указаны данные для фосфоритов Вятско-Камского месторождения, в знаменателе для фосфоритов Каратау)

В целом же, суперфосфат получился достаточно высокого качества. Общее  $P_2O_5$  находится в пределах 14,2 – 15,54 %.  $P_2O_5$  водн составляет порядка 50 % от общего содержания  $P_2O_5$ . Содержания аммиака в продукте может регулироваться, при необходимости, подачей аммиачной воды.

Серная кислота, поступающая на разложение фосфатного сырья, содержит азотную кислоту и окислы азота. При химическом взаимодействии происходит бурное выделение окислов азота.

Кроме того, при аммонизации суперфосфатной пульпы, содержащей нитраты, образуется нитрат аммония – взрывоопасное вещество, но присутствие в пульпе 5-10 % фосфата аммония уменьшают взрывоопасные свойства нитрата аммония.

Основное количество окислов азота выделяется в первые 15 минут после подачи серной кислоты. По данным химического анализа в щелочном растворе концентрация  $NO_3^-$  равна 420 мг/л.

Для предотвращения выделения окислов азота на стадию разложения подавался карбамид. При введении карбамида раствор щелочи не менял свою окраску на протяжении всего процесса разложения. Таким образом, уже качественный анализ подтвердил подавление карбамидом выделение окислов азота в газовую фазу.

В ходе эксперимента были получены следующие результаты по снижению степени выделения окислов азота:

- норма расхода карбамида 100% от стехиометрии - концентрация  $NO_3^-$  в полученном абсорбционном растворе – 100 мг/л;

- норма расхода карбамида 120 % от стехиометрии – 45 мг/л.

Таким образом, количество выделившихся окислов азота в присутствии карбамида снизилось почти в 10 раз.

Данные результаты с точностью  $\pm 10$  % распространяются как на Вятско-Камские фосфориты, так и на фосфориты Каратау. Количество выделившихся и поглощенных окислов азота определяется нормой расхода серной кислоты, поданной на разложение фосфатного сырья.

Введение карбамида в серную кислоту также подавляет выделение сероводорода на стадии разложения.

После завершения всех стадий готовый продукт имеет следующий ориентировочный состав, %:  $\Sigma P_2O_5$  – (14,0 – 15,5),  $P_2O_5$  водн – (6,0 – 10,0),  $P_2O_5$  усв – (10,0 – 12,5),  $NH_4$  – (0,6 – 6,0),  $NO_3^-$  – (2,0 – 3,5), щелочность – (более 0,1). Щелочность зависит от степени аммонизации. По данным показателям может быть произведен продукт как из Вятско-Камских фосфоритов, так и Каратау.

На основании проведенных исследований разработана технологическая схема производства аммонизированного суперфосфата.

### Список литературы

1. Д.А. Кореньков. Минеральные удобрения и их рациональное применение. М., 1969.
2. Е.Я. Мельников, В.П. Салтыкова, А.М. Наумова, Ж.С. Блинова. Технология неорганических веществ и минеральных удобрений. М., Химия, 1983.

### ӨНДІРІСТІҢ ҚАЛДЫҒЫ – КҮКІРТ ҚЫШҚЫЛЫНАН СУПЕРФОСФАТТЫ АЛУ ПРОЦЕСІН ӨНДЕУ

М.П. Арлиевский, Г.И. Власова, П.П. Власов Р.В. Куртенков

Жұмыста химиялық өндірістің қалдығы болып табылатын фосфаттық шикізатты күкірт қышқылымен ыдырату процесін зерттеу жүргізілді. Технологиялық үдерістің кезеңдерінің негізгі параметрлері - екі түрлі фосфатты шикізатты қолдану кезінде күкірт қышқылының оптималды концентрациясы, шығынның нормасы және процесстің температуралық және уақытша режимдері анықталды. Стандартты қарапайым аммонияланған суперфосфат алынды.

## RESEARCHING AND DEVELOPING THE PROCESS OF PRODUCTION SUPERPHOSPHATE USING SPENT SULPHURIC ACID

M.P. Arlievsky, G.I. Vlasova, P.P. Vlasov, R.V. Kurtenkov

The process of phosphate rock's decomposition by means of spent sulphuric acid was investigated. The basic parameters of the main technological stages, such as unit consumption and optimum concentration of sulphuric acid in decomposition of Karatau and Vyatka-Kama deposit's phosphate rocks, process's temperature and duration, were determined. A conventional ammonium superphosphate was obtained.

УДК 658.012; 621.36:661

## КОНТРОЛЬ И УПРАВЛЕНИЕ СТЕПЕНЬЮ РАЗВИТИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГИ В РУДНОТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕЧИ

А.А. Педро, М.П. Арлиевский, Р.В. Куртенков, А.П. Суслов

ООО «ЛНГХ», СПГГУ

*На примере фосфорной печи рассматривается характер влияния изменения напряжения и тока на распределение мощности в руднотермической печи между дугой, шунтирующим ее сопротивлением и расплавом.*

По так называемой энергетической классификации руднотермических процессов, предложенной в свое время М.С.Максименко /1/, каждый технологический процесс, осуществляемый в электропечи, наиболее эффективно протекает при определенном соотношении энергии, выделяемой в дуге ( $p$ ), и энергии, выделяемой в сопротивлении материалов, заполняющих ванну печи ( $q$ ). Это объясняется тем, что наличие дуги в руднотермической печи носит неоднозначный характер. Высокие температуры в области горения дуги не только повышают скорость восстановительной реакции, но и способствуют развитию нежелательных побочных процессов: диссоциации целевых продуктов (карбид кальция), процессов пылеобразования, когда к частицам шихты, механически увлекаемым газами, покидающими печь, прибавляются конденсаты паров элементов шихты и их оксидов, что ведет к загрязнению целевого продукта (фосфор).

Конденсируясь в верхних горизонтах ванны печи, пары, образующиеся в области горения дуги, способствуют спеканию шихты, ухудшая ее газопроницаемость. В результате на колошнике образуются так называемые «свищи», когда газы из печи выходят по отдельным каналам, а не по всему сечению ванны. Температура отходящих газов при этом повышается, что приводит к росту температуры на колошнике и под сводом и росту тепловых потерь с отходящими газами.

Однако, в отдельных процессах, в которых необходимой стадией является предварительная газификация ряда компонентов шихты(производство кристаллического кремния), определенная степень развития дуги допустима и даже желательна.

Отсюда следует, что контроль степени развития электрической дуги, т.е. мощности, выделяемой в ней, имеет большое практическое значение.

Непосредственный прямой контроль степени развития дуги в руднотермической печи представляет значительные трудности, главным образом, из-за труднодоступности реакционного пространства, наличия высоких температур и агрессивности среды. Однако в последнее время все шире разрабатываются и делаются попытки применения косвенных методов контроля развития дуги, основанных на использовании явлений, сопровождающих ее горение, в том числе и на использовании изменения гармонического состава напряжения и тока электродов /2,3/.