

ЕКОЛОГІЯ, ЕКОЛОГІЧНА КІБЕРНЕТИКА ТА ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 661.631.722+249

Р. В. Петрук¹
Г. Д. Петрук²
П. М. Турчик¹

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ АСПЕКТІВ ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИХ ПРОЦЕСІВ ВІДНОВЛЕННЯ ВІТЧИЗНЯНИХ ФОСФОРИТІВ

¹Вінницький національний технічний університет;

²Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського

Досліджено кінетичні основи екологічно безпечних процесів відновлення вітчизняних фосфоритів природним газом у присутності натрію сульфату та встановлено оптимальні значення тривалості процесу.

Ключові слова: екологічно безпечні процеси, кінетика відновлення фосфоритів, технології отримання фосфору, природний газ, сульфід.

Вступ

В останні роки в Україні виявлені великі прогнозні ресурси фосфоритів у Північно-Західному регіоні (Волинська, Рівненська, Хмельницька, Тернопільська і Львівська області), які при глибинах залягання продуктивних горизонтів до 100 м оцінюються в 2480 млн. тонн. Оцінені ресурси фосфоритів Рівненської області становлять 81,1 млн. тонн агроруди або 4,9 млн. тонн фосфору. Потреби України в природних агрорудах комплексної дії, якими є зернисті фосфорити, сягають близько 14 млн. тонн на рік.

На сьогоднішній день частину необхідної фосфатовмісної сировини імпортують з Росії чи Африканських країн, проте Україна може виробляти в достатньому обсязі фосфатовмісну сировину і навіть експортувати її. Для цього необхідно використовувати методи відновлення фосфоритів з мінімальними енергетичними затратами та за найоптимальнішими технологіями. Сучасні технології відновлення фосфоритів мають багато недоліків, тому актуальним є завдання розроблення екологічно та економічно обґрунтованих методів відновлення фосфоритів чи покращення вже існуючих, а, отже, і тема є актуальною.

Внесок у дослідження за вказаною тематикою зробили автори робіт [1, 2].

Реакції гетерогенного відновлення фосфоритів природним газом володіють багатостадійністю та складністю контролю, а тому, виникає необхідність використання дифузійної кінетики Гістлінга-Брунштейна.

Мета роботи є дослідження кінетичних аспектів процесів відновлення фосфатовмісних систем природним газом у присутності сульфату натрію з одержанням сульфідів фосфору та скла.

Експериментальна частина

Всі дослідження починались з підготовки установки (рис. 1) та дотримувались такої послідовності операцій. Спочатку вмикалась піч нагрівання 1. Після досягнення заданої температури в реактор 6 вносився човник з наважкою шихти 2. Далі проводилась перевірка установки на герметичність. Потім, для запобігання утворень вибухонебезпечних сумішей, система ретельно промивалась очищеним від кисню азотом, після чого подавався газ-відновник. Метан пропускався через промивачі — з концентрованою сульфатною кислотою для поглинання вологи 3 і гідроксидом калію 4 для поглинання кислих газів. Подалі, в хлоркальцієвій трубці 5 він остаточно осушувався і надходив в реакційну зону. Об'ємна швидкість подачі газу регулювалась реометром 7.

Після закінчення досліду електропіч вимикалась, подача відновника припинялась і для швидкого гальмування реакції знову система промивалась очищеним азотом. Човник з відновленим продуктом пересувався в холодну частину реактора з метою швидкого охолодження. Далі його витягували з реактора і переносили в ексикатор для остаточного охолодження. Одержаний твердий продукт аналізувався на вміст P_2O_5 , сульфід- і сульфат-іонів. Загальну кількість фосфору визначали молібдатним методом (ГОСТ 20851.2-75) [3], а сірки — за відомими методами [4].

Газоподібні продукти реакції подавались через систему кулькових поглиначів. Їх аналізували на вміст SO_2 і H_2S йодометричним методом, решта газів аналізувались за допомогою хроматографічного методу [5].

Ідентифікацію фаз, які входили в склад досліджуваних зразків, здійснювали шляхом порівняльної оцінки інтенсивностей одержаних дифрактограм, систематизованих в довідниковій літературі [6—8]

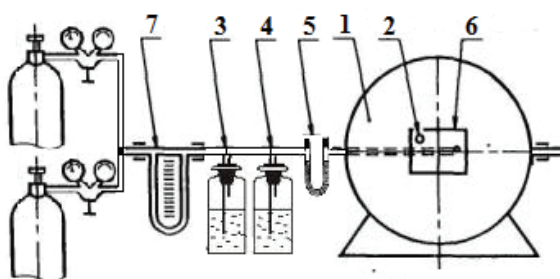


Рис. 1. Схема експериментальної установки відновлення фосфоритів

Результати та обговорення.

Аналіз кінетичних характеристик процесу відновлення сульфатно-фосфатних шихт природним газом

Відновлення фосфоритів з флюсуєчими та зв'язуючими добавками природним газом відбувається через низку стадій і процесів: адсорбція та хемосорбція газу поверхнею шихти; розрив хімічних зв'язків та руйнування кристалічної структури; десорбція відновника та газоподібних продуктів реакції; дифузія і теплоперенос та інші. При цьому дифузія фосфору із реакційної зони, тобто із об'єму твердого матеріалу, є лімітуючою стадією процесу. Залежність ступеня відновлення фосфату від тривалості процесу описується з допомогою рівняння дифузійної кінетики Гістлінга-Брунштейна [9]

$$1 - \frac{2}{3}\varepsilon - (1 - \varepsilon)^{\frac{2}{3}} = k\tau, \quad (1)$$

де ε — ступінь відновлення фосфатної шихти, масові частки; τ — час від початку реакції, хв.; k — константа швидкості, хв.⁻¹.

Моделювання кінетичних параметрів процесів відновлення за рівнянням Гістлінга-Брунштейна (рис. 2), де τ — час відновлення, ε — ступінь відновлення.

Однак, слід зазначити роботи Постнікова [10], в яких доводиться, що цей механізм ймовірніше за все описується рівнянням Яндера

$$1 - (1 - \varepsilon)^{\frac{1}{3}} = k\sqrt{\tau}. \quad (2)$$

Проте в роботі Єршова [11] вказується на те, що точнішим виявляється все-таки рівняння Гістлінга

$$1 - 3(1 - \varepsilon)^{\frac{2}{3}} - \frac{2}{3}\varepsilon = k\tau. \quad (3)$$

При цьому ступінь відновлення фосфатної шихти ε відповідає його дифузійному режиму.

В роботі Д. І. Крикливого [12] для кінетичного аналізу експериментальних даних використовувався рівняння «параболічного закону»:

$$x^2 = 2k\tau \quad (4)$$

або

$$1 - \sqrt[3]{1 - \varepsilon} = k\sqrt{\tau}. \quad (5)$$

Прологарифмувавши останнє рівняння, можна отримати:

$$\lg[-\lg(1-\varepsilon)] = n \lg \tau + \lg(k \lg \tau), \quad (6)$$

де n — кінетичний параметр, значення якого при відновленні багатокомпонентної фосфатної шихти $n \approx 0,45 \dots 0,6$. При цьому кубічне рівняння або еквівалентний вираз

$$x = 1 - \varepsilon = \frac{\phi d^3 \gamma}{\phi d_0 \gamma} = \frac{d^3}{d_0^3} \quad (7)$$

задовільно описують відновлювальні процеси в інтервалі часу до 10 хв. (тобто до 30 % рівня відгонки фосфору), де x — кількість речовини, що прореагувала на одному см^2 реакційної поверхні за час τ ; ϕ — коефіцієнт форми частинок шихти; γ — густина фосфориту і продуктів відновлення; d_0, d — початковий і змінений в процесі відновлення діаметри частинок шихти.

Слід зазначити, що зі збільшенням тривалості відновлювального процесу понад 30 хвилин значення константи швидкості k зменшується у відповідності до рівняння дифузійної кінетики (7) (рис. 3).

Ця графічна залежність апроксимується також тривимірною поверхнею $k = f(\varepsilon, \tau)$ за допомогою пакета прикладних математичних програм типу Maple-6.

Як видно (див. рис. 3), константа швидкості після 30 хв. тривалості процесу, коли відновилось понад 95 % шихти, спадає. Крім того, досліджувалась і температурна залежність константи швидкості $k = f(T)$. В результаті, спостерігається певний вплив температури, а також зміна значення k з ростом температури в заданому інтервалі $T = 900 \dots 1100$ °C. З цієї графічної залежності випливає, що найоптимальнішою температурою відновлювального процесу, коли досягається найвища швидкість реакції, є температура $T = 950 \dots 1000$ °C. Одержані експериментальні дані свідчать про значні величини енергії активації після відновлення максимально можливої кількості фосфатної шихти. У вказаному температурному інтервалі середнє значення енергії активації становить $E_a = 16 \dots 18$ кДж/моль.

Таке її порівняно велике значення зумовлено різким гальмуванням відновлювального процесу в результаті необхідності значних енергетичних затрат на відновлення незначних залишків фосфору в ядрах зерен. В цьому випадку, взамін дифузійного характеру процесу, на його початку, відбувається перехід в кінетичну область. Натомість, коли процес відновлення в перші 30 хв. здійснюється активно, енергія активації має набагато нижче значення близько 4—5 кДж/моль, що цілком виправдано, виходячи з попередніх міркувань та цілої низки теоретичних і експериментальних тверджень [13].

Для визначення ефективного значення коефіцієнта дифузії фосфору із об'єму досліджуваної шихти у разі її твердофазного відновлення метаном застосовано перший закон Фіка. Розрахунки показали, що його ефективні значення знаходяться в межах $D \approx 10^{-9} \dots 10^{-8}$ $\text{см}^2/\text{с}$, а це повністю відповідає дифузії газів в твердих неорганічних речовинах табл. 1. Значення T, k, D взяті для тривалості процесу 30 хв.

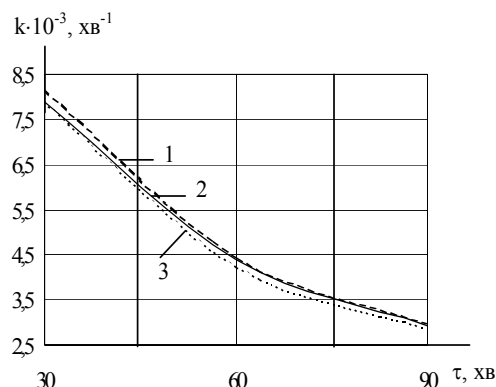
Таблиця 1

Константа швидкості та коефіцієнт дифузії для робочих температур

Температура, °C	900	950	1000	1050	1100
Константа швидкості $k \cdot 10^{-3}, \text{хв}^{-1}$	4,30	4,45	4,53	3,90	3,74
Коефіцієнт дифузії $D \cdot 10^{-8}, \text{см}^2/\text{с}$	1,078	2,408	2,410	0,705	0,523

При цьому раніше [13, 14] було також доведено, що коефіцієнти дифузії значно зростають при підвищенні ступеня дисперсності шихти, тобто характерна їх обернено пропорційна залежність від розміру частинок $D = f(1/d_0)$, а значить — від ефективного топологічної площі твердої фази.

Швидкість процесу відновлення залежить від низки факторів, а саме:
— зовнішньої дифузії;

Рис. 3. Залежність константи швидкості k від тривалості відновлювального процесу: 1 — $T = 1000$ °C; 2 — $T = 950$ °C; 3 — $T = 900$ °C

- внутрішньої дифузії;
- хімічної реакції.

При цьому в залежності від області перебігу процесу ступені перетворення сульфату та фосфату пов'язані з часом за такими рівняннями:

- а) для області зовнішньої дифузії

$$\tau_1 = \tau_n \cdot \varepsilon \quad (8)$$

для частинок з радіусом R та

$$\tau_n = \frac{\rho R_0 \varepsilon}{3\beta C} \quad (9)$$

для частинок з радіусом R_0 ;

- б) для області внутрішньої дифузії

$$\tau_2 = \tau_n \left[1 - 3(1 - \varepsilon)^{1/3} + 2(1 - \varepsilon) \right], \quad (10)$$

а для R_0

$$\tau_n = \frac{\rho R_0^2}{6DC}; \quad (11)$$

- в) для кінетичної області

$$\tau_3 = \tau_n \left[1 - (1 - \varepsilon)^{1/3} \right] \quad (12)$$

для частинок радіуса R , а для частинок з початковим радіусом R_0

$$\tau_n = \frac{\rho R_0}{kC}, \quad (13)$$

де τ_n — повний час перетворення; ρ — густина частинок; C — концентрація відновника; k — константа швидкості реакції; β — коефіцієнт масовіддачі; D — коефіцієнт дифузії; ε — ступінь перетворення фосфат-сульфатної шихти.

Такі процеси, що можуть відбуватись в 3 стадії, здатні переходити з однієї області в іншу, можна представити моделлю частинки з невзаємодіючим ядром. При цьому вплив різних факторів на швидкість реакції (14)



розраховувався згідно з вищенаведеними рівняннями (1)—(7). На основі рівнянь (8)—(13) розраховуємо відношення часу взаємодії газового відновника з твердими частинками шихти до часу їх повної взаємодії:

- а) для зовнішньодифузійної області

$$\frac{\tau_1}{\tau_n} = \frac{3\tau_n \varepsilon \beta C}{\rho R_0 \varepsilon} = \frac{3\tau_n \beta C}{\rho R_0}; \quad (15)$$

- б) для внутрішньодифузійної області

$$\frac{\tau_2}{\tau_n} = \frac{6\tau_n \left[1 - 3(1 - \varepsilon)^{1/3} + 2(1 - \varepsilon) \right] DC}{\rho R_0^2}; \quad (16)$$

- в) для кінетичної області

$$\frac{\tau_3}{\tau_n} = \frac{\tau_n \left[1 - (1 - \varepsilon)^{1/3} \right] kC}{\rho R_0}; \quad (17)$$

або у скороченій формі, відповідно:

а)
$$\frac{\tau_1}{\tau_n} = \varepsilon; \quad (18)$$

$$\text{б) } \frac{\tau_2}{\tau_n} = 1 - 3(1 - \varepsilon)^{2/3} + 2(1 - \varepsilon); \quad (19)$$

$$\text{в) } \frac{\tau_3}{\tau_n} = 1 - (1 - \varepsilon)^{1/3}. \quad (20)$$

Розраховані результати залежності τ/τ_n від ступеня перетворення компонентів шихти в кінцеві продукти (в першу чергу, P_4S_{10} , P_2 , S_2) подані в табл. 2 та зображені графічно на рис. 4.

Таблиця 2
Залежність ступеня відновлення фосфатно-сульфатної шихти природним газом від тривалості процесу
($T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_{\text{CH}_4} = 4 \text{ мл/хв.}$, $m_{\text{нав}} = 1 \text{ г}$)

Тривалість процесу, хв.	15	30	60	90
Ступінь відновлення, %	56,38	95,82	97,39	97,41
τ_1/τ_n	0,56	0,96	0,97	0,97
τ_2/τ_n	0,13	0,55	0,68	0,69
τ_3/τ_n	0,24	0,65	0,70	0,71
$\tau_{\text{експ.}}/\tau_n$	0,16	0,33	0,66	1,00

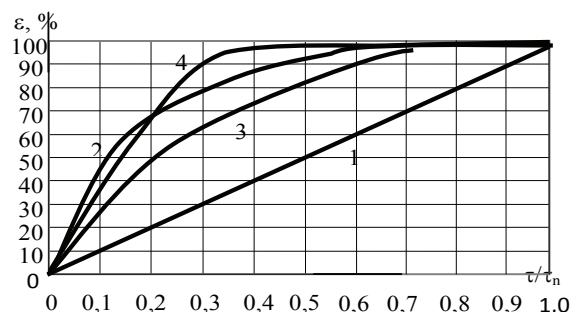


Рис. 4. Залежність ступеня перетворення шихти від відношення тривалості процесу до часу повного перетворення: 1 — зовнішня дифузія; 2 — внутрішня дифузія; 3 — хімічна реакція; 4 — за експериментальними даними

Із аналізу графічних залежностей (рис. 4) видно, що процес відновлення фосфат-сульфатної шихти лімітується стадією внутрішньої дифузії. Із рівнянь (15)—(17) також можна констатувати, що інтенсивність процесу, який проходить в дифузійній області, в значній мірі залежить від гранулометричного складу компонентів шихти та концентрації відновника.

Однак, рівняння Гінстлінга–Броунштейна для самої лімітуючої стадії топохімічних процесів не враховує, що об'єми твердої речовини, яка прореагувала, і твердого продукту, що утворився, можуть відрізнятися [11]. Водночас, якщо топохімічний процес відбувається у внутрішній дифузійній області, як у нашому процесі, він значною мірою визначається саме щільністю плівки (оболонки): чим більша щільність плівки (тобто, менша її пористість), тим більш утруднена дифузія і тим менша швидкість внутрішньої масопередачі. При цьому, щільність оболонки оцінюється критерієм Піллінга–Бедвордса Z , що виражає відношення об'ємів продукту реакції і вихідної речовини,

$$Z = v \frac{V_{\text{прод}}}{V_{\text{вих}}} = v \frac{M_{\text{прод}}/\rho_{\text{прод}}}{M_{\text{вих}}/\rho_{\text{вих}}}, \quad (21)$$

де v — кількість молів твердого продукту, що утворюється з 1 моль вихідної речовини; $V_{\text{прод}}$, $V_{\text{вих}}$ — молярні об'єми відповідно продукту і вихідної речовини; $M_{\text{прод}}$, $M_{\text{вих}}$ — молекулярні маси відповідно продукту і вихідної речовини; $\rho_{\text{прод}}$, $\rho_{\text{вих}}$ — густини відповідно продукту і вихідної речовини. Для технологічного процесу, що описується рівнянням (3), вказані значення брались з [15]. В результаті розрахунків за виразом (21) $Z = 0,28$.

Відтак, з урахуванням критерію Z можна досить точно описати залежність ступеня перетворення твердого реагенту від тривалості топохімічного процесу, швидкість якого лімітується внутрішньою дифузією, рівнянням Валенсі

$$\frac{[1 + (Z - 1)\varepsilon]^{2/3} + (Z - 1)(1 - \varepsilon)^{2/3} - Z}{1 - Z} = k \cdot \tau. \quad (22)$$

Розрахунки константи швидкості від часу та ступеня перетворення відтворені тривимірною поверхнею $k = f(\varepsilon, \tau)$.

Таким чином, кінетичними дослідженнями показано, що основний процес відновлення фосфатно-сульфатної шихти природним газом відбувається в дифузійній області і лімітується дифузією метану в ядро твердої фази і зворотною дифузією фосфору із зони реакції, а найбільша швидкість відновлювального процесу відбувається у перші 30 хвилин. Після відновлення близько 95 % фосфору швидкість процесу різко спадає з відчутним впливом температури на швидкість реакції в

інтервалі 850...1050 °С. Крім того, доведено, що на ефективність такого гетерогенного процесу значний вплив чинить площа ефективної поверхні шихти, на яку дифундують молекули газового відновника.

Висновки

Аналіз кінетичних закономірностей переробки фосфат-сульфатної шихти показав, що реакція відновлення краще всього апроксимується рівнянням дифузійної кінетики Гістлінга–Броунштейна і лімітуючою стадією при цьому є внутрішньодифузійна область, а також найбільша швидкість відновлення досягається у перші 30...60 хвилин перебігу реакції з максимально можливим виходом цільових продуктів в межах 94,0...97,7 %.

Розроблена схема процесу відновлення фосфат-сульфатної шихти природним газом з метою одержання сульфідів фосфору та твердого залишку для виробництва склопродукції. Перевагою її у порівнянні з аналогами є об'єднання технологічних операцій відновлення фосфат-сульфатних сумішей і скловаріння в одному промисловому циклі, а також можливість використання забалансових фосфатних руд без попереднього збагачення і здешевлення технології за рахунок порівняно дешевого і екологічно беззаперечного відновника — природного газу. Крім того, оскільки запропонована технологічна схема передбачає твердофазний режим відновлення, то це дозволяє зменшити обсяги хімічних апаратів, збільшити їх продуктивність і суттєво покращити автоматизацію, керування і контроль промисловим процесом.

Досліджений метод повністю відповідає вимогам екологічної безпеки і не утворює шкідливих речовин, а всі кінцеві продукти реакцій можуть бути використані в інших виробничих процесах.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. The Ways to Prevent Formation of Water-Soluble Fluorine Compounds when Producing Phosphate Fertilizers / P. A. Molchanov, G. A. Denzanov, Y. Y. Podobna, T. G. Goleva / Global Nest: the International Journal, Greece. — 2001. — Vol. 3, No. 3. — Pp. 185—188.
2. Хариков А. М. О проблемах фосфатно-сырьевой базы Украины / А. М. Хариков, В. В. Сметана // Хімічна промисловість України. — 1999. — № 4. — С. 216—222.
3. Окнина В. А. Методы химического анализа фосфатных руд / В. А. Окнина. — М. : Госхимиздат, 1961. — 142 с.
4. Руководство по анализу в производстве фосфора, фосфорной кислоты и удобрений / под ред. Майжес И. Б. — Львов : Химия, 1973. — 913 с.
5. Блаженкова А. М. Анализ газов в химической промышленности / А. М. Блаженкова, А. А. Ильинская, Ф. И. Раппопорт. — М. : Госхимиздат, 1954. — 328 с.
6. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вязущих веществ / В. С. Горшков. — М. : Высшая школа, 1981. — 330 с.
7. Миркин А. Н. Справочник по рентгеноструктурному анализу / А. Н. Миркин. — М. : Высшая школа, 1981. — 330 с.
8. ATSM. — Diffraction data card file, 1957.
9. Крикливый Д. И. Новые технические решения в производстве фосфора при восстановлении фосфатного сырья природным газом : дис. ... д-ра. техн. наук / Д. И. Крикливый. — Харьков, 1993. — 317 с.
10. Постников Н. Н. Новые углеродистые восстановители для электротермического восстановления фосфора / Н. Н. Постников, Н. Д. Таланов, И. Р. Шебло // Труды ЛенНИИГипрохим. — 1971. — Вып. 5. — С. 8—9.
11. Ершов В. А. Кинетика и механизм восстановления фосфата кальция / В. А. Ершов. // Хим. пром-сть. — 1988. — № 11. — С. 5—8.
12. Крикливый Д. И. Восстановление трикальцийфосфата метано-газовыми смесями в присутствии флюсующих добавок / Д. И. Крикливый. // ЖПХ. — 1977. — № 5. — С. 953—957.
13. Крикливый Д. И. Дослідження високотемпературних властивостей системи фосфати кальцію—діоксид кременію та її практичне використання / Д. І. Крикливий, Г. Д. Петрук // Хімічна промисловість України. — 1996. — № 5. — С. 5—9.
14. Крикливый Д. И. Одержання сульфідів фосфору та скляних шихт в процесі газовідновної переробки висококремністих фосфатних руд / Д. І. Крикливий, Г. Д. Петрук // Хімічна промисловість України. — 1999. — № 6. — С. 13—16.
15. Химическая энциклопедия // БРЭ. — М., 1995. — Т. 4. — С. 422—428.

Рекомендована кафедрою екології та екологічної безпеки ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 14.11.2014

Петрук Роман Васильович — канд. техн. наук, доцент кафедри екології та екологічної безпеки, e-mail: rrgoma@mail.ru;

Турчик Павло Миколайович — аспірант кафедри екології та екологічної безпеки, e-mail: tpm1983@ukr.net. Вінницький національний технічний університет;

Петрук Галина Дмитрівна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри хімії, e-mail: petrukgd@mail.ru; Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського

R. V. Petruk¹
G. D. Petruk²
P. M. Turchyk¹

Research of kinetic aspects of ecologically safe processes of renewal of home phosphorites

¹Vinnytsia National Technical University;

²Mykhailo Kotsiubynskyi Vinnytsia State Pedagogical University

Kinetic bases of ecologically safe processes of renewal of domestic phosphorites by natural gas with the sodium sulfate are investigated and the optimal values of duration of process are set.

Keywords: environmentally friendly processes, kinetic recovery of phosphorites, technology for phosphorus, natural gas, sulfides.

Petruk Roman V. — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor of the Chair of Ecology and Environmental Safety, e-mail: prroma@mail.ru;

Petruk Galyna D. — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor, Assistant Professor of the Chair of Chemistry, e-mail: petrukgd@mail.ru;

Turchyk Pavlo M. — Post-Graduate Student of the Chair of Ecology and Environmental Safety, e-mail: tpm1983@ukr.net

Р. В. Петрук¹
Г. Д. Петрук²
П. Н. Турчик¹

Исследования кинетических аспектов экологически безопасных процессов восстановления отечественных фосфоритов

¹Винницкий национальный технический университет;

²Винницкий государственный педагогический университет имени Михаила Коцюбинского

Исследованы кинетические основы экологически безопасных процессов восстановления отечественных фосфоритов природным газом в присутствии натрия сульфата и установлены оптимальные значения длительности процесса.

Ключевые слова: экологически безопасные процессы, кинетика восстановления фосфоритов, технологии получения фосфора, природный газ, сульфиды.

Петрук Роман Васильевич — канд. техн. наук, доцент кафедры экологии и экологической безопасности, e-mail: prroma@mail.ru;

Петрук Галина Дмитриевна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии, e-mail: petrukgd@mail.ru;

Турчик Павел Николаевич — аспирант кафедры экологии и экологической безопасности, e-mail: tpm1983@ukr.net