

экономический эффект за счет уменьшения запаса по качеству товарных продуктов.

Литература

1. Лисицын Н.В., Гошкин В.П., Поздяев В.В., Кузичкин Н.В. Методология построения системы оптимального компаундирования товарных нефтепродуктов // Химическая промышленность. – 2003. – № 8. – С. 15–20.
2. Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т., Фан Ф. Разработка базы данных по октановым числам для математической модели процесса компаундирования товарных бензинов// Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318, № 9. – С. 75–80.
3. Киргина М.В., Иванчина Э.Д., Долганов И.М., Смышляева Ю.А., Кравцов А.В., Фан Фу. Моделирование процесса приготовления товарных бензинов на основе учета реакционного взаимодействия углеводородов сырья с высокооктановыми добавками // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – №4. – С. 3–8.

УДК 631.841

КИНЕТИКА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ ПОЛУЧЕННЫХ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКОЙ ОБЕДНЕННЫХ ФОСФОРИТОВ

Рыщенко И.М., Савенков А.С., Белогур И.С., Свергунова В.А.

*Николенко Н.В., *Калашникова А. Н.

КИНЕТИКА НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ РОЗЧИНІВ ОТРИМАНИХ АЗОТНОКИСЛОТНОЇ ОБРОБКИ З ЗБІДНЕНИХ ФОСФОРИТІВ

Рищенко І.М., Савенков О.С., Белогур І.С., Свергунова В.А.

*Ніколенко М.В., *Калашникова А. М.

KINETICS OF NEUTRALIZATION NITRIC ACID SOLUTIONS DERIVED FROM PHOSPHATE-DEPLETED

Ryshchenko I.M., Savenkov O.S., Belohhur I.S., Sverhhunova V.A.

*Nikolenko M.V., *Kalashnikova A. M.

Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков, Украина

savenkov@kpi.kharkov.ua

*Украинский Днепропетровский химико-технологический университет, г. Днепропетровск, Украина

n_nikolenko@ukr.net

Предложено при анализе переработки низкосортных руд и концентратов и анализе реакций, протекающих в таких многокомпонентных системах, учитывать ионное равновесие в нейтрализованных растворах. Проведены теоретические и экспериментальные

исследования, которые позволяют обосновать физико-химические основы технологии получения удобрений заданного состава.

Ключевые слова: фосфорит, азотная кислота, гидрат аммиака, нейтрализация, кинетика, растворение

Запропоновано при аналізі переробки низькосортних руд і концентратів вітчизняних родовищ і реакцій, що протікають в таких багатокомпонентних системах, враховувати іонну рівновагу в нейтралізованих розчинах. Приведені теоретичні та експериментальні дослідження, які дозволяють обґрунтувати фізико – хімічні основи технології і отримувати добрива заданого складу.

Ключові слова: фосфорит, азотна кислота, гідрат аміаку, нейтралізація, кінетика, розчинення.

Proposed at analalize processing of low-grade ores and concentrates of domestic deposits and reactions in such multicomponent systems, consider the ionic balance in the neutralized solution. Theoretical and experimental studies that can justify the physico-chemical fundamentals of fertilizer and receive a given composition.

Keywords: phosphorite, nitric acid, hydrate ammonia, neutralization, kinetics, dissolution.

Получение информации о кинетике химико-технологического процесса, является необходимым условием для последующего моделирования его в промышленном масштабе. Для определения показателей непрерывного процесса следует детально изучить закономерности отдельных стадий, чтобы получить математическое описание в виде системы уравнений, решение которой позволит предсказать характер его протекания. Особое значение это имеет при изучении гетерогенных процессов, скорость которых зависит не только от концентрации реагентов и температуры, но и от состояния агломератов вещества, в конденсированном состоянии.

Наиболее важной стадией технологии NP-удобрений является стадия нейтрализации маточного раствора, полученного путем разложения азотной кислотой низкосортного фосфорита [1-3].

Для экспериментов использовали Ново-Амвросиевский концентрат Донецкого месторождения следующего состава (% масс.): P_2O_5 10–13; CaO 28–32; SiO_2 28–30; CO_2 3–5; Fe_2O_3 3–5. Разложение проводили с помощью азотной кислоты.

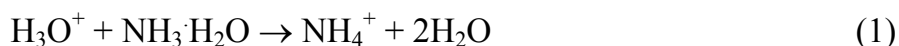
В результате образуется азотнокислотный раствор, который состоит из (% масс.): HNO_3 4,5–5,0; H_3PO_4 8,0–9,0; $Ca(NO_3)_2$ 37,5–40,0; $Mg(NO_3)_2$ 2,0–3,0; $(Fe,Al)(NO_3)_3$ 3,3–4,0; $(K,Na)NO_3$ 0,05–1,0, а также шлам SiO_2 в пересчете на оксид 10–15% и в газовую фазу выделяется CO_2 , HF, NO_x 3–5%.

В интервале температур (40–60°C) степень извлечения P_2O_5 из концентрата составила 97–98%. Концентрация азотной кислоты для разложения сырья составляет 54–58% HNO_3 . При разложении сырья 56% азотной кислотой (норма 110–120% от стехиометрической) практически полностью извлекается P_2O_5 в течении 30 мин., при перемешивании реакционной массы 110–250 об/мин ($Re=5900-12600$) [4–5].

Для нейтрализации азотно-кислотного раствора использовали гидрат аммиака (~25%) и при pH=3 получен раствор жидких комплексных удобрений, содержащих N, P_2O_5 , CaO [6].

Для описания процесса нейтрализации азотнокислотного раствора проанализирована вероятность химических превращений в рассматриваемой системе.

Поскольку концентрация гидратированных молекул NH_3 на порядок выше, чем ионов NH_4^+ и OH^- то реакцию нейтрализации можно представить в виде:



Вместе с тем, общепринято рассматривать реакцию нейтрализации в виде:



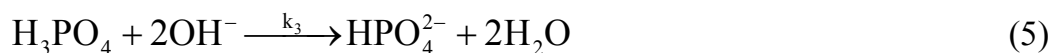
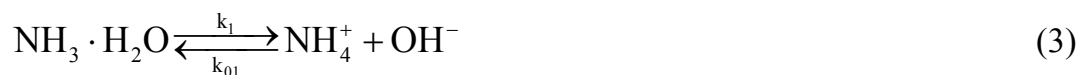
Очевидно, что перенос протона с частицы H_3O^+ на гидратированную молекулу аммиака или на ион OH^- должен характеризоваться различной скоростью. Дело в том, что неподеленная электронная пара атома азота в аммиаке уже занята протоном молекулы воды. Поэтому протон с H_3O^+ может перейти только на атом кислорода частицы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Однако, если рядом будет находиться ион OH^- , то можно предположить, что вторая реакция будет реализована с большей вероятностью из-за различий в эффективных зарядах на атомах кислорода в молекуле воды и гидроксид-ионе. После снижения концентрации OH^- равновесие реакции диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ сместится вправо и в растворе появятся новые ионы OH^- .

Таким образом, из возможных каналов протекания реакции нейтрализации реакцию между H_3O^+ и OH^- следует рассматривать в качестве базовой. Она должна протекать более быстро и скорость нейтрализации будет контролироваться скоростью диссоциации $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Интересно отметить, что реакцию нейтрализации молекул H_3PO_4 также можно рассматривать как перенос протона с молекулы кислоты на OH^- -ион. Также имеет смысл рассматривать процесс формирования гидроксокомплексов железа как процесс переноса протонов с молекулы воды их гидратной оболочки на рядом расположенные OH^- -ионы.

Таким образом, схему химических превращений в процессе нейтрализации растворов полученных азотнокислотной обработкой обедненных фосфоритов можно представить реакциями между OH^- -ионами и другими участниками процесса нейтрализации (H_3O^+ , Fe^{3+} , Ca^{2+} и H_3PO_4):

Схема химических превращений имеет следующие возможные маршруты реакций:

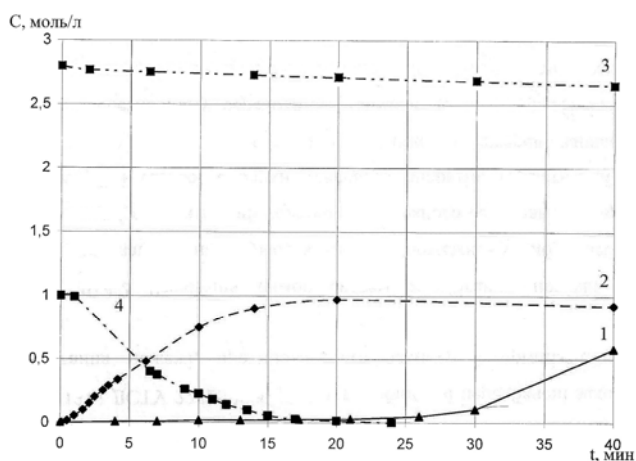


Результаты исследований многокомпонентной системы по изменению концентрации ионов (С) от времени (t) приведены в табл.1 и на рис. 1-3.

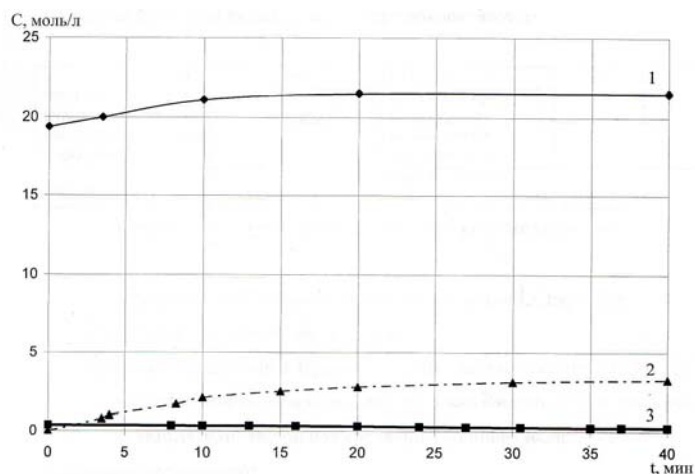
Таблица 1

Концентрации ионов и молекул в азотнокислом растворе в зависимости от времени нейтрализации при $T=70^{\circ}\text{C}$ и $\text{pH}=3$

Компонент	Время нейтрализации, мин								
	0	4	8	10	14	21	26	30	40
H_3O^+	0,11	0,08	0,07	0,06	0,05	0,03	0,02	0,015	0,01
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,35	2,0	1,7	1,3	0,9	0,4	0,38	0,36	0,3
NH_4^+	0	1,5	1,7	2	2,4	2,8	2,9	3,0	3,1
H_2O	19,4	20	20,5	21,1	21,2	21,5	21,5	21,5	21,5
OH^-	0,008	0,35	0,38	0,4	0,45	0,63	0,63	0,61	0,59
H_3PO_4	1	0,4	0,38	0,23	0,1	0,02	0	0	0
HPO_4^{2-}	0	0,35	0,55	0,75	0,9	0,97	0,95	0,93	0,92
PO_4^{3-}	0	0,28	0,43	0,68	0,87	0,93	0,94	0,95	0,96
Ca^{2+}	2,8	2,69	2,68	2,67	2,66	2,64	2,63	2,62	2,6
CaHPO_4	0	0,009	0,01	0,019	0,02	0,03	0,05	0,11	0,57
Fe^{3+}	0,36	0,36	0,35	0,34	0,33	0,30	0,26	0,25	0,21
FePO_4	0	1	1,7	2,1	2,5	2,8	3,0	3,1	3,25



(а)



(б)

Рис. 1. Изменение концентрации ионов и молекул в процессе нейтрализации:

(а) 1 – HPO_4^{2-} ; 2 – CaHPO_4 ; 3 – Ca^{2+} ; 4 – H_3PO_4 ;

(б) 1 – H_2O ; 2 – FeOH^+ ; 3 – Fe^{2+}

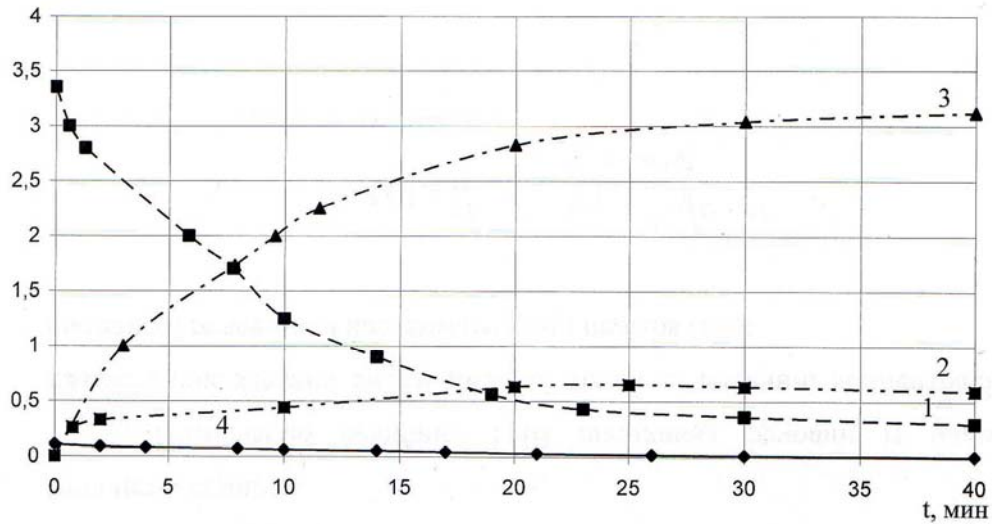


Рис. 2. Изменение концентрации ионов и молекул в процессе нейтрализации:
1 – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 – OH^- ; 3 – NH_4^+ ; 4 – H_3O^+

Кинетическая модель имеет следующий вид:

$$W(t, x) := \begin{bmatrix} x_1 \cdot x_2 \cdot k_{01} - x_0 k_1 \\ x_0 \cdot k_1 - x_1 \cdot x_2 \cdot k_{01} \\ x_0 \cdot k_1 - 2 \cdot (x_2)^2 \cdot x_5 \cdot k_3 - 3 \cdot (x_2)^3 \cdot x_8 \cdot k_5 - x_1 \cdot x_2 \cdot k_{01} - x_2 \cdot x_3 \cdot k_2 - x_2 \cdot x_6 \cdot k_4 \\ - x_2 \cdot x_3 \cdot k_2 \\ 2 \cdot (x_2)^2 \cdot x_5 \cdot k_3 + 2 \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot k_2 + x_2 \cdot x_6 \cdot k_4 \\ - (x_2)^2 \cdot x_5 \cdot k_3 \\ x_5 \cdot k_3 \cdot (x_2)^2 - x_6 \cdot k_4 \cdot x_2 - x_6 \cdot x_{11} \cdot k_7 \\ x_2 \cdot k_4 - x_7 \cdot x_8 \cdot k_6 \\ - x_8 \cdot k_5 \cdot (x_2)^3 - x_7 \cdot x_8 \cdot k_6 \\ (x_2)^3 \cdot x_8 \cdot k_5 \\ x_7 \cdot x_8 \cdot k_6 \\ - x_6 \cdot x_{11} \cdot k_7 \\ x_6 \cdot x_{11} \cdot k_7 \end{bmatrix} \quad (10)$$

где W – скорость i -ой реакции при заданной температуре t ;

$x_0 \dots x_{12}$ – начальные концентрации ионов и молекул, моль/л: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

NH_4^+ , OH^- , H_3O^+ , H_2O , H_3PO_4 , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FePO_4 , Ca^{2+} , CaHPO_4 ;

$k_1 \dots k_7$ – константы скоростей реакций по маршрутам.

Для нахождения констант скоростей использовали полученные экспериментальные данные и математический пакет Mathcad.

Для построения кинетических моделей использовали константы диссоциации веществ имеющих место в процессе нейтрализации и которые представлены в таблицы 2.

Решением системы уравнений (10) были определены константы скоростей и изменение концентраций реагирующих веществ во времени за $\tau=30$ мин.

Таблица 2

№	Компонент	Кд при 70°C	Кд при 20°C
1	CaHPO_4	1,0e-03	2,8e-08
2	H_2O	1,0e-01	1,5e-01
3	H_3PO_4	1,0e+00	3,7e-03
4	$(\text{HPO}_4)^-$	6,0e-07	8,0e-13
5	NH_3	1,0e-01	1,7e-05
6	NH_4	1,0e-02	5,6e-10
7	Fe^{3+}	6,7e-02	6,7e-03
8	FePO_4	6,0e-05	6,2e-08

Сравнение кинетических параметров, полученных в результате расчета с полученными экспериментальными данными, свидетельствуют об адекватности созданной кинетической модели процесса. Выведенные модели адекватны экспериментальным данным и позволяют целенаправленно управлять процессом нейтрализации азотнокислотного раствора аммиаком.

Литература

1. *Исследование кинетики разложения* Ново-Амвросиевского концентрата азотной кислотой / И.С. Белогур, А.С. Савенков, И.М. Рыщенко // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – №5. – С.61-62.
2. *Богачев Б.Г.* Определение кинетических параметров химико-технологического процесса // Химическая промышленность. – 1992. – №11. – С. 40-42.
3. *Исследования кинетики выщелачивания* фосфоритов азотной кислоты / Семенишин Е.М., Малеванный М.С., Хчян Г.Х. // Химическая технология. – 1984. – №3. – С. 21-22.
4. *Savenkov A.S., Ryshchenko I.M., Kapustenko P.A.* Cleaner production of fertilizers with low grade phosphates decomposition by nitric acid // 20th Internetinal Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA – 2012, Praga, Chech. Repablik, august 2012. - Praga, 2012. - P5 153.
5. *Аммонизация продуктов* азотно-кислотного разложения низкосортных фосфоритов. Физико-химические свойства растворов / Рыщенко И.М., Савенков А.С., Асеев Г.Г. // Хімічна промисловість України. – Київ: «ДІА». - №1. - 2011 – С. 40-45.
6. *NP – удобрения.* Моделирование взаимосвязей «свойства – состав» в технологии / Рыщенко И.М., Ведь М.В., Савенков А.С. // Хімічна промисловість України. – Київ: «ДІА». - №5. - 2011 – С. 30-36.