

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОСФОРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СИРИЙСКИХ ФОСФОРИТОВ

Клименко Р.Н., Тошинский В.И., Дудка С.В.

ОАО «Сумыхимпром», Национальный технический университет «ХПИ»

klimenko@sumykhimprom.org.ua

Проектирование технологического оборудования для проведения какого-либо физико-химического процесса осуществляется на основании его математической модели. Она в свою очередь может рассматриваться как функциональная зависимость степени протекания процесса от технологических параметров. При этом одним из основных задач моделирования является описание кинетики протекания процесса [1].

Авторами проведены исследования кинетических закономерностей фосфорнокислотного разложения сирийского фосфорита – сырья промышленности фосфорных удобрений.

Фосфорнокислотное разложение фосфоритов представляет собой сложный физико-химический процесс. Основной его качественной характеристикой является степень разложения α [2]. Степень разложения рассматривается как функция основных факторов, влияющих на полноту протекания реакции: температура проведения экстракции, время взаимодействия реагентов, концентрация и норма расхода используемой фосфорной кислоты, фракционный состав фосфорита и пр. Процесс разложения фосфорита исследован в следующих условиях:

- температура T : 20 - 90 °C;
- время экстракции τ : 15 - 90 мин;
- концентрация кислоты C : 25 – 31 % P_2O_5 ;
- норма расхода кислоты N : 1,0 – 3,0;
- фракция фосфорита: 0,05 – 5 мм.

На основании имеющихся представлений о механизме протекания реакции фосфатного сырья с кислотами, для описания кинетической модели процесса предложено уравнение Ерофеева-Колмогорова, которое в логарифмической форме имеет вид [3]:

$$\ln\left(-\ln\left(1 - \frac{\alpha_{\text{тек.}}}{\alpha_{\text{макс.}}}\right)\right) = \ln K + n \ln \tau \quad (1)$$

где $\alpha_{\text{тек.}}$ – степень разложения в момент времени τ ; $\alpha_{\text{макс.}}$ – достигнутая максимальная степень разложения; K – экспериментальная константа скорости реакции; n – константа, принимающая в кинетической области прохождения реакции значения $n > 1$, а в диффузионной $1 \geq n \geq 0,5$.

Экспериментальные данные удовлетворительно описываются линейной функцией в координатах $\ln \tau - \ln\left(-\ln\left(1 - \frac{\alpha_{\text{тек.}}}{\alpha_{\text{макс.}}}\right)\right)$, что дает основание для использования уравнения (1) в кинетической модели процесса. Рассчитанные величины приведены в табл. 1.

Таблица 1. Кинетические параметры уравнения (1).

№ пп	Температура t , °C	n	K
1	20	0,9439	0,068
2	50	0,9426	0,076
3	70	0,9419	0,082
4	90	0,9413	0,093

Вычисленное значение константы n , которое для всех температурных режимов составило $\approx 0,94$, указывает на диффузионный характер процесса разложения фосфорита ($1 > n = 0,94 > 0,5$).

Константа скорости реакции связана с константой K уравнения (1) следующим равенством:

$$k = n \cdot (K)^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

В соответствии с уравнением (2) рассчитаны константы скорости реакции разложения сирийского фосфорита. Для температур 20, 50, 70 и 90 °C они соответственно составляют 0,055; 0,061; 0,066 и 0,075.

Зависимость логарифма константы скорости реакции $\ln k$ от обратной температуры $1/T$ в диапазоне температур 293 – 363 К удовлетворительно описывается линейной функцией (достоверность аппроксимации R^2 составляет 0,98). На основании этого вычислено значение соотношения A/R , которое составляет 457,42; энергия активации процесса разложения фосфорита составляет 3,803 кДж/моль, предэкспоненциальный множитель равен 0,32. С учетом установленных величин уравнение Аррениуса принимает вид:

$$k = 0,32 \exp\left(-\frac{3803}{RT}\right). \quad (3)$$

Столь низкое значение энергии активации, составляющее 3,803 кДж/моль, позволяет предположить, что лимитирующей стадией реакции разложения фосфорита является совокупность диффузионных процессов переноса ионов H^+ к поверхности фосфорита и отвода продуктов взаимодействия из зоны реакции в объем реакционной массы.

Установлены оптимальные величины технологического процесса фосфорнокислотного разложения сирийского фосфорита: время разложения 60 мин, фракция фосфорита 0,1 – 0,5 мм.

Математической обработкой экспериментальных данных получены функциональные зависимости степени разложения фосфорита от температуры, нормы и концентрации применяемой кислоты. Для каждой из вышеуказанных функций определены точки максимума, соответствующие максимальным значениям степени разложения для каждого из параметров. Максимум функции $\alpha=f(T)$ соответствует 90,1°C; функции $\alpha=f(C)$ 30,5% P_2O_5 ; функция $\alpha=f(N)$ в интервале 1,0 – 3,0 N монотонно возрастает и максимума не имеет. Методами статистической обработки данных установлены коэффициенты обобщенной функции $\alpha=f(T, N, C)$, уравнение которой имеет вид:

$$\alpha = 0,450 \cdot T + 9,388 \cdot N + 1,166 \cdot C \quad (4)$$

Погрешность расчета степени разложения по уравнениям (1) и (4) не превышает 10%, что указывает на адекватность предложенных моделей для описания процесса фосфорнокислотного разложения фосфорита.

Таким образом, установлены оптимальные параметры проведения процесса разложения сирийского фосфорита. Обобщенное уравнение функции $\alpha=f(T, N, C)$ позволяет определить значения основных технологических параметров процесса экстракции при заданной степени разложения.

1. Холоднов В.А., Дьяконов Е.Н., Иванова Е.Н. Математическое моделирование и оптимизация химико-технологических процессов. – Санкт-Петербург.: НПО «Профессионал», 2003.
2. Харигов А.М., Цейтлин М.А., Тошинский В.И., Райко В.Ф. Кислотное разложение фосфорита. Математическое моделирование кинетики // Хімічна промисловість України. – 2004. – №2. – С. 40-42.
3. Химическая кинетика и катализ. / Панченков Г.М., Лебедев В.П. М.: Химия, 1985.