

УДК 661.63:66.015.23

Н.М. Волікова

Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ СІРЧАНОКИСЛОТНОГО РОЗКЛАДУ ФОСФАТІВ З ВРАХУВАННЯМ ГАЗОУТВОРЕННЯ

© Волікова Н.М., 2002

Розглянуто масообмін під час сірчанокислотного процесу розкладу фосфатів. Встановлено, що при взаємодії фосфатів з сірчаною кислотою кінетика розкладу визначається не лише гідродинамічними характеристиками, а залежить також від концентрації реагенту та розмірів частинок фосфату. Визначено залежність коефіцієнта масовіддачі від концентрації реагенту та розмірів частинок фосфату. З врахуванням цього розроблено математичну модель процесу та проведено її перевірку на адекватність.

Mass exchange at sulfuric acid process of phosphate decay is examined. It was determined that when phosphate interact with sulfuric acid the kinetics of decay process depends not only on hydrodynamic characteristics but on reagent concentration and phosphate particles dimensions also. The dependence of mass return factor on reagent concentration and phosphate particles dimensions also is obtained. According to this the mathematical model of the process is worked out and its checking on adequacy is conducted.

Одним з центральних напрямків інтенсифікації сільського господарства та вирішення проблеми забезпечення населення продуктами харчування є розвиток промисловості мінеральних добрив. Важливу роль серед поживних речовин, що поставляються у складі мінеральних добрив, відіграють сполуки фосфору, в основу отримання яких покладено виробництво фосфорної кислоти.

Основною стадією одержання екстракційної фосфорної кислоти (ЕФК) є розклад фосфатів кислотами, в основному, сірчаною та азотною. Він базується на масообмінних процесах у системі тверде тіло–рідина. У виробництві природні фосфати розкладаються сумішшю сірчаної та фосфорної кислот за таким загальним рівнянням [1]:



У результаті реакції утворюються рідка (H_3PO_4), тверда ($\text{CaSO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) та газова (HF) фази. При розгляді кінетики цього процесу не можна ігнорувати впливом жодної з фаз. Одночасно з утворенням фосфорної кислоти відбувається кристалізація CaSO_4 , в більшості випадків у формі гіпсу. Щоб запобігти осіданню гіпсу на частинках фосфату, в розчин вноситься так звана затравка кристалів гіпсу, на поверхні яких відбувається кристалізація твердої фази. Від її норми залежить товщина екрануючого шару на реагуючих частинках. При нормі затравки 400 – 500 % екранування частинок фосфату зводиться до нуля [2].

Згідно з основним рівнянням реакції (1) під час розкладу на поверхні розділу реагуючої частинки та оточуючої рідини утворюється газоподібна фаза, що у вигляді бульбашок закриває частину поверхні частинки. Особливо це проявляється при реагуванні частинок, розміри яких зіставимі або менші, ніж відривний діаметр бульбашок. Оскільки бульбашка

може відірватися від поверхні контакту тільки, якщо досягне розміру, що дорівнює відривному діаметру, ізоляція поверхні від доступу реагенту може бути досить значною

Для процесів, які супроводжуються газовиділенням, спостерігається залежність коефіцієнта масовіддачі β від рушійної сили – концентрації реагенту C , причому в області так званого бульбашкового режиму, що відповідає значенням невисоких концентрацій, відбувається збільшення β з ростом C . Величина β досягає максимальних значень, після чого збільшення концентрації реагенту, в свою чергу, збільшує газовиділення. Це приводить до екранування поверхні та зменшення доступу реагенту до поверхні твердої фази, що викликає зниження β , оскільки його значення віднесено до загальної поверхні твердої фази [3].

Отже, для умов взаємодії фосфатів з сірчаною кислотою коефіцієнт масовіддачі β визначається не лише гідродинамічними, фізико-хімічними характеристиками, а залежить від концентрації реагенту (H_2SO_4) та розмірів частинок твердої фази. Припустивши, що всі частинки фосфату мають кулясту форму та однаковий початковий діаметр d , коефіцієнт масовіддачі β при постійних інших параметрах (температура, густина, в'язкість, коефіцієнт молекулярної дифузії та ін.) можна подати у вигляді такої залежності:

$$\beta = k_0 \cdot d^2 \cdot C^p. \quad (2)$$

Згідно з даними експериментами, які проведені за кінетикою кислотного розкладу фосфатів, показник степеня p при концентрації реагенту близький до одиниці, тому для першого наближення залежність (2) отримає вигляд:

$$\beta = k_0 \cdot d^2 \cdot C. \quad (3)$$

Кінетика взаємодії фосфату з сірчаною кислотою описується рівнянням:

$$-\frac{dM}{dt} = n_c \cdot \beta \cdot F \cdot C. \quad (4)$$

Виразивши масу апатиту M та його поверхню F через діаметр частинок d та їх кількість, після перетворень з виразу (4), з врахуванням рівняння (3), отримуємо:

$$-\frac{dd}{dt} = -\frac{2n_c \cdot k_0}{\rho} \cdot d^2 \cdot C^2. \quad (5)$$

Розглянувши рівняння матеріального балансу:

$$M_0 - M = n_c \cdot V \cdot (C_0 - C) = m \cdot V \cdot C_f \quad (6)$$

та позначивши:

$$\alpha = \frac{M_0}{n_c \cdot V}, \quad (7)$$

отримаємо вираз для біжучої концентрації реагенту C :

$$C = C_0 - \alpha + \alpha \cdot \frac{d^3}{d_0^3} = \frac{\alpha}{d_0^3} \cdot \left(\frac{d_0^3 \cdot (C_0 - \alpha)}{\alpha} + d^3 \right)^2 \quad (8)$$

та фосфорної кислоти:

$$C_f = C_{f0} + \alpha \cdot \frac{n_c}{m} \cdot \left(1 - \frac{d^3}{d_0^3} \right). \quad (9)$$

З врахуванням (8) залежність (5) зміни діаметра частинки d з часом буде мати вигляд:

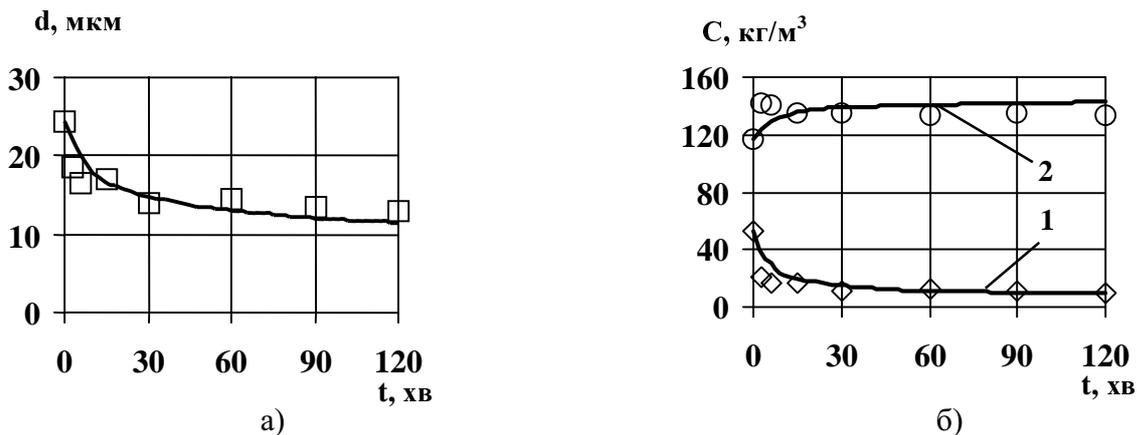
$$-\frac{dd}{dt} = -\frac{2n_c \cdot k_0 \cdot \alpha^2}{\rho \cdot d_0^6} \cdot d^2 \cdot \left(\frac{d_0^3 \cdot (C_0 - \alpha)}{\alpha} + d^3 \right)^2. \quad (10)$$

В результаті розрахунків цього рівняння за допомогою ЕОМ, було визначено величину константи k_0 у виразі (3) для сірчаноокислотного розкладу апатиту в присутності затравки гіпсу:

$$k_0 = 32.5 \text{ кг} / (\text{м}^2 \cdot \text{с}) \quad (11)$$

За даною математичною моделлю були розраховані значення зміни за часом розмірів частинок, а також поточні концентрації сірчаної і фосфорної кислот.

Порівняння розрахованих значень параметрів процесу з експериментальними даними показано на рисунку:



Кривою на рисунку а) зображені розраховані значення розмірів частинок апатиту залежно від часу. Позначення \square відповідають експериментальним даним. На рисунку б) кривими 1 та 2 показані розраховані поточні значення концентрацій сірчаної і фосфорної кислот, відповідно. Позначення \diamond та \circ відповідають аналогічним експериментальним значенням. Як видно, розроблена математична модель задовільно описує сірчаноокислотний розклад апатиту.

Перелік умовних позначень:

C_0, C, C_{f0}, C_f – початкова та біжуча концентрації фосфорної та сірчаної кислот, відповідно, $\text{кг}/\text{м}^3$;

d_0, d – початковий та біжучий розміри фосфату, м;

F – біжуча поверхня частинок фосфату, м^2 ;

k_0 – константа;

M_0, M – початкова та біжуча маси фосфату, кг;

m, n_c – стехіометричні коефіцієнти;
 V – об'єм рідкої фази, м³;
 t – час взаємодії, с;
 β – коефіцієнт масовіддачі, м/с;
 ρ – густина фосфату, кг/м³.

1. Копылев В.А. *Технология экстракционной фосфорной кислоты*. Л.: – Химия, 1981. – 224с. 2. Винников А.Я. *Массообмен при кислотном разложении фосфатов и разработка трехфазного реактора в производстве фосфорной кислоты*. – Автореферат диссертации кандидата технических наук. – М., 1986. – 21с. 3. Аксельруд Г.А., Гумницкий Я.М., Маллик С. *Исследование химического кипения в области пузырькового режима // Инж.-физ.журн.* – 1987. – Т.52. – №2. – С.205.

УДК 661.832 (088.8)

Л.М. Кропивницька
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра хімії і технології неорганічних речовин

РЕГЕНЕРАЦІЯ ВІДПРАЦЬОВАНОГО РОЗЧИНУ МОНОЕТАНОЛАМІНУ ПІСЛЯ ЕКСТРАГУВАННЯ ГАЛІТУ З ГАЛІТО-ЛАНГБЕЙНІТОВОГО ЗАЛИШКУ КАЛІЙНИХ ВИРОБНИЦТВ

© Кропивницька Л.М., 2002

Досліджено регенерацію відпрацьованого розчину хлориду моноетаноламонію, одержаного після екстракції галіту з галіто-лангбейнітового залишку вакуумною відгонкою води з нього. Визначено склад твердої і рідкої фаз при різних ступенях відгонки. Показано доцільність двоступеневого випарювання з метою одержання товарних твердих продуктів і регенованого екстрагенту.

The regeneration process of monoethanolamine chloride waste solution, which was obtained after extraction of halite from halite- and langbeinite-contained waste by vacuum evaporation of water was investigated. Composition of solid and liquid phases for different degrees of evaporation was established. The expedient of two-degree evaporation for obtaining of trade solid products and regenerate extragent was shown.

Ця робота є продовженням досліджень, спрямованих на створення технології одержання безхлоридного продукту з галіто-лангбейнітового залишку (ГЛЗ) калійних виробництв Прикарпаття [1 – 5]. За визначених нами оптимальних умов екстракції галіту з ГЛЗ водними розчинами хлориду моноетаноламонію, а саме: вміст хлориду моноетаноламонію у вихідному екстрагенті (мас. %) – 32, температура – 293 К, тривалість процесу 7 – 10 хв, масове співвідношення розчинника до ГЛЗ – 3:1, інтенсивність перемішування $Re_{відц} = 1500$ (100 об/хв), отримується практично безхлоридний калійно-магнієвий концентрат такого складу (мас. %): K^+ - 8,98; Mg^{2+} -8,82; Ca^{2+} -1,31; Na^+ -1,07; Cl^- - 3,01; SO_4^{2-} -49,47; RNH_3^+ -3,07; н.з-1,2; H_2O -23,07 і відпрацьований маточний розчин, який містить (мас %): K^+ - 0,77; Mg^{2+} -0,8; Na^+ -4,07; Cl^- -14,49; SO_4^{2-} -3,54; RNH_3^+ -12,94; H_2O -63,39. Оскільки після екстракції розчинник вже насичений хлоридами і повторно використання