

DE) / Assignee: Bayer MaterialScience AG (Leverkusen, DE) / Appl. No.: 12/315,907
Filed: 08.12.2008 / Publication 24.08.2012

2. Беркман, Б.Е. Промышленный синтез ароматических нитросоединений и аминов [Текст] / Б.Е.Беркман // М.: Химия, 1964. – 344 с.

3. Biggs, R. D. Rate of nitration of benzene with mixed acid [Text] / R. D. Biggs, R. R. White // AIChE Journal. – 1956. – v. 2. – №. 1. – P. 26-33.

4. Красильникова А. А. Моделирование непрерывного адиабатического нитрования бензола [Текст] / А. А. Красильникова, С. А. Кондратов // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. - № 6(6)/66. – С. 15-19.

5. Кондратов, С. А. Моделирование состава паровой фазы в системе $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ при низком содержании азотной кислоты [Текст] / С. А. Кондратов, Т. Н. Хлякина // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2015. – № 6(6)/78. – С. 22-26.

6. Кондратов, С.А. Разработка математической модели стадии экстракции в производстве нитробензола [Текст] / С. А. Кондратов, М. Д. Аль Хамадани // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2015. – № 3(6)/75. – С. 4-10.

УДК 661.882.22-14.061

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ СУЛЬФАТИЗАЦІЇ ЗМІНЕНОГО ІЛЬМЕНІТУ

Ніколенко М.В., Дубенко А.В., Вашкевич О.Ю., Калашников Ю.В.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА СУЛЬФАТИЗАЦИИ ИЗМЕНЕННОГО ИЛЬМЕНИТА

Николенко Н.В., Дубенко А.В., Вашкевич Е.Ю., Калашников Ю.В.

MATHEMATICAL MODEL OF SULPHATIZATION PROCESS FOR ALTERED ILMENITE

Nikolenko N., Dubenko A., Vashkevich N., Kalashnikov Yu.

ДВНЗ “Український державний хіміко-технологічний університет”,
Дніпропетровськ, Україна

n_nikolenko@ukr.net

На основі кінетичних досліджень розроблена математична модель процесу сульфатизації ільменіту Малишевського родовища. Встановлено, що на першій стадії (до утворення плаву) процес протікає у кінетичному режимі, а після затвердіння реакційної суміші – у зовнішньодифузійному режимі. Дослідження на моделі дозволили визначити оптимізуючі фактори процесу сульфатизації зміненого ільменіту.

Ключові слова: сульфатизація, ільменіт, кінетичний режим, зовнішньодифузійний режим

На основе кинетических исследований разработана математическая модель процесса сульфатизации ильменита Малышевского месторождения. Установлено, что на первой стадии (до образования плава) процесс протекает в кинетическом режиме, а после затвердевания реакционной смеси – во внешнелдиффузионном режиме. Исследования на

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

моделі дозволили визначити оптимізуючі фактори процесу сульфатизації зміненого ільменіта.

Ключевые слова: сульфатизація, ільменіт, кінетический режим, зовнішньодифузійний режим

Based on kinetic study the mathematical model of sulphatization process for ilmenite of Malyshev ore deposit was development. It was found that on the first stage (before solidification) the process realized in kinetic mode and after solidification of reaction mixture the process occurred in external diffusion mode. In result of investigations on model it was determined the optimizing factors of sulphatization process for altered ilmenite.

Key words: sulphatization, ilmenite, kinetic mode, external diffusion mode

Вступ

Україна володіє великими запасами ільменіту, які складаються із 40 розвіданих розсіпних та корінних родовищ, на 16-ті із яких в теперішній час проводиться промисловий видобуток і збагачення [1]. Основні запаси зосереджені у формі рудних розсіпів Малишевського і Іршанського родовищ. Ільменітові концентрати, які одержані з цих родовищ відрізняються своїм мінералогічним складом і, відповідно, хімічними властивостями. Достовірно доказано, наприклад, що переробка ільменітового концентрату Малишевського родовища сульфатним способом розкриття навіть при використанні найбільш "жорстких" умовах сульфатизації (масове співвідношення ільменіт/сульфатна кислота = $1/(1,65 \div 2)$, температура до 200°C, концентрація кислоти 85...94%) не дозволяє в достатній мірі розкривати вихідний рудний матеріал [2]. Це приводить до відносно низького ступеню використання сировини, зниженню загальної ефективності виробництва і відносно низьким показникам якості готового продукту.

Основною причиною низької розкривності ільменіту Малишевського родовища вважається високий ступінь його змінності. Як відомо, ільменіт можна поділити на дві категорії за ступенем змінності: незмінений ільменіт з мольним співвідношенням $FeO/Fe_2O_3 > 1$ та змінений ільменіт з співвідношенням $FeO/Fe_2O_3 < 1$. Вважається, що при тривалому вивітрюванні руди за рахунок окиснення двовалентного феруму і його винесення відбувається збагачення ільменіту титаном. Вміст TiO_2 в таких ільменітах досягає 60...65 % мас. й вище, що робить їх непридатними для сульфатного способу виробництва діоксида титану.

Аналіз літературних даних показує, що причини, які визначають низьку розчинність зміненого ільменіту в концентрованій сульфатній кислоті, дотепер залишаються дискусійними і тому потребують проведення додаткових досліджень. Складність експериментального дослідження процесу кислотної переробки ільменітових руд (висока температура, агресійне середовище) обумовлюють актуальність розробки його математичної моделі. Дослідження на моделі дозволять спрогнозувати вибір оптимальних експериментальних умов проведення процесу сульфатизації та мінімізувати кількість дослідів для отримання таких даних.

Таким чином, мета нашої роботи полягала в розробці математичної моделі та визначенні оптимальних умов проведення процесу сульфатизації.

Методика експерименту

В експериментах використовували ільменітовий концентрат Малишевського родовища наступного хімічного складу:

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

Элемент	Ti	Fe	Mg	Mn	Cr	P	V	Al	Si	Ca	O
ω, мас. %	41,04	19,90	0,54	0,19	0,10	0,08	0,12	0,42	0,37	0,04	37,19

Подрібнення ільменітового концентрату проводили в барабанному млині при наступних умовах: маса зразка – 100 г, маса циліндричних перемелюючих тіл із цирконієвої кераміки – 3 кг, їх розмір – 40x40 мм, об'єм контейнера – 2 л, швидкість обертів – 600 об/хв., процес помолу – сухий.

Експерименти по сульфатизації проводили в регламентних умовах ВАТ "Суміхімпром": масове співвідношення ільменіт/сульфатна кислота = 1/(1,65...2), початкова концентрація сульфатної кислоти 85...94 %, температура 100...200°C. Після сульфатизації реакційну суміш кількісно перенесли до мірної колби, змиваючи розчином 5 %-ної сульфатної кислоти, нагрітої до 70...80°C для запобігання гідролізу сполук титана. Після центрифугування вміст титану в фільтраті визначали фотометрично у формі пероксидного комплексу при довжині хвилі 410 нм з використанням спектрофотометра СФ-46. Присутність феруму маскували фосфорною кислотою. Ступінь вилучення титану розраховували як відношення маси діоксиду титану у розчині та маси діоксиду титану в ільменітовому концентраті (45 мас. %). Діоксид титану в рутильній формі (23,5 % мас.) розглядали як баластову речовину із-за її нерозчинності в сульфатній кислоті [2,3] і тому в розрахунках не враховували.

Результати досліджень та їх обговорення

На рис.1 представлено приклад кінетичної кривої для сульфатизації подрібненого ільменітового концентрату Малишевського родовища при температурі 100°C з використанням 85%-ної сульфатної кислоти.

Встановлено, що залежності $X(t)$ мають форму випуклих кривих, а з моменту затвердіння реакційної суміші (при $X = 15\%$) стають практично лінійними, що, очевидно, пов'язано з дифузійним гальмуванням процесу.

З метою визначення ймовірних способів оптимізуючої дії на процес сульфатизації представляло інтерес визначити природу лімітуючих стадій процесу. Для аналізу одержаних кінетичних даних використовували різні рівняння, які застосовуються для опису топохімічних реакцій: Яндера, анти-Яндера, Гинстлінга–Броунштейна, Журавлева–Лесохіна–Темпельмана, Єрофєєва–Авраамі, “стискаючої сфери” та ін. [4].

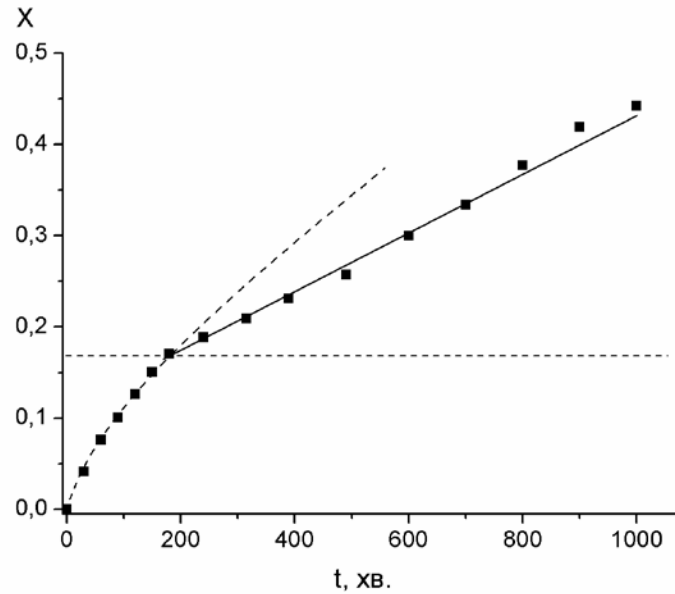


Рис.1. Залежність ступеню вилучення титану від часу ($t = 100^{\circ}\text{C}$, $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 85\%$, фракція частинок 40 мкм, масове співвідношення Т:Р = 1:2, пунктирною лінією показано ступінь перетворення, при якому відбувається затвердіння реакційної суміші)

Статична обробка одержаних даних по дисперсійному співвідношенню Фішера при рівні значимості 0,05 показала, що гіпотеза лінійності може бути прийнята для більшості відомих рівнянь, однак значення їх коефіцієнтів кореляції суттєво різняться. Найкращі результати при описі швидкості сульфатнокислотного розкладання ільменіту отримані за рівняннями моделі «стискаючої сфери». На рис.2 показані експериментальні дані для процесу сульфатизації в 85 % сульфатній кислоті при температурі 100°C в координатах цих рівнянь.

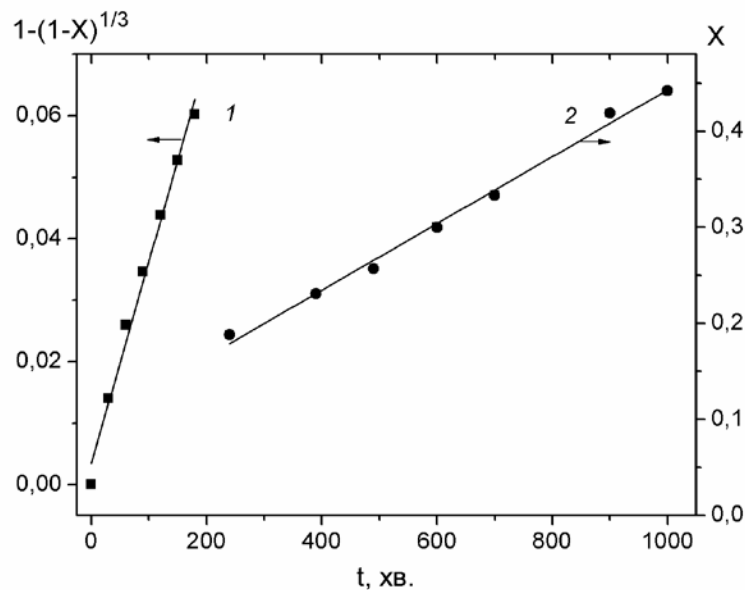


Рис.2. Залежність ступеню вилучення титану від часу в координатах рівнянь моделі «стискаючої сфери»:
1 – лімітуюча стадія хімічної реакції; 2 – лімітуюча стадія одномірної дифузії

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА БІОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ І СИСТЕМ

Згідно із проведеними розрахунками, початкова ділянка кривої $X(t)$ до моменту утворення плаву щонайкраще описується кінетичним рівнянням моделі «стискаючої сфери» з лімітуючою стадією хімічної реакції ($R^2 = 0,9866$):

$$kt = 1 - (1 - X)^{1/3}, \quad (1)$$

де k – константа швидкості.

Лінійні ділянки кривих $X(t)$, які спостерігаються після затвердіння реакційної суміші, добре описуються рівнянням одномірної дифузії ($R^2 = 0,9927$):

$$kt = X. \quad (2)$$

Слід зазначити, що експерименти по сульфатизації проводили в умовах, які наближаються до регламентних умов ВАТ "Суміхімпром", згідно яких масове співвідношення ільменіт/сульфатна кислота складає $1/(1,65...2)$ і реакційну суміш не піддають перемішуванню в зв'язку з її великою в'язкістю і швидкою кристалізацією. На нашу думку, встановлений нами факт, що на початкових стадіях процесу навіть за відсутності перемішування реакційної суміші його лімітуючою стадією являється не дифузія, а хімічна реакція, добре пояснюється високою концентрацією сульфатної кислоти і високим масовим співвідношенням Т:Р = 1:2. Можна припустити, що швидкість дифузії іонів гідрогену (наприклад, по естафетному механізму між молекулами кислоти і води) в зону реакції через приповерхневий шар розчину настільки велика, що їх концентрація на поверхні твердого реагенту залишається практично постійною. Тому найбільш повільною стадією гетерогенного процесу в цьому випадку являється стадія хімічної реакції. Після затвердіння реакційної суміші в наближенні моделі гетерогенного процесу із шаром інертного продукту реакції на поверхні твердого реагенту слід прийняти, що товщина цього шару стає нескінченно великою. Тому модель із шаром інертного продукту стає непридатною. По суті, в цьому випадку слід розглядати не дифузію реагентів через шар інертного продукту, а дифузію до поверхні частинок твердого реагенту із об'єму квазігомогенного середовища плаву. З цієї точки зору рівняння дифузії (2) добре передає фізичний зміст процесу. Очевидно, що швидкість дифузії навіть іонів гідрогену в твердій фазі плаву значно менше, ніж в розчині сульфатної кислоти, що й обумовлює зміну режиму процесу сульфатизації в момент затвердіння реакційної суміші.

Висновки

Таким чином, процес сульфатизації ільменітового концентрату слід розглядати як двостадійний. На першій стадії прискорення процесу можливе при збільшенні концентрації сульфатної кислоти, температури і питомої поверхні рудної сировини. На другій стадії процесу температура не має такого великого значення, так як енергія активації дифузійного процесу менша енергії активації хімічної реакції. Інтенсифікувати процес на цій стадії за рахунок перемішування (тобто збільшення коефіцієнта масопереносу) також не представляється можливим. Для цієї стадії практично можливі тільки два способи інтенсифікації – зменшення розміру рудних частинок і застосування по можливості найбільш концентрованих розчинів сульфатної кислоти.

ЛІТЕРАТУРА

1. Губин Г.В., Олейник Т.А., Татаринов Ф.Г. Современное состояние мирового и внутреннего рынка титана // Разработка рудных месторождений: труды КГТУ. – 2006. – Вып. 90. – С. 100-105.
2. Скомороха В.Н., Зареченный В.Г., Воробьева И.П., Вакал С.В. Производство двуокиси титана пигментной сульфатным способом // Сумы: АТЗТ "Арсенал-Пресс". – 2002. – 204 с.
3. Mehdilo A., Irannajad M. Effects of mineralogical and textural characteristics of ilmenite concentrate on synthetic rutile production // Arabian Journal of Geosciences. – 2012. – Vol.6. – Iss.10. – P. 1-12.
4. Dickinson C.F., Heal G.R. Solid-liquid diffusion controlled rate equations // Thermochemica Acta. – 1999. – Vol.340-341. – P.89-103.

УДК 631.841

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ НИЗКОСОРТНЫХ ФОСФОРИТОВ В КОМПЛЕКСНЫЕ УДОБРЕНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ КАРБАМИДА

Савенков А. С., Белогур И.С., Вецнер Ю.И.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРЕРОБКИ НИЗЬКОСОРТНИХ ФОСФОРИТІВ В КОМПЛЕКСНІ ДОБРИВА З ВИКОРИСТАННЯМ КАРБАМІДУ

Савенков А.С., Білогур І.С., Вецнер Ю.І.

STUDY OF PROCESSING OF LOW-GRADE ROCK PHOSPHATE IN COMPLEX FERTILIZERS USING UREA

Savenkov A., Bilohur I., Vetsner Yu.

Национальный технический университет «ХПИ», г. Харьков, Украина
savenkov@kpi.kharkov.ua

Запропоновано переробляти низькоякісне фосфоровмісну сировину в комплексні добрива шляхом введення карбаміду в розчин отриманого після розкладання нітратною кислотою. Розглянутий термодинамічний і кінетичний аналіз взаємодії карбаміду з компонентами розчину і розраховані швидкість реакції, енергія активації.

Ключові слова: фосфорит, нітратна кислота, карбамід, кінетика, термодинаміка, швидкість реакції

Предложено перерабатывать низкокачественное фосфорсодержащее сырье в комплексные удобрения путем введения карбамида в раствор полученного разложением азотной кислотой. Рассмотренный термодинамический и кинетический анализ взаимодействия карбамида с компонентами раствора и рассчитаны скорость реакции, энергия активация.

Ключевые слова: фосфорит, азотная кислота, карбамид, кинетика, термодинамика, скорость реакции