УДК 66.011

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛУГИДРАТНОЙ СТАДИИ ДИГИДРАТНО-ПОЛУГИДРАТНОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ФОСФОРИТОВ

**Егоркин А.С., Соболева И.В., Семенов Г.Н., Кольцова Э.М.**

*ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Москва, e-mail: kolts@muctr.ru*

Рассматривается дигидратно-полугидратный процесс получения экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритного сырья месторождения Каратау, дающий возможность получения более концентрированного продукта. Для определения оптимальных параметров проведения процесса переработки сырья данного месторождения исследуется механизм его протекания, для чего на основании экспериментальных данных строится схема механизма синтеза фосфорной кислоты, используемая далее для построения математической модели в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений. После приведения системы уравнений к безразмерному виду кинетические константы находятся методом случайного поиска. Адекватность полученной математической модели проверяется с помощью критерия Фишера. Делается вывод о том, что полученная модель может быть использована для оптимизации рассматриваемого процесса. Приводятся данные расчета оптимальных концентраций реагирующих веществ и влияния изменения концентраций на протекание процесса.

**Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, дигидратно-полугидратный процесс, математическое моделирование**

# MATHEMATICAL SIMULATION OF THE HEMIHYDRATE STAGE OF THE DIHYDRATE-HEMIHYDRATE PROCESS OF EXTRACTED PHOSPHOROS ACID PRODUCING PROCESS FROM PHOSPHORITES

**Egorkin A.S., Soboleva I.V., Semenov G.N., Koltsova E.M.**

*Moscow university of chemical technology of Russia, Moscow, e-mail:kolts@muctr.ru*

Under observation is the dehydrate-hemihydrate process of extraction phosphoric acid production based on Karatau field phosphite raw materials. The advantage of this method is the possibility to produce highly concentrated extraction phosphoric acid. But in the case of Karatau field raw materials the process is very difficult for carrying out due to high admixtures rate. For estimation of this process optimal parameters the mechanism of the process should be described. Mathematical model is constructed as a system of ordinary differential equations based on experimentally substantiated phosphoric acid synthesis mechanism. After reducing the system of equations to dimensionless form, the kinetic constants searched with a random search method. Finally the adequacy of the resulting mathematical model checked using Fisher criterion. As a result there is an adequate mathematical model that can be used for phosphorous acid production optimization. The optimal concentrations of reagents and their influence on the process are calculated.

**Keywords: phosphoric acid, dihydrate-hemihydrate process, mathematical simulation**

Из рассмотрения большого числа публикаций [1–8] в области производства фосфорсодержащих удобрений следует, что дальнейшее увеличение производства фосфорсодержащих удобрений требует вовлечения в переработку новых видов сырья. В этой связи наибольший интерес представляет более широкое использование для получения экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) бедных фосфоритных руд бассейна месторождения Каратау. С другой стороны, актуальным представляется поиск более эффективных энергосберегающих технологических решений, позволяющих получать более концентрированную фосфорную кислоту. Перспективной в этом отношении представляется дигидратно-полугидратная технология, реализация которой позволила бы получать непосредственно в технологическом процессе кислоту с концентрацией 32–34 % $P_2O_5$.

Сырье месторождения Каратау отличается относительно низким содержанием $P_2O_5$ (24–24,5 %) и высоким содержанием примесей (MgO, $R_2O_3$, $SiO_2$ и др.). При разработке сырья такого качества существующими методами концентрация продукционной кислоты не превышает 20–21 %. Это приводит к большим энергозатратам при упаривании ЭФК для дальнейшей ее переработки. Кроме того, получается фосфогипс плохого качества, что не позволяет вести его дальнейшую переработку. В связи с этим возникают экологические проблемы.

Использование дигидратно-полугидратного (ДП) метода для руд бассейна Каратау позволило бы, с одной стороны, существенно повысить концентрацию продукционной фосфорной кислоты, а с другой стороны, снижение содержания $P_2O_5$ в фосфополугидрате также позволило бы осуществлять и его переработку.

Руда бассейна Каратау весьма трудно поддается обогащению. В необогащенном фосфатном сырье присутствует большое количество примесей, вредно влияющих на процесс экстракции (гораздо больше, чем в рудах других месторождений). Поэтому оптимальные режимы дигидратно-полугидратного процесса для Хибинского и Ковдорского апатитовых концентратов [2, 6] не могут дать эквивалентных результатов при использовании фосфатного сырья Каратау. В связи с этим целью экспериментальных исследований явилось изучение возможности получения крепкой (до 35%) ЭФК из бедных фосфоритов Каратау и достаточно чистого α-полугидрата сульфата кальция (ПСК), используя двухстадийный метод без промежуточной фильтрации. Процессы сернокислотного разложения фосфатного сырья Каратау, кристаллизации дигидрата сульфата кальция (ДСК) и перекристаллизации его на второй стадии в ПСК весьма сложны, отсутствует достаточно обоснованное и однозначное представление об их механизме и движущих силах. Изучение этих вопросов могло бы способствовать построению математической модели, которая отражает основные физико-химические закономерности протекания процессов. С помощью математического моделирования возможно нахождение оптимальных условий проведения дигидратно-полугидратного процесса из фосфоритов Каратау.

Процесс перекристаллизации ДСК в ПСК происходит при температуре 85–95 °С и описывается уравнением:

$$CaSO_4 \cdot 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5\ H_2O \quad (1)$$

При построении математической модели полугидратной стадии воспользовались гипотезой, которая основана на экспериментальных данных [1], что процесс фазового перехода ДСК в ПСК в фосфорнокислых растворах идет главным образом через раствор, и рост кристаллов ПСК происходит в кинетической области. Другими словами, процесс перекристаллизации ДСК в ПСК происходит, главным образом, за счет разности растворимостей ДСК и ПСК, при этом происходит растворение ДСК, и из раствора растут кристаллы ПСК. Математическая модель полугидратной стадии включает в себя математическое описание процесса растворения ДСК, для этого вводим функцию распределения числа частиц ДСК по размерам и математическое описание процесса образования кристаллов ПСК из раствора, для чего вводим функцию распределения числа частиц ПСК по размерам.

Для описания процесса разложения кристаллов ДСК в ячейке идеального смешения периодического действия воспользовались следующей системой уравнений:

$$\frac{d\mu_0^{Д}}{dt} = -I_{зар}^{Д}; \quad (2)$$

$$\frac{d\mu_1^{Д}}{dt} = -\lambda\mu_0^{Д}; \quad (3)$$

$$\frac{d\mu_2^{Д}}{dt} = -2\lambda\mu_1^{Д}; \quad (4)$$

$$\frac{d\mu_3^{Д}}{dt} = -3\lambda\mu_2^{Д}. \quad (5)$$

Для описания процессов образования и роста кристаллов ПСК в ячейке идеального смешения периодического действия используем систему уравнений:

$$\frac{d\mu_0^{П}}{dt} = I_{зар}^{П}; \quad (6)$$

$$\frac{d\mu_1^{П}}{dt} = \eta\mu_0^{П}; \quad (7)$$

$$\frac{d\mu_2^{П}}{dt} = \eta\mu_1^{П}; \quad (8)$$

$$\frac{d\mu_3^{П}}{dt} = \eta\mu_2^{П}, \quad (9)$$

где $\mu_i^{Д}$ – $i$-й момент функции распределения ДСК ($i = 0,\ldots,3$); $\mu_i^{П}$ – $i$-й момент функции распределения числа частиц ПСК ($i = 0,\ldots,3$); $\lambda^{Д}$ – скорость растворения ДСК; $\eta$ – скорость образования ПСК; $I_{зар}^{Д}$ – скорость зародышеобразования ДСК; $I_{зар}^{П}$ – скорость зародышеобразования ПСК.

Рассматриваемая система характеризуется двумя независимыми движущими силами процесса растворения ДСК и двумя независимыми движущими силами процесса кристаллизации ПСК.

Считаем, что скорость зародышеобразования, роста и растворения кристаллов зависит главным образом от пересыщения раствора сульфатом кальция. Таким образом, для скоростей зародышеобразования можно записать следующие зависимости:

$$I_{зар}^{Д} = k_1\left(C_S^{Д} - C_{CaSO_4}\right)^2; \quad (10)$$

$$I_{зар}^{П} = k_2\left(C_{CaSO_4} - C_S^{П}\right)^2. \quad (11)$$

Скорость растворения дигидрата сульфата кальция представим в виде:

$$\lambda = k_3\left(C_S^{Д} - C_{CaSO_4}\right). \quad (12)$$

Скорость роста кристаллов полугидрата сульфата кальция можно записать следующим образом:

$$\eta = k_4\left(C_{CaSO_4} - C_S^{П}\right), \qquad (13)$$

где $k_1$, $k_2$, $k_3$, $k_4$ – кинетические константы; $C_{CaSO_4}$ – концентрация сульфата кальция в растворе; $C_S^{Д}$ – равновесная концентрация дигидрата сульфата кальция в растворе; $C_S^{П}$ – равновесная концентрация полугидрата сульфата кальция в растворе.

Тогда суммарную интенсивность растворения ДСК можно записать в виде:

$$I_1 = \rho_2^0 3\lambda\mu_2^{Д} + \rho_2^0 r_{зар}^{Д} I_{зар}^{Д}, \qquad (14)$$

где $r_{зар}^{Д}$ – радиус зародыша дигидрата сульфата кальция; $\rho_2^0$ – плотность сульфата кальция.

Суммарную интенсивность кристаллизации ПСК представим следующим образом:

$$I_2 = \rho_2^0 3\eta\mu_2^{П} + \rho_2^0 r_{зар}^{П} I_{зар}^{П}, \qquad (15)$$

где $r_{зар}^{П}$ – объем зародыша полугидрата сульфата кальция.

Уравнения (1)–(9) и соотношения (10)–(15) характеризуют качественно и количественно твердую фазу пульпы в зависимости от интенсивности протекающих в ней процессов.

Опишем жидкую фазу пульпы, для чего запишем баланс по компонентам жидкой фазы.

1. Уравнение изменения концентрации $SO_3$ в растворе (масс.%):

$$\rho_1 \frac{dC_1}{dt} = -C_1 \frac{d\rho_1}{dt} + \frac{M_1}{M_4} I_1 - \frac{M_1}{M_4} I_2, \qquad (16)$$

где $\rho_1$ – плотность раствора; $C_1$– концентрация $SO_3$ в растворе (масс.%); $M_1$ – молекулярная масса $SO_3$; $M_4$ – молекулярная масса $CaSO_4$; $I_1$, $I_2$ – см. соотношения (14), (15).

Первый член в правой части уравнения (16) определяет изменение концентрации серной кислоты за счет изменения плотности раствора, второй член – за счет процесса растворения ДСК, последний член – за счет расхода серной кислоты на процесс кристаллизации ПСК.

2. Уравнение изменения концентрации $P_2O_5$ в растворе (масс.%):

$$\rho_1 \frac{dC_2}{dt} = -C_2 \frac{d\rho_1}{dt}, \qquad (17)$$

где $C_2$ – концентрация $P_2O_5$ в растворе.

Концентрация $P_2O_5$ в растворе меняется только за счет изменения плотности раствора.

3. Уравнение изменения концентрации CaO в растворе (масс.%):

$$\rho_1 \frac{dC_3}{dt} = -C_3 \frac{d\rho_1}{dt} + \frac{M_3}{M_4} I_1 - \frac{M_3}{M_4} I_2, \qquad (18)$$

где $C_3$ – концентрация CaO в растворе (масс.%); $M_3$ – молекулярная масса CaO; $M_4$ – молекулярная масса $CaSO_4$.

В уравнении баланса CaO приход сульфата кальция в раствор определяется интенсивностью двух конкурирующих процессов: растворения ДСК $I_1$ и кристаллизацией ПСК из раствора $I_2$.

4. Уравнение изменения плотности раствора:

$$\frac{d\rho_1}{dt} = \frac{M_5}{M_4} I_1 - \frac{M_6}{M_4} I_2, \qquad (19)$$

где $M_5$ – молекулярная масса ДСК; $M_6$ – молекулярная масса ПСК.

Плотность раствора меняется за счет разности в интенсивности процессов растворения ДСК, $I_1$ и кристаллизацией ПСК из раствора $I_2$.

Таким образом, математическая модель процесса представлена уравнениями (1)–(9) и (16)–(19) и соотношениями (10)–(15). Уравнения решаются методом конечных разностей. Неизвестными константами, определяемыми из сопоставления расчетных и экспериментальных данных, являются $k_1$, $k_2$, $k_3$ и $k_4$.

Скорость фазового перехода ДСК в ПСК в фосфорнокислых растворах определяется скоростями процессов растворения ДСК и кристаллизации ПСК из раствора. Неизвестными кинетическими константами, входящими в соотношения для скоростей основных процессов являются значения коэффициентов $k_1$, $k_2$, $k_3$, $k_4$. Варьируя значения этих констант, можно адаптировать математическую модель для определенного вида и качества сырья.

Кинетические параметры определяли из сопоставления расчетных и экспериментальных данных по значениям концентраций компонентов жидкой фазы и степени перекристаллизации ДСК в ПСК. Определение кинетических параметров осуществляли методом случайного поиска. Общая идея метода случайного поиска заключается в следующем. В процессе минимизации в окрестности точки $y^i$ определяется значение функции $F(y^i, \ldots)$. Затем производится шаг в случайном направлении, определяемом случайным вектором $\alpha^i$. Величина шага задается параметром $k$. В результате этого находится новая точка $y^{i+1} = y^i + k\alpha^i$, в которой вычисляется значение функции $F^{i+1}$. Если при выполнении случайного шага в направлении $\alpha^i$, приводящего в точку $y^{i+1}$, получается меньшее значение функции $F$ (в случае минимума), то шаг считается удовлетворительным и новое значение $F^{i+1}$ запоминается совместно с координатами

точки $y^{i+1}$. После чего делается следующий шаг в случайном направлении $\alpha^{i+1}$ и т.д. Если случайный шаг в направлении $\alpha^{i+1}$ оказывается неудачным, то производится выборка следующего случайного вектора $\alpha$ и шаг выполняется снова из точки $y^i$. Пробные шаги из точки $y^i$ делаются до тех пор, пока не будет найдена точка $y^{i+1}$, в которой функция $F$ имеет значение меньше, чем в точке $y^i$.

В качестве критерия рассогласования взяли соотношение

$$F = \sum_{i=1}^{N}\left[\left(\frac{C_{1i}^T - C_{1i}^Э}{C_{1i}^Э}\right)^2 + \left(\frac{C_{2i}^T - C_{2i}^Э}{C_{2i}^Э}\right)^2 + \left(\frac{C_{3i}^T - C_{3i}^Э}{C_{3i}^Э}\right)^2 + \left(\frac{N_i^T - N_i^Э}{N_i^Э}\right)^2\right], \qquad (20)$$

где $C_k$ ($k$ = 1, 2, 3) – концентрация компонентов раствора; $N$ – степень перекристаллизации ДСК в ПСК; индексы $T$ и Э обозначают теоретические данные, полученные в результате расчетов по математической модели и результаты экспериментальных исследований (см. главу II) соответственно.

Найденные с помощью метода случайного поиска значения кинетических констант для скоростей процесса растворения кристаллов ДСК равны:

$$k_1 = 0{,}166 \cdot 10^{25}\ (\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1});$$

$$k_3 = 0{,}666 \cdot 10^{-14}\ (\text{м} \cdot \text{с}^{-1}).$$

Значения кинетических констант для скоростей зародышеобразования и роста кристаллов ПСК приведены ниже

$$k_2 = 0{,}833 \cdot 10^{23}\ (\text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1});$$

$$k_4 = 0{,}999 \cdot 10^{-14}\ (\text{м} \cdot \text{с}^{-1}).$$

Полученная математическая модель адекватно описывает процесс перекристаллизации ДСК в ПСК в условиях дигидратно-полугидратного процесса получения ЭФК.

Для проведения расчетов по второй стадии (по схеме без промежуточной фильтрации между стадиями) брали расчетные значения в конце первой стадии по концентрациям в растворе, плотности раствора, по первым трем моментам плотности функции распределения частиц дигидрата сульфата кальция по размерам, а также по среднему размеру дигидрата сульфата кальция. Эти значения являлись начальными данными при расчете второй стадии.

Из анализа расчетных и экспериментальных данных по стадии перекристаллизации ДСК в ПСК можно сделать следующие выводы:

– Проверена гипотеза о том, что фазовый переход ДСК в ПСК в фосфорнокислых растворах, содержащих MgO и другие примеси, происходит главным образом через жидкую фазу за счет разности растворимости ДСК и ПСК. При этом растворяется ДСК, а из раствора кристаллизуется ПСК.

– Выявлено, что увеличение концентрации $P_2O_5$ приводит к ухудшению процесса перекристаллизации. Поэтому непрерывный процесс следует вести при достаточно невысоких концентрациях $P_2O_5$ на второй стадии порядка 31–32 %.

– Определено, что чем выше начальная концентрация серной кислоты на первой и второй стадиях дигидратно-полугидратного процесса, тем выше степень перекристаллизации и больше размер кристаллов ПСК. Однако, так как коэффициент извлечения $P_2O_5$ в раствор хуже при высоких концентрациях $SO_3$ на первой стадии, то непрерывный процесс следует вести при концентрации $SO_3$ на дигидратной стадии порядка 1,6–2,0 %. Концентрацию $SO_3$ на стадии перекристаллизации следует поддерживать в пределах 5–17 %.

– Выявлено влияние температуры на второй стадии на интенсивность фазового перехода ДСК в ПСК. Чем выше температура процесса, тем выше степень перекристаллизации. Непрерывный процесс необходимо вести при температуре порядка 95–97 °C.

*Работа выполнена в рамках государственного контракта № 11.519.11.5005 с Министерством образования и науки РФ.*

**Список литературы**

1. Исследование дигидратно-полугидратного процесса на фоссырье Каратау: Отчет о НИР. – М.: НИУИФ, 1990. – 67 с.

2. Кременецкая Е.В. Получение экстракционной фосфорной кислоты дигидратно-полугидратным методом на базе Ковдорского фосфатного сырья: дис. … канд. техн. наук. – М., 1987. – 162 с.

3. Ле Лан. Получение агрегированного полугидрата сульфата кальция в производстве экстракционной фосфорной кислоты и его использование: дис. … канд. техн. наук. – М., 1983. – 116 с.

4. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – М.: Химия, 1975. – 215 с.

5. Оптимизация процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Каратау дигидратно-полугидратным методом / И.А. Петропавловский, С.Л. Ахназарова, О.В. Кузнецова, О.А. Страшенко // Изв. Вузов.: Химия и химич. Технология. – 1989. – Т. 32, № 9. – С. 60–63.

6. Петропавловский И.А., Кременецкая Е.В., Кармышов В.Ф. Низкотемпературный процесс получения фос-

форной кислоты дигидратно-полугидратным способом // Проблемы производства ЭФК и охраны природы: тез. докл. – М.: НИУИФ, 1985. – С. 62.

7. Петропавловский И.А., Кременецкая Е.В., Кармышов В.Ф. и др. Способ получения фосфорной кислоты / А.С. 1370074 СССР, МКИЗ 4С01 В 25/226. – Б.и., 1988. – № 4. – С. 88.

8. Сирота И.С. Кинетика фазовых переходов гидратов сульфата кальция в условиях производства ЭФК: автореф. дис. … канд.техн.наук. – М., 1992. – 20 с.

## References

1. Research of dihydrate-hemihydrate process based on Karatau phosphate raw materials, Moscow, HIUIF, 1990, 67 p.

2. Kremenetskaya E.V. *Poluchenie ekstraktsionnoy fosfornoy kisloty digidratno-polugidratnym metodom na baze Kovdorskogo fosfatnogo syrya* [Dihydrate-hemihydrate method of extraction phosphorus acid production based on Kovdor's raw material]: Dis. … kand. teh. nauk. M., 1987 162 p.

3. Le Lan. *Poluchenie agregirovannogo polugidrata sulfata kaltsiya v proizvodstve ekstraktsionnoy fosfornoy kisloty i ego ispolzovanie* [Agregated calcium sulfate production and usage during the extraction phosphorous acid production]: Dis. … kand. teh. nauk. M., 1983 116 p.

4. Phoshate raw materials, phosphorus and complex fertilizers, food phosphates analysis methods, Moscow, Chemistry, 1975, 215 p.

5. Petropavlovskiy I.A., Akhnazarova S.L., Kuznetsova O.V., Strashenko O.A., *Izvestiya vuzov: Khimiya I khimicheskaya tekhnologiya*, 1989, no. 9, pp. 60–63.

6. Petropavlovskiy I.A., Kremenetskaya E.V., Karmyshov V.F., *Nizkotemperaturniy protsess polucheniya fosfornoy kisloty digidratno-polygidratnym sposobom* [Low temperature dihydrate-hemihydrate phosphorus acid obtaining method, Problems of extraction phosphoric acid production and ecology]. Moscow: NIUIF 1985, 62 p.

7. Petropavlovskiy I.A., Kremenetskaya E.V., Karmyshov V.F., Phosphorus acid production method, 3 4C01 B 25/226.

8. Sirota I.S. *Kinetika fazovukh perekhodov gidratov sulfata kaltsiya v usloviyakh proizvodstva EFK* [Kinetic of calcium sulfate hydrates phase transformations during the extraction phosphoric acid production]: Abstract of Dis. … kand. teh. nauk. M., 1992 20 p.

**Рецензенты:**

Бессарабов А.М., д.т.н., профессор, заведующий учебно-научным комплексом, ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ «ИРЕА», г. Москва;

Таран А.Л., д.т.н., .профессор кафедры «Процессы и аппараты химической технологии» имени Н.И. Гельперина Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, г. Москва.

Работа поступила в редакцию 18.03.2013.