

УДК 622.78: 631.85

**КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ВЫБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ
ВЕЩЕСТВ ПРИ ОБЖИГЕ ФОСФОРИТОВ**

А.С. Нуркеев

Рассмотрена кинетика образования выбросов при обжиге фосфоритов. Показана методика кинетического анализа обобщенной модели процесса с получением семейства кинетических кривых при изучаемых температурах (800...1100 °С). Обжиг протекает в смешанной области с переходом механизма из кинетической в диффузионную.

Исследования показали, что для изучения взаимодействия в сложных твердофазных системах (каковым является природное сырье) при нагревании применим метод планирования кинетического эксперимента [4, 6]. В данной работе кинетические параметры процесса обжига фосфоритов получены в результате анализа обобщенного уравнения, рассчитанного по матрице планирования экспериментов при изучении оптимальных условий обжига окатышей фосфорита на основании частных функций

$$Y_1 = f(x_1); Y_2 = f(x_2); \dots Y_n = f(x_n),$$

описывающих влияние на степень декарбонизации отдельных факторов, где x_1, x_2, \dots, x_n – аргументы, изучаемые факторы Y_1, Y_2, \dots, Y_n – частные зависимости.

Обобщенное уравнение, описывающее влияние всех изучаемых факторов на степень декарбонизации окатышей фосфорита имеет вид:

$$Y_{об} = \frac{1}{G^2} (0,7x_1 - 3 \cdot 10^{-4} x_1^2 - 267,4) (21,6 - 2x_2 - 0,01x_2^2) (1 - e^{-0,5x_3^{0,5}}), (1)$$

где: $Y_{об}$ – степень декарбонизации; %, x_1 – температура, °С; x_2 – тонина помола (содержание дисперсной фракции – 0,063), мм; x_3 – продолжительность обжига, мин; $G = 85,98$ – генеральное среднее экспериментального массива степени декарбонизации, %.

Обобщенное уравнение (1) анализировали на значимость: коэффициент корреляции $r = 0,72$, его значимость $t_r = 6,7$.

Обобщенное уравнение корректировали по значимости частных функций [5] и использовали для расчета кривых изотермической кинетики (семейство кривых для пяти уровней изучаемых температур (рис. 1)).

Аппроксимация проведена по топокинетическому уравнению Ерофеева-Колмогорова для температур t_1, t_2, \dots, t_m по матрице планирования [3]:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{11} &= 1 - e^{-k_1 \tau^{n_1}} \\ \alpha_{12} &= 1 - e^{-k_2 \tau^{n_2}} \\ &\dots \\ \alpha_{im} &= 1 - e^{-k_m \tau^{n_m}} \end{aligned} \right\}, \quad (2)$$

где α – степень декарбонизации, доли; k и n – кинетические параметры; τ – продолжительность, мин.

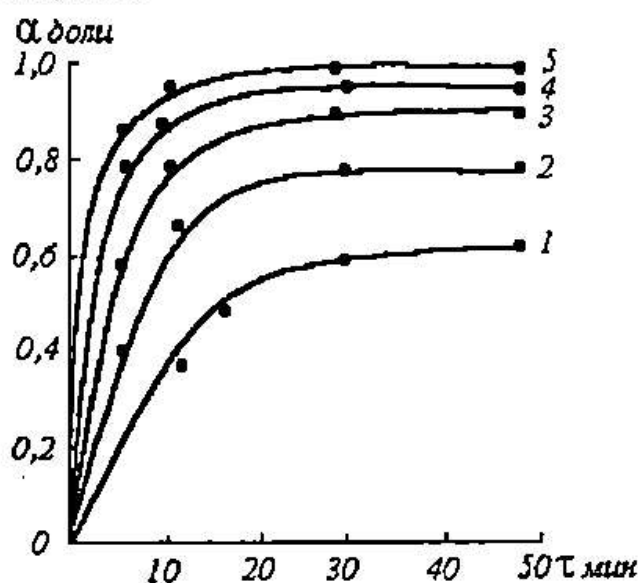


Рис. 1. Кинетические кривые декарбонизации при различных температурах. 1 – 800 °C; 2 – 875 °C; 3 – 950 °C; 4 – 1025 °C; 5 – 1100 °C.

Анализ кривых изотермической кинетики включает линеаризацию зависимостей (2) в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln \tau$, дифференцирование для определения скорости процессов, получения зависимостей $V = f(\alpha)$; $V = f(\tau)$ с целью выявления механизма протекающих реакций, расчет кинетических параметров $k_1, k_2 \dots k_n$ и n_1, n_2, \dots, n_n , а также константы K для получения зависимости $K = f\left(\frac{1}{T}\right)$. В сложных гетерогенных твердофазных процессах наиболее приемлемо значение K , определяемого по формуле В.Г. Саковича

$$K = n \cdot R^{\frac{1}{n}}. \quad (3)$$

Уравнение (1) использовали для расчета кривых изотермической кинетики. Кинетические кривые твердофазного взаимодействия при по-

вышенных температурах описываются уравнением Ерофеева-Колмогорова (рис. 1):

$$\alpha_{800^{\circ}\text{C}} = 1 - e^{-0,445 \cdot \tau^{0,378}}, \quad (4)$$

$$\alpha_{875^{\circ}\text{C}} = 1 - e^{-0,494 \cdot \tau^{0,319}}, \quad (5)$$

$$\alpha_{950^{\circ}\text{C}} = 1 - e^{-0,506 \cdot \tau^{0,334}}, \quad (6)$$

$$\alpha_{1100^{\circ}\text{C}} = 1 - e^{-0,463 \cdot \tau^{0,590}}, \quad (7)$$

$$\alpha_{1125^{\circ}\text{C}} = 1 - e^{-0,468 \cdot \tau^{0,549}}, \quad (8)$$

где α – степень декарбонизации, доли.

Выполнена линеаризация уравнений (4...8) в координатах $\ln[-\ln(1-\alpha)]-\ln\tau$ (рис. 2), по которым видно, что в интервале температур 800...950 °С процесс протекает в переходной области, в то время как в интервале 1100...1125 °С наблюдается изменение механизма и протекание процесса в диффузионной области, как показали расчеты энергии активации.

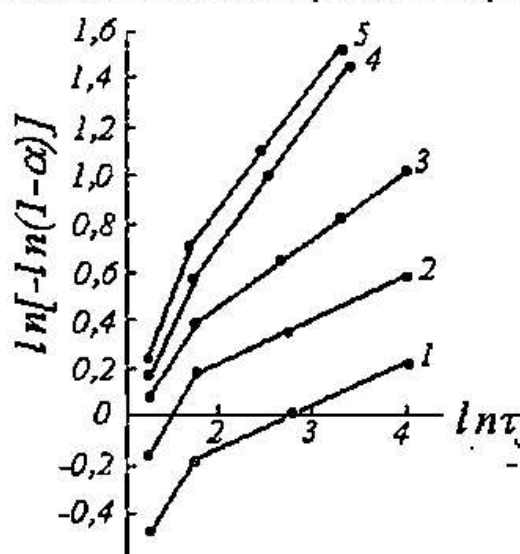


Рис. 2. Зависимость $\ln[-\ln(1-\alpha)]-\ln\tau$ при различных температурах.

1 – 800 °С; 2 – 875 °С; 3 – 950 °С; 4 – 1025 °С; 5 – 1100 °С.

На рис. 2 видно, что при более низких температурах наблюдается два участка на графиках $\ln[-\ln(1-\alpha)]-\ln\tau$, причем угол наклона второго участка при более высокой температуре постепенно приближается к углу наклона первого участка (при более малой продолжительности) и при температурах 1100, 1125 °С происходит полная линеаризация зависимости. Это свидетельствует об изменении механизма процесса декарбонизации. Кинетический параметр несколько снизился, но это в пределах ошиб-

ки эксперимента (относительная ошибка 2,6 %). В изучаемом процессе декарбонизации фосфорита при 1100 и 1125 °С степень декарбонизации после 30 минут составляет 0,94...0,99.

Дифференцированием уравнений (4...8) по времени определили скорость декарбонизации окатышей фосфорита в процессе обжига в интервале температур 800...1125 °С, для значений α , равных 0,1...0,9. Анализ полученных данных показал, что максимальная скорость при 800 °С достигается при $\alpha = 0,5$, остальные зависимости имеют максимум при $\alpha = 0,5$. Время достижения максимальной скорости составило при 800 °С – 5 мин., при 950...1125 °С – 1...1,2 мин. Увеличение k и n приводит к увеличению максимальной скорости.

Значения k и n из уравнений (2) использовали для расчета константы скорости K по формуле (3). Исследования показали, что для определения энергии активации сложного твердофазного взаимодействия при обжиге фосфоритов наиболее приемлема константа, рассчитанная по этому методу (Табл.) [1, 3].

Таблица

Расчет K по формуле Саковича

$t, ^\circ\text{C}$	n	$1/n$	R	$K = n \cdot R^{1/n}$	$\ln K$	$10^{-4}(1/T)$
800	0,278	3,597	0,445	0,0151	-4,193	9,319
875	0,349	2,865	0,494	0,0463	-3,073	8,710
950	0,434	2,304	0,506	0,0903	-2,405	8,176
1100	0,590	1,695	0,463	0,160	-1,833	7,283
1125	0,549	1,821	0,468	0,138	-1,980	7,153

Зависимость $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (Рис. 3) использовали для расчета

энергии активации, исходя из интегральной формы уравнения Аррениуса. В интервале температур 800...950 °С энергия активации составила 130,3 кДж/моль (31,13 ккал/моль), в диапазоне 950...1125 °С – 34,6 кДж/моль (8,26 ккал/моль).

Фосфорит имеет весьма сложный минералогический состав, включающий помимо фосфатного вещества, типа франколита, сопутствующие минералы – карбонаты, доломит, кальций, глинистые сланцы, слюды, гидрослюды (иллиты), халцедон, фосфато-кремнистые сланцы и т.д. При термохимической обработке подобной сложной смеси одновременно протекают весьма сложные и многообразные процессы дегидратации, декарбо-

низации, десульфуризации, силикатообразования и т.д. Поэтому невозможно говорить об определенном механизме. Нами получен интегральный эффект взаимодействия в сложной смеси – кажущаяся энергия активизации процесса обжига. По-видимому, в интервале 800...950 °С декарбонизация фосфорита лимитируется диссоциацией вторичного кальцита, образующегося при разложении доломита. При температурах 1100...1125 °С лимитирующей стадией могут быть диффузные процессы.

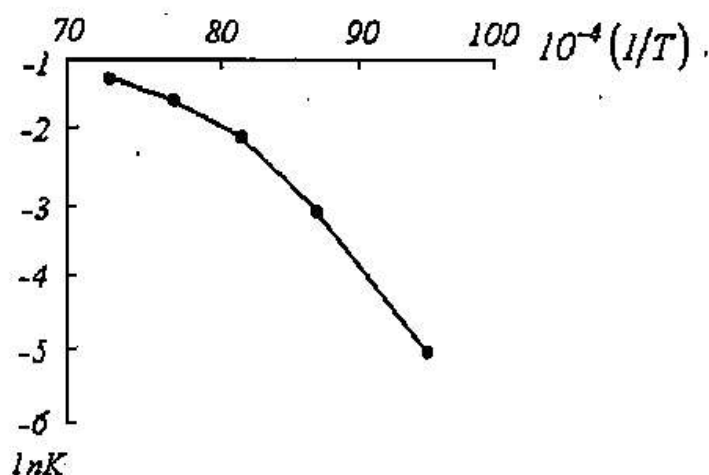


Рис. 3. Зависимость $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$

Дополнительно проведены самостоятельные эксперименты по изотермической кинетике, которые подтвердили данные, полученные предлагаемым методом кинетического анализа математической модели (обобщенное уравнение) химико-технологического процесса (обжига окатышей фосфорита).

Исследования авторов [2] показали, что значения энергии активации декарбонизации кусковых фосфоритов находятся в пределах 115...230 кДж/моль. Так, для стадии преимущественного разложения доломита энергия активации составила $E = 137...219$ кДж/моль. Для стадии разложения кальцита $E = 141...158$ кДж/моль.

Сопоставительный анализ этих данных со значением энергии активации декарбонизирующего обжига гранулированного фосфорита показал, что при обжиге окатанного фосфорита энергия активации ниже. Это обусловлено тем, что измельчение фосфорита и окатывание способствует возрастанию удельной поверхности реагирующих частиц, более тесному контакту активных центров и интенсификации взаимодействия в твердофазной смеси.

Таким образом, определены кинетические параметры процесса декарбонизации окатышей фосфорита. Энергия активации при 800...950 °С со-

ставила 130,3 кДж/моль. Декарбонизация гранулированного фосфорита протекает в кинетической области и лимитируется диссоциацией вторичного кальцита. Энергия активации при 950...1125 °С составила 34,6 кДж/моль. Процесс протекает в диффузионной области. В процессе обжига в газах обнаружены взвешенные частицы, CO_2 , SO_2 , KOH , $NaOH$, SiF_4 , H_2O . Нами рассмотрена кинетика декарбонизации как наиболее доминирующего процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдырев В.В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ. – Томск, 1958. – 116 с.
2. Гропянов В.М., Овчинникова Т.Т., Соболева В.А., Качанова Е.А. Приближенный метод расчета кинетики декарбонизации фосфоритов в неизотермических условиях // Журнал прикладной химии. – 1997, № 8. – С. 1892-1893.
3. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1976. – 374 с.
4. Казов М.Н., Саркулов Ж.Х., Казова Р.А. Исследование кинетики взаимодействия фосфида железа с содой в окислительной атмосфере. – Комплексное использование минерального сырья. – 1978, № 5. – С. 26-31.
5. Мальшев В.П. Планирование химического и металлургического эксперимента. – Алма-Ата: Наука, 1977. – 216 с.
6. Voitkovsky Gu.B., Generalov O.N., Kazov M.N., Kazova R.A., Kreinin S.M., Sarkulov J.H. Messbayer investigations of kinetics of ferrophosphor reaction with soda. – Physique, 1980, v.41, P. 299 - 300.

Казахский национальный технический университет им. К.И. Сатпаева

ФОСФОРИТТИ КҮЙДІРГЕНДЕ АУАНЫ ЛАСТАЙТЫН ЗАТТАРДЫҢ ПАЙДА БОЛУЫНЫҢ КИНЕТИКАСЫ

А.А. Нүркеев

Фосфориттерді күйдіргенде зиянды заттардың түзілуінің кинетикасы анықталған. Күйдіру процестің моделін қолданып жаңа тәсілмен бір неше зерттелген температурада (800 – 1100 °С) бір топ кинетикалық қисықтар алынған. Күйдіру процестің кинетикалық сападан диффузиялық механизмге көшкені көрсетілген.