

зауваження, результати, отримані в роботі будуть надалі використані при побудові за швидкістю руху в'язкопластичного матеріалу в прямокутному каналі з довільним поздовжнім розподілом граничних швидкостей.

Література:

1. Кузнецов О.а. Реология пищевых масс. – Оренбург. 2005. – 234с.
2. Герман Х. Шнековые машины в технологии. – Л.:Химия. – 1975. –229с.
3. Шенкель Г. Шнековые прессы для пластмасс. – Л.: ГНТИ химической литературы. – 1962. – 447с.
4. Бернхардг Э. Переработка пластических масс. – М.:Химия. – 1965. – 746с.
5. Маккелви Д.М. Переработка полимеров. – М.:Химия. – 1965. – 348с.
6. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров. – М.:Химия. – 1984. – 628с.
7. Ким А.С., Калашников Ю.В., Басов Н.И. Техника переработки пластмасс. – М.:Химия. – 1985. – 528с.
8. Прессы пищевых и кормовых производств. – под ред. А.Я.Соколова. – М. – 1973. – 232с.
9. Райнер М. Реология. – М.: Наука. ГРФМЛ. – 1965. – 223с.
10. Фрейденталь А., Гейнгер Х. Математические теории неупругой сплошной среды. – М.:ГИТТЛ – 1962. – 432с.
11. Магихин Ю.А., Магихин С.А. Инженерная реология пищевых материалов. – М.:– 1981. – 616 с.

УДК 661.635.3

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ТРИМЕТАФОСФАТА НАТРИЯ ПУТЕМ ДЕГИДРАТАЦИИ ОДНОЗАМЕЩЕННОГО ОРТОФОСФАТА НАТРИЯ

Черемисинова А.А., аспирант,
Сорока П.И., д-р техн. наук, профессор,
Волкова С.А., канд. физ.-мат. наук, доцент,
Стеба В.К., канд. техн. наук, доцент,
Степневская Я.В.канд. химич. наук, ассистент
ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,
г. Днепрпетровск

Исследован процесс термической дегидратации $NaH_2PO_4 \cdot 1,3H_2O$ в неизотермических условиях и предложена химическая схема протекания этого процесса, рассчитаны кинетические параметры отдельных стадий, на основе математической модели процесса, получены кривые распределения концентраций продуктов дегидратации в зависимости от времени, температуры процесса и скорости нагрева образца и представлена сравнительная зависимость расчетной и экспериментальной степени превращения от температуры.

There was investigated the process of thermal dehydration of $NaH_2PO_4 \cdot 1,3H_2O$ in nonisothermal conditions and offered a chemical scheme of the course of this process. The kinetic parameters of separate stages were calculated. On the basis of a mathematical model of the process there were received the distribution curve of the dehydration products concentration depending on time, temperature of the process and heating speed of the sample and there was presented the comparative dependence of the calculated and experimental degree of transformation on the temperature.

Ключевые слова: однозамещенный ортофосфат натрия, триметафосфат натрия, дегидратация, константа скорости, энергия активации, математическое моделирование, степень превращения.

Неорганические конденсированные фосфаты находят широкое применение в строительной промышленности, в процессах высокотемпературной обработки металлов давлением, в косметической и пищевой промышленности [1]. Это в полной мере относится к триметафосфату натрия, который получают дегидратацией однозамещенного ортофосфата натрия при температурах до 500 °С.

В представленной работе изучен процесс дегидратации однозамещенного ортофосфата натрия в неизотермическом режиме с идентификацией продуктов дегидратации несколькими независимыми методами.

Однозамещенный ортофосфат натрия, получали нейтрализацией термической фосфорной кислоты раствором кальцинированной соды до $\text{pH}=3,5-4,0$ с последующей кристаллизацией соли и сушкой ее на воздухе [2]. Препарат отвечал квалификации «чда» по ГОСТ 245–76 [3].

Так как монофосфат натрия в зависимости от температурных режимов может кристаллизоваться с различным содержанием кристаллизационной воды [4], экспериментальным путем было установлено количество молекул кристаллизационной воды в синтезированном образце. Для этого образец с заданной массой выдерживали на протяжении двух часов при температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует полному удалению кристаллизационной воды (рис.1), затем по потере массы определяли количество молекул воды, содержащейся в данном кристаллогидрате. Экспериментальным путем было установлено, что кристаллогидрат однозамещенного ортофосфата натрия содержит 1,3 молекулы H_2O , что может быть связано с кристаллизацией из раствора смеси моно- и дигидратов.

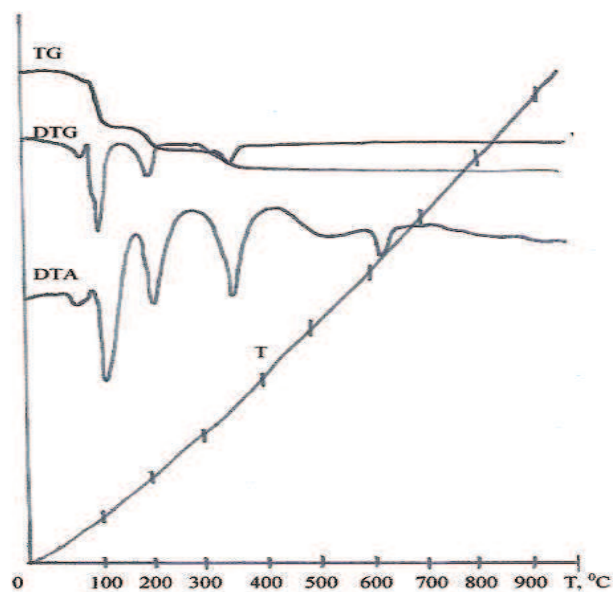


Рис.1 – Дериватограмма $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ при скорости нагрева образца $0,17\text{ K/s}$

волны 440 nm .

Термограмма образца $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ представлена на рис.1. Как видно из рис.1 на кривой дифференциального изменения температуры (DTA-кривой) образца регистрируется 4 ярко выраженных эндоэффектов в температурном интервале $40 - 640\text{ }^\circ\text{C}$, а на кривой изменения массы (TG-кривой) три ступени изменения массы образца. Для расшифровки химических превращений, ответственных за каждый из эндоэффектов модельные образцы $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ нагревали в изотермических условиях до постоянной массы при температурах, соответствующих завершению стадий химического превращения (при $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$, $220\text{ }^\circ\text{C}$, $420\text{ }^\circ\text{C}$ и $700\text{ }^\circ\text{C}$) с анализом продуктов методами рентгенофазового анализа и элюентной ионообменной хроматографии.

Дегидратация в температурном интервале до $150\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается эндоэффектами, соответствующими удалению физически сорбированной влаги из образца, плавлению $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ в собственной кристаллизационной воде и потерей кристаллизационной воды. На рентгенограмме модельного образца, термостатированного при $t = 150\text{ }^\circ\text{C}$, зарегистрированы максимумы при $d_{\text{HKL}}=6,65, 3,83, 3,35$ и $3,20\text{ \AA}$, которые могут быть отнесены к межплоскостным расстояниям NaH_2PO_4 (табл.1). Методом элюентной ионообменной хроматографии зафиксировано присутствие в этом образце фосфатов только в ортоформе.

Дегидратация в температурном интервале $150 - 220\text{ }^\circ\text{C}$ с эндоэффектом при $t = 188\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается потерей $0,5$ молекул воды и образованием дигидропирофосфата натрия, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Это подтверждают как результаты рентгенофазового анализа с регистрацией на рентгенограмме модельного образца, термообработанного при $t = 220\text{ }^\circ\text{C}$, максимумов при $d_{\text{HKL}}=2,92, 3,07, 3,42\text{ \AA}$, так и результаты ионообменной элюентной хроматографии (табл.1).

Термограммы записывали на дериватографе системы Paulik в воздушной атмосфере в интервале температур $20 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ при скорости нагрева образца $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ $10/\text{мин}$.

Солевой состав продуктов дегидратации устанавливали методами рентгенофазового анализа и элюентной ионообменной хроматографии, который является наиболее эффективным методом разделения различных форм фосфатов и позволяет провести анализ смеси фосфатов с использованием несложного оборудования – хроматографической колонки, ионообменной смолы и элюентов [5].

Хроматографическое разделение фосфатов проводили по методике [6]. В качестве хроматографической колонки использовали стеклянную колонку с диаметром 15 mm и длиной 90 mm , а в качестве ионообменной смолы – анионит IF-23 производства ГП «Смолы» г. Днепропетровск.

Определение массовой доли P_2O_5 в образцах проводили по ГОСТ 20291–80 [7], с помощью фотоэлектроколориметра ФЭК – 56М при длине

Дегидратация в температурном интервале 220 – 420 °С протекает с эндоэффектом при $t = 342^{\circ}\text{C}$, удалением 0,5 молекул воды и образованием триметафосфата натрия, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$. Существенное замедление в удалении влаги в этом процессе связано с образованием плотной корки на поверхности продукта, что препятствует дегидратации [8]. Образование $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ подтверждается наличием максимумов на рентгенограмме образца при $d_{\text{HKL}} = 6,70, 3,42, 3,85$ и $3,07 \text{ \AA}$ и результатами хроматографических исследований (табл.1).

Таблица 1 – Состав продуктов дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$

№	t, °C	Рентгенофазовый анализ	Межплоскостные расстояния, $d_{\text{HKL}}, \text{ \AA}$		Элюэнтная ионообменная хроматография, % масс.			
			d_{HKL} эксперим	№ карточки ASTM	PO_4^{3-}	$\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	$\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	PO_3^-
1	20	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.70 3.05 5.75	10-198	99,9	0	0	0
2	130	NaH_2PO_4	3.20 3.35 3.83 6.65	11-659	99,9	0	0	0
3	220	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	2.92 3.07 3.42	10-192	0,7	98,9	0	0
4	420	$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	3.38 3.83 3.02 6.65	11-648	0	0,4	0,3	98,9
5	700	$\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$	Аморфная структура		0	0	0	99,7

При температуре 635°C происходит процесс плавления триметафосфата и образования в продуктах кристаллизации расплава гексаметафосфата аморфной структуры. Это подтверждается отсутствием линий кристаллических фаз на фоне аморфного гало на рентгенограмме образца, который термообработан при $t = 700^{\circ}\text{C}$, и регистрацией только метафосфатов в фракциях элюата, пропущенных через хроматографическую колонку.

На основании результатов термогравиметрических исследований, рентгенофазового анализа и элюэнтной ионообменной хроматографии предложена химическая схема процесса дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ в температурном интервале до 700°C (табл.2).

Для определения кинетических параметров термической дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ использовали метод неизотермической кинетики с учетом условия постоянства скорости нагрева образца. Константы скоростей химических реакций (табл. 2) определяли по уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

- где, E — энергия активации, Дж/моль;
 k_0 — предэкспоненциальный множитель, c^{-1} ;
 R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К);
 T — температура, К.

Таблица 2 – Химические реакции и кинетические константы термической дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$

№	Химические реакции	T, °K	Предэкспоненциальный множитель, $k_0, \text{ c}^{-1}$	Энергия активации, E, кДж/моль
1	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O} = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 1,3\text{H}_2\text{O}$	366	$1,81 \cdot 10^4$	44,990
2	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 = \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	461	63,31	37,460
3	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 = \frac{2}{3} \text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O}$	615	$6,85 \cdot 10^{11}$	163,520

Для расчета кажущейся энергии активации и предэкспоненциального множителя, являющихся коэффициентами уравнения Аррениуса (1), применена комплексная методика одновременного изучения кривых TG, DTG и DTA [9, 10].

Кажущуюся энергию активации определяли по уравнению:

$$E = \text{tg}\beta RT_S^2 \quad (2)$$

где, T_S — опорная температура, $^{\circ}\text{K}$;

$\text{tg}\beta$ — тангенс угла наклона прямой, построенной в координатах $\ln \ln \frac{W_0 - W_K}{W_0 - W_\tau} = f(\theta)$

где, W_0 — начальная масса образца;

W_τ — масса образца при температуре в момент времени τ ;

W_K — конечная масса образца.

Предэкспоненциальный множитель определяли из уравнения:

$$1 = \frac{k_0}{g} \frac{RT_S^2}{E} \exp\left(-\frac{E}{RT_S}\right) \quad (3)$$

где, g — скорость нагрева образца, K/c

Выразив k_0 из (3) получили:

$$k_0 = \frac{gE}{RT_S^2 \exp\left(-\frac{E}{RT_S}\right)} \quad (4)$$

Рассчитанные значения E и k_0 представлены в табл.2.

На основании рассчитанных значений кинетических параметров и составленной химической схемы протекания процесса (табл.2), с учетом принятых обозначений (табл.3), составлена система пяти уравнений, из которых три дифференциальных (имеется 3 химические реакции) и два алгебраических, составленных на основании уравнений материального баланса. Предположим, что все реакции первого порядка, тогда в соответствии с химическими реакциями и принятыми обозначениями система уравнений, описывающих процесс термической дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$, в общем виде запишется уравнениями (5 – 9).

Таблица 3 – Принятые обозначения компонентов

№ п/п	Вещество	Обозначение
1	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$	n_1
2	NaH_2PO_4	n_2
3	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	n_3
4	$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	n_4
5	H_2O	n_5

$$\frac{dn_1}{d\tau} = -k_1 n_1 \quad (5)$$

$$\frac{dn_2}{d\tau} = k_1 n_1 - k_2 n_2 \quad (6)$$

$$\frac{dn_3}{d\tau} = \frac{1}{2} k_2 n_2 - k_3 n_3 \quad (7)$$

$$n_4 = \frac{1}{3} (n_1^0 - n_1 - n_2 - 2n_3) \quad (8)$$

$$n_5 = 3n_1^0 - 3n_1 - n_2 - n_3 \quad (9)$$

После подстановки кинетических констант в дифференциальные уравнения и решения системы уравнений (5 – 9) на ЭВМ методом Рунге-Кутты были получены временные характеристики процесса образования триметафосфата натрия путем термической дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ в неизотермических условиях (рис. 2)

Анализ расчетных данных в виде зависимости распределения концентраций компонентов дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ от времени (рис.2) показал, что для полного образования $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ при скорости нагрева $0,17 \text{ K c}^{-1}$ необходимо время $1,75 \cdot 10^3 \text{ c}$.

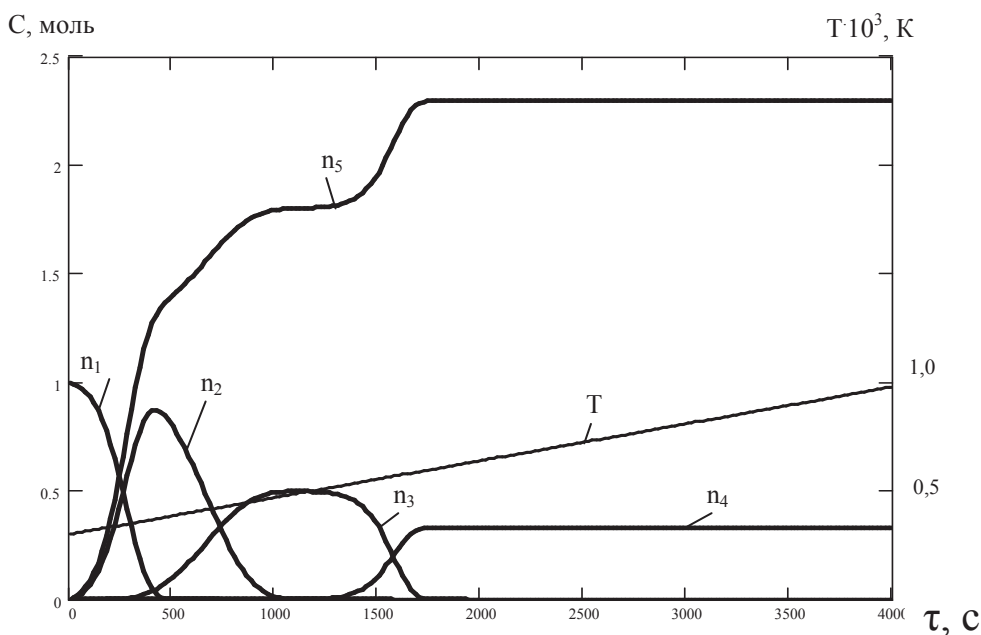
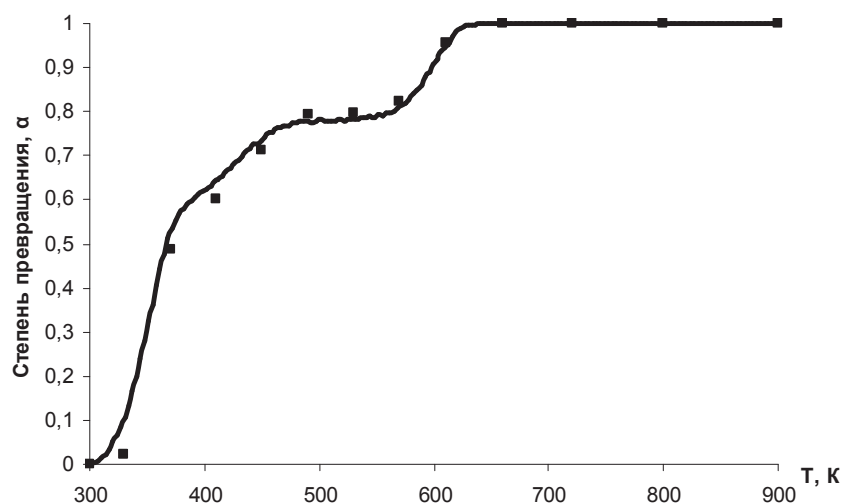


Рис. 2 – Распределение концентраций компонентов C (мольные доли) процесса термической дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ во времени τ (с) при скорости нагрева образца $0,17 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$.

Степень превращения $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (рис.3) вычисляли по формуле:

$$\alpha = \frac{W_0 - W\tau}{W_0 - W_K} \quad (11)$$



(— расчетная кривая, ■ — экспериментальные значения)

Рис. 3 – Зависимость степени превращения $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ от температуры

Сравнение экспериментальных и расчетных данных степени превращения $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (рис.3) показало, что разработанная математическая модель с достаточной степенью точности описывает протекание реального процесса.

С целью определения влияния скорости нагрева на время образования триметафосфата были выполнены кинетические расчеты, по разработанной математической модели, при изменении скорости нагрева от $0,083$ до $1,67 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$.

На рис.4 представлена зависимость времени полного разложения образца от скорости нагрева.

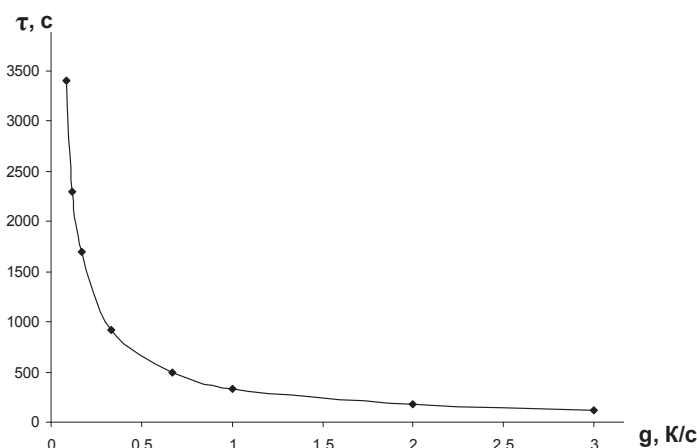


Рис. 4 – Зависимость времени τ (с) полного превращения $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ от скорости нагрева образца

Как видно из рис.4 с увеличением скорости нагрева образца уменьшается время, необходимое для образования конечного продукта ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$), от 3500 до 120 секунд.

Выводы.

1. Исследован процесс термической дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ в неизотермических условиях и предложена химическая схема протекания этого процесса;
2. Рассчитаны кинетические параметры каждой стадии процесса;
3. Разработана математическая модель протекания процесса дегидратации $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$;
4. Получено распределение концентраций компонентов во времени, рассчитана степень превращения триметафосфата в условиях неизотермического нагрева и приведена зависимость времени полного превращения от скорости нагрева образца
5. Показано удовлетворительное согласование экспериментальных и расчетных данных.

Литература:

1. Кривовязов Е.Л. Неорганические полимерные фосфаты. – М.: «Знание», 1978. – 64 с.
2. Карякин Ю.В. Ангелов И.И. Чистые химические вещества. – М.: «Химия», 1974. – 408с.
3. ГОСТ 245–76 Реактивы. Натрий фосфорнокислый однозамещенный 2-водный. Технические условия. Взамен ГОСТ 245–66. Введен 01.07.1977. – М.: Изд.-во стандартов, 1976. – 10 с.
4. V. Wendrow, K.Kobe. Chem.Revs., 1954, v.54, p.891.
5. Timothy V. Peters, Wm. Rieman III Analysis of mixtures of the condensed phosphates by ion-exchange chromatography // Anal. Chem. Acta. – 1956, – Vol.14, –p. 131–135.
6. Черемисинова А.О., Степневська Я.В., Стеба В.К., Сорока П.Г. Розробка методики визначення кількісного складу високотемпературних технологічних мастил на основі неорганічних полімерних фосфатів методом елюентної іонообмінної хроматографії // Вопросы Химии и химической технологии. – 2009. – №6. – С. 100–103.
7. ГОСТ 20291–80 Натрия полифосфат технический. Технические условия. Взамен ГОСТ 20291–74 Введ. 01.09.1985. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 15 с.
8. Armellede S., Compt rend./ S.Armellede, D.Pierre, 1972, С 275, V.25, p.1463.,
9. Получение ферритовых порошков в потоках высокотемпературных теплоносителей / В.Д. Пархоменко, П.И. Сорока, Л.А. Голубков, П.В. Липатов; Отв.ред. Ю.Д. Третьяков. – Киев: Наук. думка, 1988.-152 с.
10. Horwitz H.H., Metzger G. Anal. Chem., 1963, v.35, №10, p.1464.