

МИХАИЛ МИХАЙЛОВ, ВАЛЕРЬЯН БЛИНИЧЕВ,  
ИРИНА ПОСТНИКОВА\*

## ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ АПАТИТА

---

## PROCESS OF DECOMPOSITION OF APATITE

### А н н о т а ц и я

Целью данной работы является интенсификация процесса разложения апатита в производстве фосфорной кислоты. Нами были предложены различные способы механоактивации апатита. Вместе с этим мы исследуем процесс механического нагружения апатита и проводим кинетические и диффузионные расчёты.

*Ключевые слова: механоактивация, разложение апатита*

### A b s t r a c t

The purpose of the given work is intensification process of decomposition of apatite in manufacture of a phosphoric acid. We had been offered various ways mechanical activation apatite. Together with it we research process mechanical loading apatite and carry out kinetic and diffusion calculations.

*Keywords: mechanical activation, decomposition of apatite*

---

\* Аспрант Михаил Михайлов, д. т. н. профессор Валерьян Блиничев,  
к. т. н. доцент Ирина Постникова,  
Ивановский Государственный Химико-Технологический Университет.

Настоящая работа направлена на совершенствование оборудования для интенсификации процесса разложения апатита в производстве фосфорной кислоты. Нами были предложены различные способы механоактивации апатита. В своих разработках мы используем две различные кислоты: серную и азотную. Вместе с этим мы исследуем процесс механического нагружения апатита.

Для проведения данной работы нами был разработан реактор (рис.1) малого объёма с возможностью подведения большого количества механической энергии.

Малый объём реактора позволит снизить релаксационный эффект при механическом нагружении апатита и полнее использовать явление механической активации. Перемешивающее устройство (поз.5) создаёт развитый турбулентный режим во всём объёме реактора. Внутри реактора возможна установка отбойных элементов.

В реакторе имеется возможность изменения скорости ударного нагружения частиц апатита, что позволит значительно ускорить протекающую химическую реакцию разложения за счет:

1. Значительного уменьшения неподвижного диффузионного слоя вокруг частицы;
2. Снятия образующихся продуктов реакции, что особенно актуально в производстве фосфорной кислоты сернокислотным способом.

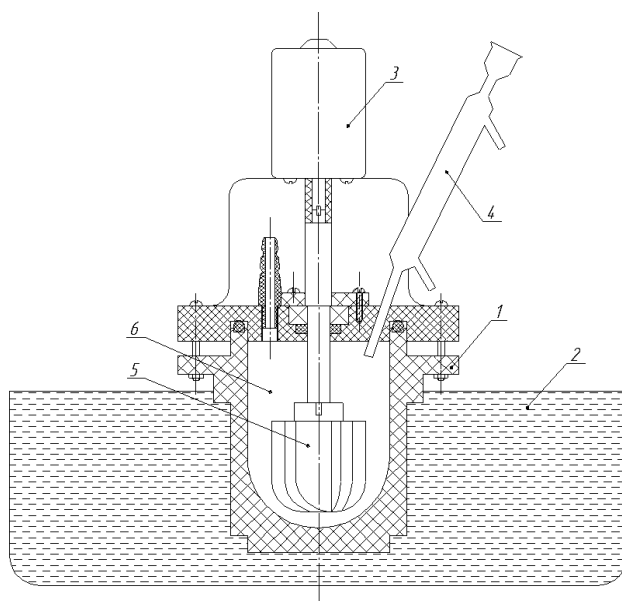


Рис. 1. Лабораторная установка:  
1 – реактор; 2 –термостат; 3 – электродвигатель; 4 – обратный холодильник;  
5 – перемешивающее устройство

Fig. 1. Laboratory installation:  
1 – reactor; 2 – thermostat; 3 – the electric motor; 4 – a return refrigerator; 5 – the mixing device

Так как частицы апатита представляют собой полидисперсную систему, то для расчёта кинетических закономерностей процесса разложения азотнокислым способом используются закономерности [1].

Определяем время растворения частиц (максимального размера)  $T_{\max}$ , массу растворяющегося материала  $M_{об}$  и его поверхность  $F_{об}$ . Время растворения определится, исходя из максимального размера частиц

$$T_{\max} = \frac{\rho_T \cdot d_{\max}}{\chi \cdot (C_S - C_K) \cdot K} \quad (1)$$

Величина  $M_{об}$  определится

$$M_{об} = \int_0^T M_0 \cdot \left(1 - \frac{t}{T_s}\right)^3 dt = \frac{1}{4} \cdot M_0 \cdot T_s \quad (2)$$

За время  $dt$  в аппарат поступает масса  $M_0 \cdot dt$  твердого вещества, которая будет уменьшаться со временем  $M_0 \cdot dt \cdot y(x)$  где  $y(x)$  – характеристическая функция;  $x = \Delta/d_{\max}$  величин  $x = t/T_{\max}$ .

Искомая масса твердых частиц в аппарате составит

$$M_{об} = \int_0^{T_{\max}} M_0 \cdot y(x) dt \quad (3)$$

Или

$$M_{об} = M_0 \cdot T_{\max} \cdot \int_0^1 y(x) dx \quad (4)$$

Чтобы установить поверхность всех частиц, находящихся в аппарате, следует вначале по массовому распределению частиц определить поверхностное распределение  $\psi_F(1)$ . Из выражений (2) находим

$$dF = \chi_F \cdot (2 \cdot r)^2 dN; \quad dM = \chi_V \cdot \rho_T \cdot (2 \cdot r)^3 dN \quad (5)$$

откуда следует

$$dF = \frac{3 \cdot \chi}{\rho_T \cdot 2 \cdot r} dM; \quad dM = \psi(2 \cdot r) dl \quad (6)$$

$$dF = \frac{3 \cdot \chi}{\rho_T} \cdot \frac{\psi(2 \cdot r)}{2 \cdot r} dr \quad (7)$$

Искомая функция распределения поверхностей частиц по их размерам

$$\psi_F(r) = \frac{\psi(2 \cdot r)}{\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\psi(2 \cdot r)}{2 \cdot r} dr} \quad (8)$$

Где  $1 / \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\psi(2 \cdot r)}{2 \cdot r} dr$  – нормирующий множитель, приводящий к соотношению

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \psi_F(2 \cdot r) dr = 1 \quad (9)$$

При уменьшении размеров всех частиц на величину  $\Delta$  их поверхности уменьшатся в соотношении  $(1 - \Delta/r_0)^2$ , а вся поверхность

$$y_F = \int_{\Delta}^{r_{\max}} \left(1 - \frac{\Delta}{2 \cdot r_0}\right)^2 \cdot \varphi_F \cdot (2 \cdot r_0) dr \quad (10)$$

Таким образом, мы устанавливаем поверхностную характеристическую функцию  $y_F(\Delta)$  или  $y_F(x)$ , которая может быть использована для определения  $F_{об}$

$$F_{об} = F_0 \cdot T_{\max} \cdot \int_0^1 y_F(x) dx \quad (11)$$

где  $F_0$  – поверхность частиц, поступающих в аппарат в единицу времени [1].

Рассмотрим механизм химического растворения или реагирования твёрдых частиц с жидким реагентом. Три известные стадии, лимитирующие данный процесс:

**1 стадия:** диффузия жидкости через пограничную плёнку как лимитирующая стадия процесса при большой пористости продуктов реакции

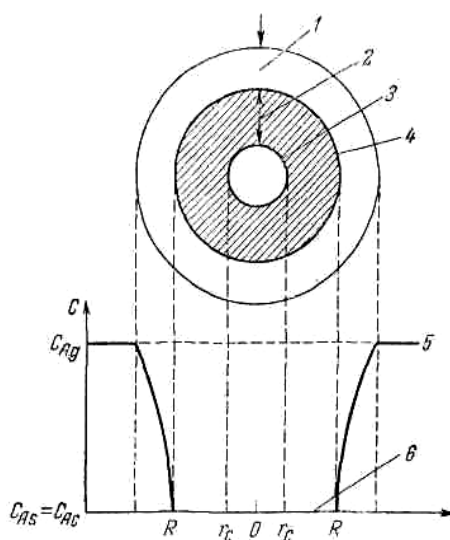


Рис. 2. График изменения концентрации исходного вещества в ходе реакции, лимитируемой сопротивлением жидкой плёнки и протекающей согласно модели частицы с не взаимодействующим ядром по схеме  $A(ж) + bB(тв.) \rightarrow$  продукты:  
1 – жидкостная плёнка, окружающая частицу; 2 – твёрдый продукт реакции; 3 – поверхность уменьшающегося ядра реагирующей частицы; 4 – наружная поверхность твёрдого продукта частицы; 5 – концентрация вещества А в окружающей жидкости; 6 – для необратимой реакции  $C_{Ac} = 0$ ; C – концентрация вещества А в жидкой фазе; R – радиальная координата

Fig. 2. Schedule of change of concentration of initial substance during reaction, limiting resistance of a liquid film and a particle proceeding according to model with a noninteracting nucleus under the circuit  $A(ж) + bB(тв.) \rightarrow$  products

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{3 \cdot b \cdot k_g \cdot C_{Ag}} \cdot \left[ 1 - \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (12)$$

Кинетика процесса химического растворения твёрдого реагента 3 при очень малом сопротивлении диффузии, происходит образование продуктов реакции.

При полном растворении и продукта реакции

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{3 \cdot b \cdot k_g \cdot C_{Ag}} \quad (13)$$

данная зависимость представлена на рис. 5 и 6.

**2 стадия:** диффузия жидкости через слой твёрдого продукта реакции как лимитирующая стадия процесса.

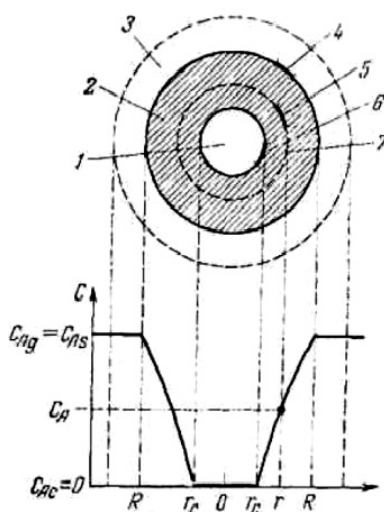
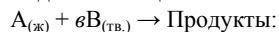


Рис. 3. График изменения концентрации исходного вещества в ходе реакции, по схеме, лимитируемой диффузией жидкообразного реагента через слой твёрдого продукта и протекающей согласно модели частицы с невзаимодействующим ядром:



1 – уменьшающее ядро частицы; 2 – твёрдый продукт реакции; 3 – жидкостная плёнка, окружающая частицу; 4 – поток вещества А через наружную поверхность частицы ( $Q_{As}$ ); 5 – поток вещества А через поверхность сферы радиусом  $r(Q_A)$ ; 6 – поток вещества А через поверхность сферы, соответствующей размерам невзаимодействующего ядра ( $Q_{Ac}$ ); С – концентрация вещества А в газовой фазе; R – радиальная координата.

Fig. 3. Schedule of change of concentration of initial substance during reaction, under the circuit, limiting diffusion liquid a reagent through a layer of a firm product and a particle proceeding according to model with a noninteracting nucleus:  $A_{(l)} + bB_{(s)} \rightarrow \text{products}$

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R^2}{6 \cdot b \cdot D \cdot C_{Ag}} \cdot \left[ 1 - 3 \cdot \left( \frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \cdot \left( \frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (14)$$

В тех случаях когда частица прореагировала полностью

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R^2}{6 \cdot b \cdot D \cdot C_{Ag}} \quad (15)$$

Случай очень интенсивного перемешивания реагирующих частиц твёрдой фазы. Пограничный слой неподвижной жидкой фазы существенно мал. В тех случаях когда сопротивлением неподвижного диффузионного слоя можно пренебречь, тогда кинетика процесса будет определяться диффузией жидкого реагента через слой твёрдого продукта реакции ((рис. 3) заштрихованная область).

**3 стадия:** возможен случай когда химическая реакция выступает как лимитирующая стадия процесса (химическое взаимодействие между жидкими и твёрдыми частицами). Графически данная зависимость показана на рис. 5 и 6.

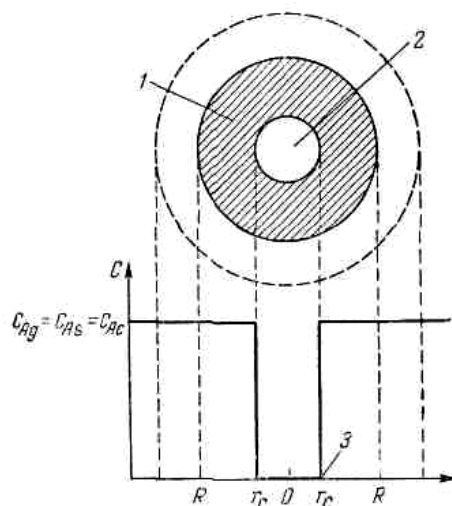
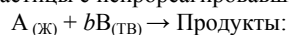
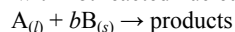


Рис. 4. График изменения концентраций исходного реагента в ходе реакции, лимитируемой скоростью химического взаимодействия вещества частицы с жидкостью и протекающей согласно модели частицы с непрореагировавшим ядром по схеме:



- 1 – твёрдый продукт реакции; 2 – ядро частицы; 3 – для необратимой реакции  $C_{Ac} = 0$ ;  
 $C$  – концентрация вещества А в жидкой фазе;  $R$  – радиальная координата

Fig. 4. The schedule of change of concentration of an initial reagent during reaction, limiting in the speed of chemical interaction of substance of a particle with a liquid and a particle proceeding according to model with not reacted nucleus under the circuit:



$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{b \cdot k_s \cdot C_{Ag}} \cdot (R - r_C) \quad (16)$$

Когда  $r_C = 0$ , то

$$\tau = \frac{\rho_B \cdot R}{b \cdot k_s \cdot C_{Ag}} \quad (17)$$

Чаще всего, при химическом взаимодействии жидких и твёрдых реагентов на скорость химического процесса могут оказывать влияние все три стадии:

1. Когда лимитирующая стадия процесса это диффузия жидкости через пограничную пленку;
2. Когда лимитирует диффузия жидкости через слой твёрдого продукта реакции;
3. Когда лимитирующая стадия процесса это химическая реакция.

Графически данная зависимость показана на рис. 5 и 6.

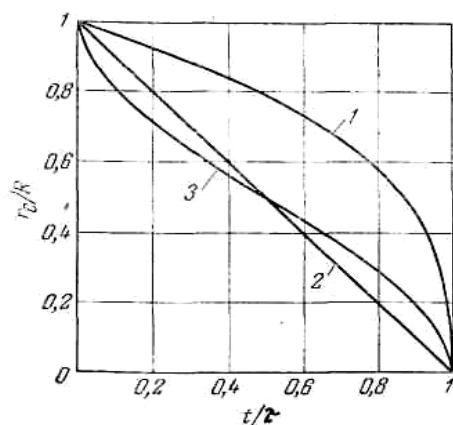


Рис. 5. График изменения размеров твёрдой частицы, взаимодействующей с окружающей жидкостью (время отнесено ко времени полного исчезновения частицы): 1 – скорость процесса лимитируется диффузией жидкообразного вещества через плёнку жидкости; 2 – скорость процесса лимитируется скоростью химического взаимодействия жидкообразного вещества с веществом частицы; 3 – скорость процесса лимитируется диффузией жидкообразного вещества через слой твёрдого продукта реакции

Fig. 5. The schedule of change of the sizes of the firm particle cooperating with an environmental liquid (time is referred by time of full disappearance of a particle)

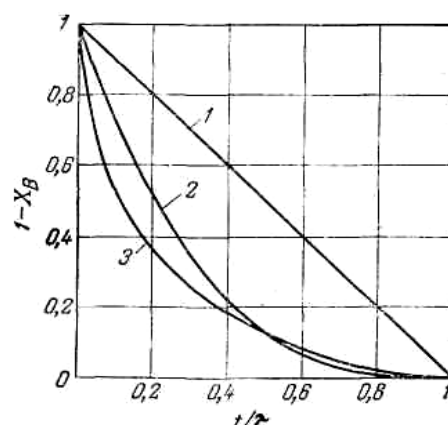


Рис. 6. График относительного изменения концентрации твёрдого вещества в частице, взаимодействующей с окружающей жидкостью (время отнесено ко времени полного исчезновения частицы): 1 – скорость процесса лимитируется диффузией жидкообразного вещества через плёнку жидкости; 2 – скорость процесса лимитируется скоростью химического взаимодействия жидкообразного вещества с веществом частицы; 3 – скорость процесса лимитируется диффузией жидкообразного вещества через слой твёрдого продукта реакции

Fig. 6. The schedule of relative change of concentration of firm substance in a particle cooperating with an environmental liquid (time is referred by time of full disappearance of a particle)

## Литература

- [1] Аксельруд Л. Г., Молчанов А. Д.: *Растворение твёрдых веществ*, Издательство „Химия”, Москва 1977.
- [2] Левеншпиль О.: *Инженерное оформление химических процессов*, Издательство „Химия”, Москва 1969.