

УДК 631.83.62-50:54+66 (075)

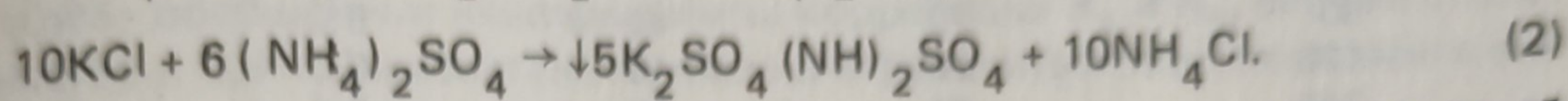
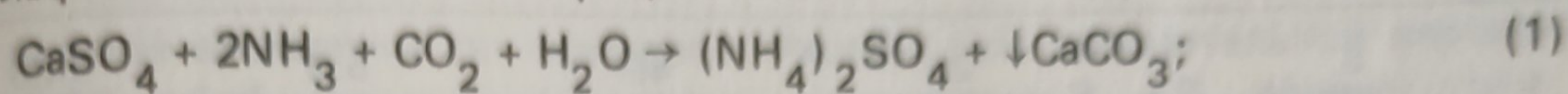
Э.П.КРЮКОВА, канд. техн. наук (ИТК АН БССР),
И.И.ГОНЧАРИК, канд. хим. наук, Х.М.АЛЕКСАНДРОВИЧ,
д-р хим. наук (ИОНХ АН БССР)

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ БЕСХЛОРНЫХ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ И ФОСФОГИПСА

В настоящее время большое внимание уделяется конверсионным способам получения бесхлорных калийных удобрений взаимодействием хлористого калия с сульфатсодержащими солями. Из всех сульфатсодержащих солей наибольший интерес представляет сульфат кальция, который является много-тоннажным отходом при производстве фосфорной кислоты в виде фосфогипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Использование фосфогипса в качестве сырья является

актуальной задачей, поскольку его хранение в отвалах связано, с одной стороны, с большими капитальными затратами, а с другой, — с загрязнением окружающей среды соединениями фтора и фосфора.

Ранее [1, 2] нами описан способ получения бесхлорных калийных удобрений путем взаимодействия фосфогипса с раствором аммиака и углекислым газом с получением раствора сульфата аммония и последующей конверсией его хлористым калием и образованием бесхлорного калийного удобрения в виде сульфата калия-аммония. Процесс описывается следующими реакциями:



С целью оптимизации этих процессов нами проведена статистическая обработка экспериментальных данных, которые были получены ранее [1, 2] и представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Экспериментальные данные процесса конверсии фосфогипса
раствором аммиака и углекислотой

Время взаимодействия, мин	Температура, °С	Концентрация раствора NH_3 , мас. %	Соотношение $\text{CaSO}_4:\text{NH}_3$, моль/моль	Извлечение в готовый продукт $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, мас. %	Концентрация $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в полученном растворе, мас. %
30	40	13	1:2,0	70,0	24,8
60	40	13	1:2,0	76,7	26,2
120	40	13	1:2,0	84,5	26,1
150	40	13	1:2,0	85,5	26,2
180	40	13	1:2,0	87,0	26,2
30	40	13	1:2,1	73,5	26,1
60	40	13	1:2,1	77,3	25,2
90	40	13	1:2,1	85,2	26,2
120	40	13	1:2,1	85,5	29,2
150	40	13	1:2,1	87,8	30,1
180	40	13	1:2,1	88,0	30,0
30	40	13	1:2,4	82,0	25,1
60	40	13	1:2,4	87,0	27,7
90	40	13	1:2,4	91,5	28,4
120	40	13	1:2,4	92,7	28,0
150	40	13	1:2,4	92,2	28,9
240	40	13	1:2,4	93,0	29,5
90	0	15	1:2,0	45,0	10,2
90	10	15	1:2,0	53,0	21,8
90	20	15	1:2,0	59,8	21,4
90	30	15	1:2,0	69,5	26,7
90	40	15	1:2,0	85,5	28,0
90	40	5	1:2,0	87,0	14,0
90	40	10	1:2,0	86,0	26,7
90	40	13	1:2,0	85,2	29,0
90	40	15	1:2,0	84,0	33,2
90	40	17	1:2,0	69,5	35,7

Таблица 2

Экспериментальные данные процесса конверсии хлористого калия и сульфата аммония

Время взаимодействия, мин	Температура, °C	Концентрация раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, мас. %	Соотношение $\text{KCl} : (\text{NH}_4)_2\text{x}$ x SO_4 , моль/моль	Извлечение $5\text{K}_2\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2\text{x}$ x SO_4 в готовый продукт, мас. %
5	20	40	5:3	74,0
30	20	40	5:3	76,6
120	20	40	5:3	76,5
240	20	40	5:3	75,8
5	40	40	5:3	72,6
20	40	40	5:3	72,0
60	40	40	5:3	73,5
5	50	40	5:3	71,1
20	50	40	5:3	70,2
60	50	40	5:3	71,1
180	50	40	5:3	71,5
30	20	20	5:3	41,0
120	20	20	5:3	42,0
30	20	25	5:3	54,6
120	20	25	5:3	56,0
30	20	30	5:3	59,0
30	20	35	5:3	74,5
120	20	35	5:3	76,0
30	20	40	5:3	76,6
120	20	40	5:3	76,5
30	20	40	4,2:3	78,5
30	20	40	4,8:3	77,5
30	20	40	5:3	76,6
30	20	40	5,4:3	81,5
30	20	40	6:3	85,5

При изучении первой стадии конверсии — взаимодействия фосфогипса с раствором аммиака и углекислотой (реакция 1) — исследовалось влияние следующих факторов: x_1 — температуры конверсии, °C; x_2 — времени взаимодействия, мин; x_3 — концентрации раствора аммиака, мас. %; x_4 — количественного соотношения $\text{CaSO}_4 : \text{NH}_3$.

В качестве откликов выбраны: y_1 — извлечение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в готовый продукт, мас. %; y_2 — концентрация получаемого раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, мас. %.

Было выдвинуто предположение о том, что в диапазонах варьирования факторов (условий экспериментов) влияние каждого из них линейно увеличивает значение откликов. Это позволило на первом этапе исследования ограничиться их линейными моделями.

Для обработки данных использован теоретический аппарат многофакторного регрессионного анализа, предполагающий последовательное включение независимых переменных в уравнение (модель отклика) и оценку статистических характеристик модели с целью проверки ее пригодности (программа RESID для ЕС ЭВМ).

Получены регрессионные уравнения, описывающие исследуемый процесс по двум откликам:

извлечение $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в готовый продукт, мас. %

$$y_1 = 0,86x_1 + 0,07x_2 - 85,56x_4 - 1,09x_3 + 95,59; \quad (3)$$

концентрация раствора сульфата аммония

$$y_2 = 0,42x_1 + 1,41x_3 - 7,73. \quad (4)$$

Обе модели адекватны по критерию Фишера при доверительной вероятности $P = 0,95$; обобщенные коэффициенты корреляции R_1 и R_2 , соответственно, равны 0,96 и 0,91. Следовательно, можно ограничиться постулированными в начале гипотезами о линейности уравнений.

Особенностью программы, использованной при обработке данных, является введение в уравнение (модель) в первую очередь факторов, наиболее коррелирующих с откликом; место независимой переменной говорит о силе ее влияния на отклик, знак коэффициента — о характере этого влияния.

Анализ уравнений откликов позволяет прокомментировать это влияние, сопоставить его с имеющимися данными о физико-химической природе процессов (дать физико-химическую интерпретацию модели) и затем перейти к поиску оптимальных условий проведения процесса, если модель не вызывает сомнения.

Анализ уравнения регрессии (3) показывает, что для повышения извлечения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ желательно увеличение температуры (x_1) и времени взаимодействия (x_2), а также уменьшение концентрации раствора аммиака (x_3) и количественного соотношения компонентов (x_4).

Из уравнения регрессии (4) следует, что концентрация полученного раствора сульфата аммония зависит только от температуры (x_1) и концентрации исходного раствора аммиака (x_3). Причем увеличение этих факторов способствует повышению содержания $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в полученном продукте. Переменные x_2 и x_4 , не вошедшие в уравнение (4), незначимы по критерию Стьюдента.

Условием оптимальности y_1 — извлечения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в готовый продукт и y_2 — концентрации полученного раствора сульфата аммония является обеспечение их максимального выхода

$$\text{opt } y_1 \Rightarrow y_{1\max}; \text{ opt } y_2 \Rightarrow y_{2\max}. \quad (5)$$

С целью обеспечения условий (5) с учетом однозначного влияния x_1 для этих откликов и незначимости x_2 и x_4 для отклика y_2 (эти факторы не вошли в уравнение (4)) целесообразно принять следующие значения вышеуказанных характеристик; $x_2 = x_{2\max} = 240$ мин; $x_1 = x_{1\max} = 40^\circ\text{C}$; $x_4 = x_{4\min} = 0,42$ моль/моль.

Тогда уравнения (3) и (4) примут вид

$$y_1 = -1,02x_3 + 110,9; y_2 = 1,41x_3 + 9. \quad (6)$$

Практика исследования показала, что

$$\text{opt } y_1 = 92,0; \text{ opt } y_2 = 32,0. \quad (7)$$

Это позволяет рассчитать x_3 для процессов y_1 и y_2 :

$$x_3(y_1) = 18,5; x_3(y_2) = 16,3. \quad (8)$$

В соответствии с моделями откликов y_1 и y_2 (уравнения (3) и (4)), в которых для увеличения y_1 мы должны уменьшать x_3 , а для увеличения y_2 повышать x_3 — выбираем среднее значение $x_3 = 17,4$, что также соответствует условиям (5). Подставляя x_3 в уравнение (6), получаем значения y_1 и y_2 , соответственно равные 93,1 и 33,5.

При помощи расчетов получены следующие режимы, обеспечивающие оптимальный выход процесса конверсии фосфогипса раствором аммиака и углекислым газом: x_1 — температура конверсии 40°C ; x_2 — время взаимодействия 240 мин; x_3 — концентрация раствора аммиака 17,4 %; x_4 — количественное соотношение $\text{CaSO}_4 : \text{NH}_3 = 0,42$ моль/моль.

Экспериментальная проверка этих условий подтвердила данные расчета. В итоге получены значения $y_1 = 92,9$ и $y_2 = 32,3$, которые превосходят результаты, представленные в табл. 1. Таким образом, математическое моделирование позволило улучшить выход процесса, т.е. оптимизировать его.

Для процесса конверсии хлористого калия и сульфата аммония по уравнению (2) исследовалось влияние x_1 и x_2 , а также x_3 — концентрации исходного раствора сульфата аммония, мас. %; x_4 — количественного соотношения компонентов $\text{KCl} : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ моль/моль.

В качестве отклика выбрано извлечение бесхлорного калийного удобрения $5 \text{ K}_2\text{SO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в готовый продукт, мас. % (y_3).

Математическая обработка экспериментальных данных (табл. 2), проведенная по вышеописанному методу, позволила получить математическое описание процесса конверсии хлористого калия и сульфата аммония от основных технологических параметров:

$$y_3 = 1,71 x_3 - 0,26 x_1 + 12,5 x_4 - 6,18. \quad (9)$$

Уравнение адекватно по критерию Фишера при доверительной вероятности $P = 0,95$; обобщенный коэффициент корреляции $R_3 = 0,97$.

Анализ уравнения регрессии (9) показывает, что для повышения извлечения бесхлорного калийного удобрения в готовый продукт желательно усиление концентрации в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ избытка хлористого калия сверх стехиометрии и уменьшение температуры конверсии. Данные, полученные по уравнению (9), совпадают с экспериментальными, что свидетельствует о верности расчета.

Условием оптимальности y_3 -извлечения сульфата калия-аммония в готовый продукт является обеспечение его максимального выхода y_3 :

$$\text{opt } y_3 \Rightarrow y_{3\text{max}}. \quad (10)$$

Для обеспечения условия (10) целесообразно принять следующие значения характеристик технологического процесса:

$x_1 = 20^\circ\text{C}$; $x_2 = 30-60$ мин; x_3 — концентрация раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 40\%$; x_4 — количественное соотношение $\text{KCl} : (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 5:3$ моль/моль.

При подстановке этих значений в уравнение (9) извлечение бесхлорного калийного удобрения в готовый продукт (y_3) достигает 77,8 %, что подтверждается экспериментальными данными по проверке оптимизационных рекомендаций.

В результате исследований получено математическое описание двух стадий производства бесхлорных калийных удобрений — на основе фосфогипса и хлористого калия, а также определены оптимальные условия проведения этих процессов (реакции (1) и (2)).

Таким образом, показано, что использование аппарата математического моделирования и вычислительной техники значительно ускоряет процессы исследования, повышает их достоверность и позволяет дать надежные рекомендации по оптимизации техпроцесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Получение бесхлорных калийных удобрений на базе KCl и фосфогипса Гомельского химзавода. Сообщение. 1. Конверсия фосфогипса карбонатом аммония/ Э.Ф.Коршук, Х.М.Александрович, Л.В.Карпова, О.И.Старостина. — Известия АН БССР. Сер. хим. наук, 1978, № 1, с. 43—47. 2. Там же. Сообщение 2. Конверсия KCl и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / Э.Ф.Коршук, И.И.Гончарик, Х.М.Александрович, Т.Н.Кнак. — Там же, 1979, № 6, с. 78—81.