

УДК 661.33.31

Т. М. Василінич;

Г. В. Сакалова к. т. н., доц.;

Г. Д. Петрук к. т. н., доц.

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ВИРОБНИЦТВА СКЛАДНИХ ФОСФОРОВМІСНИХ МІНЕРАЛЬНИХ ДОБРИВ

Отримано кореляційні моделі залежностей між ознаками якості фосфоровмісних мінеральних добрив та технологічними параметрами їх виробництва. Розраховано оптимальні значення співвідношення хімічних реагентів та температури процесу, які показують, що за наявних нормативних обмежень можливе стійке отримання готового продукту високої якості.

Вступ

Сучасні тенденції розвитку промисловості передбачають, безумовно, повне використання всіх реагентів та утилізацію побічних продуктів і відходів, які можуть утворюватись в будь-якому технологічному процесі. У фосфорній промисловості переробляються практично тільки високоякісні фосфатні руди та їх концентрати із строго регламентованим хіміко-мінералогічним складом. Запаси таких руд в Україні обмежені. Відкриті родовища фосфоритів в Рівненській, Волинській, Тернопільській і в інших областях України за вмістом P_2O_5 , CaO, SiO_2 та оксидів інших елементів відносяться до забалансових і не можуть перероблятися традиційними електротермічним та екстракційним методами [1]. Концентрати таких фосфоритів рекомендовано використовувати для виготовлення фосфоборошна. В Україні наявні значні (більше 11 млрд т в перерахунку на K_2O) поклади калійної полімінеральної сировини в західному регіоні. Роздільне внесення цих мінеральних добрив веде до незбалансованості поживних компонентів відносно тих чи інших рослин, що сприяє закисленню ґрунтів за рахунок, зокрема, хлоридних іонів і зумовлює необхідність меліорації таких ґрунтів, а також до збільшення матеріальних витрат. У зв'язку з цим, все більшого значення набуває проблема залучення у сферу виробництва добрив, виготовлених з нетрадиційних джерел сировини.

У пошуках ефективних і економічно доцільних шляхів переробки фосфатних руд України прийшли до висновку, що перспективним методом може бути їх обробка з сульфатами та гідросульфатами лужних металів [2, 3]. Відходи сульфату натрію нагромаджуються у процесах очищення нафти, нафтових фракцій, перероблення полімінеральних руд Прикарпаття (галіто-лангбейнітові залишки). Технологія перероблення калійних руд Прикарпаття повинна бути комплексною. Це дозволить одержувати різноманітні добрива і цінні для промисловості продукти. У першу чергу це безхлорні калійні і калійно-магнієві добрива: калімагнезія (30 % K_2O , 10 % MgO), лангбейніто-полігалітовий концентрат (20 % K_2O , 10 % MgO), сульфат калію (48...50 % K_2O), кухонна сіль, металічний магній, хлор, бром, каустична сода тощо. На основі даної продукції та перероблення твердих і рідких відходів можна одержувати складні РК-, NPK- і NPKMg-добрива з широким спектром співвідношення корисних компонентів (N:P:K), а також окису магнію для металургійної, гумотехнічної та інших видів промисловості.

Отже, пошуки нових ефективніших та економічно доцільніших шляхів перероблення вітчизняних фосфатних руд, які б враховували їх мінералогічні та технологічні особливості, є надзвичайно актуальною проблемою, вирішення якої має велике народногосподарське значення.

Результати та їх обґрунтування

Мета нашої роботи полягає в дослідженні використання кислих солей лужних металів у виробництві складних безхлорних фосфоровмісних мінеральних добрив. Запропонований метод отримання складних мінеральних добрив дає можливість розширити сировинну базу за рахунок використання сульфатного іону природних солей. Отримуються складні мінеральні добрива, які можуть застосовуватися на будь-яких ґрунтах без обмеження типів сільськогосподарських культур.

Досліджено вплив температури, витратних коефіцієнтів та тривалості процесу на ступінь перетворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Розкладання $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ для одержання простого суперфосфату проводився в інтервалі температур 100...130 °С з додавкою розчинів 70 % сульфатної кислоти. Як показали результати досліджень, з підвищенням температури до 130 °С в'язкість пульпи трикальційфосфату з гідросульфатними розчинами значно зменшується і це приводить до збільшення переходу P_2O_5 у лимонно розчинну форму. З подальшим збільшенням температури вище 130 °С спостерігається зниження ступеню перетворення трикальційфосфату, що можна пояснити нестійкістю кислих фосфоровмісних солей та їх ймовірною ретроградацією.

Розкладання $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ для одержання простого суперфосфату проводився за традиційною технологією з додавкою 70 % сульфатної кислоти. Для досягнення такого технічного результату технологія виробництва передбачала такі послідовні процеси та операції: сульфатну кислоту перед подачею в камеру змішують із сульфатами або ж гідросульфатами лужних металів у мольному співвідношенні іонів $\text{SO}_4^{2-} : \text{Me}^+ = 1:0,3\div 1$. Фосфатну сировину і сульфатно-кислотний розчин попередньо нагрівають до температури 100—130 °С. Суміш витримують в камері при температурі 100—110 °С протягом 60 хвилин [2]. Після дозрівання на стадії грануляції нейтралізують вільну кислотність та кислі солі добрива аміаком або карбамідом. Часткова заміна розчину сульфатної кислоти на гідросульфат калію у співвідношенні $\text{SO}_4^{2-} : \text{Me}^+ = 1:0,3\div 1$ забезпечує повноту розкладання $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в фосфатній сировині. Збільшення вказаного співвідношення більше 1 веде до зменшення розчинності сульфатних аніонів і, як наслідок, до зменшення ступеня розкладання фосфатної сировини. Зменшення співвідношення менше 0,3 недоцільно, тому що веде до зниження в добриві катіону лужного металу.

Аналіз результатів пошукових експериментальних досліджень дозволив сформулювати масив експериментальних даних, які відповідають заданим вимогам проведення технологічного процесу та якості фосфоровмісного мінерального добрива. На основі проведеного дисперсійного аналізу було визначено, що найвагомішими факторами, які впливають на якість отриманого продукту є:

X_1 — мольне співвідношення сульфатної кислоти та сульфатів та гідросульфатів лужних металів;

X_2 — температура процесу, °С.

Вихідні данні подамо у вигляді матриці (табл. 1).

Таблиця 1

Матриця даних для проведення багатofакторного кореляційно-регресійного аналізу

| Співвідношення ($\text{KHSO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$) X_1 | Температура процесу, °С X_2 | Вміст P_2O_5 , % Y_1 | Вміст засвоєного P_2O_5 , % Y_2 | Вміст засвоєного K_2O , % Y_3 |
|--|-------------------------------------|---|---|---|
| 9 | 110 | 19,34 | 9,73 | 12,78 |
| 4 | 110 | 19,86 | 10,86 | 10,11 |
| 1 | 110 | 20,18 | 15,17 | 8,7 |
| 9 | 120 | 19,13 | 10,08 | 13,56 |
| 4 | 120 | 20,19 | 12,43 | 11,36 |
| 1 | 120 | 20,84 | 16,75 | 8,73 |
| 9 | 130 | 19,64 | 11,04 | 13,74 |
| 4 | 130 | 20,83 | 13,81 | 12,34 |
| 1 | 130 | 21,07 | 16,26 | 10,13 |
| | Сума | 181,08 | 116,13 | 101,45 |
| | Середнє значення | 20,12 | 12,903 | 11,272 |

В результаті оброблення даних експерименту отримані кореляційні моделі залежності між вказаними ознаками, параметри яких подані у табл. 2.

Таблиця 2

Розрахункові параметри регресивних моделей технологічного процесу

| Показник | a | b | c | Kd | R | E |
|----------|---------|----------|---------|------|------|------|
| Y1 | 16,5829 | - 0,1678 | 0,08917 | 0,96 | 0,95 | 0,21 |
| Y2 | 5,4276 | - 0,6909 | 0,08917 | 0,94 | 0,89 | 1,03 |
| Y3 | -0,3529 | 0,5111 | 0,077 | 0,97 | 0,95 | 0,46 |

Проведено аналіз, пов'язаний з перевіркою значущості коефіцієнтів регресії. Для цього визначали *t*-критерій нормального розподілу ($t_{\text{табл}} = 2,10$).

Відповідно фактичні значення нормованих відхилень від коефіцієнтів регресії вказані в табл. 3.

Таблиця 3

Фактичні значення *t*-коефіцієнтів

| | $ t_b $ | $ t_c $ |
|----|---------|---------|
| Y1 | 7,62 | 4,04 |
| Y2 | 6,63 | 2,11 |
| Y3 | 10,77 | 4,04 |

Фактичні значення *t*-коефіцієнтів вище за табличні. Тому наведені рівняння доцільно використовувати для подальшого аналізу.

Адекватність рівнянь регресії визначали за *F*-критерієм Фішера. Для всіх рівнянь виконується нерівність $F_{\text{розр}} < F_{\text{табл}}$, де $F_{\text{табл}} = 3,69$. Отже, рівняння адекватні процесам, які аналізуємо. Тісний зв'язок між ознаками, включеними у рівняння регресії, характеризують матриці парних коефіцієнтів кореляції. Всі матриці показують досить тісний зв'язок між параметрами та включеними до моделі факторами та назначений зв'язок між самими факторами.

Визначаємо задачу оптимізації процесу як необхідність пошуку оптимальних значень параметрів вхідних факторів, що обумовлюють заданий рівень якості продукту, за умови дотримання нормативних значень якості готової продукції [5, 6]. Враховуючи, що якість продукту визначається не одним параметром, а комплексом декількох кількісних інтервалів, для узгодження зв'язків між показниками застосуємо непараметричні методи. В разі застосування декількох способів, зупинились на принципі нумерації варіантів статистичного ряду таким чином: максимальному значенню надається значення 1, наступному за величиною — 2 і т. д. такий спосіб забезпечує найкраще значення коефіцієнту Спірмена ($\rho = 0,839$). В такому випадку оптимізація процесу матиме вигляд мінімізованого функціоналу якості

$$F_0 = \min Z = \min(C_0 + C_1 X_1 + C_2 X_2), \tag{1}$$

де: X_1 та X_2 — вхідні параметри компонентів процесу перетворення (співвідношення KHSO_4 і H_2SO_4 та температура процесу).

C_1 і C_2 — коефіцієнти їх впливу на якість готового продукту; C_0 — початкове значення за таких обмежень:

$$\begin{cases} b_{11} X_1 + c_{21} X_2 = Y_1 - a_{01}; \\ b_{21} X_1 + c_{21} X_2 = Y_2 - a_{02}; \\ b_{31} X_1 + c_{31} X_2 = Y_3 - a_{03}; \end{cases} \tag{2}$$

$$\begin{cases} Y_1 \min \leq Y_1 \leq Y_1 \max; \\ Y_2 \min \leq Y_2 \leq Y_2 \max; \\ Y_3 \min \leq Y_3 \leq Y_3 \max. \end{cases} \tag{3}$$

$Z = \{0; 1; 2; 3\}$ — множина числових значень.

Обмеження (3) відповідають вимогам нормативно-технічної документації що до якості змішаних складних мінеральних добрив [3] та відображують гранично допустимі відхилення технологічних показників в межах від Y_{\min} до Y_{\max} .

Регресивна модель залежності ранжованої якості продукту від параметрів X_1 та X_2 має вигляд

$$Z = 57,9524 + 0,6531 X_1 - 0,3833 X_2, \tag{4}$$

з відповідними характеристиками адекватності моделі:

$$Kd = 0,96, \quad R = 0,93, \quad \varepsilon = 1,29.$$

Отримані значення свідчать про те, що представлена модель адекватно відображує залежність якості продукції від вхідних факторів.

Для визначення оптимальних значень X_1 та X_2 використовуємо програму Solver у середовищі Excel. Вхідна електронна таблиця має такий вигляд:

Таблиця 4

| X_i | Z | Y_1 | Y_2 | Y_3 |
|----------|---------|---------|----------|---------|
| 0 | 0,6531 | -0,1678 | -0,69092 | 0,5111 |
| 0 | -0,3833 | 0,036 | 0,089 | 0,077 |
| A_{0j} | 57,9524 | 16,5829 | 5,4276 | -0,3529 |

Область знаходження оптимальних параметрів показана у таблиці 5.

Таблиця 5

| Нижня межа | Цільовий результат | Верхня межа | Цільовий результат |
|-------------|--------------------|-------------|--------------------|
| 0,670905889 | 8,561568636 | 2,891217507 | 10,01165415 |
| 130 | 8,561568636 | 130 | 8,561568636 |

Експериментом визначені оптимальні значення $X_1 = 1$, $X_2 = 130$, що повністю входять у межі допустимих значень. Оскільки одержані результати забезпечують високу якість готового продукту із дотриманням всіх нормативних вимог, завдання оптимізації можна вважати виконаним. Чітка узгодженість результатів експерименту та результатів статистичної обробки показує можливість одержання готового продукту високої якості, а введення в оптимізаційний функціонал нових обмежень (економічна доцільність екологічні характеристики) допускає повну відсутність відхилень розрахованих значень від даних результату експерименту.

Висновки

Запропонований метод отримання складних мінеральних добрив дає можливість розширити сировинну базу за рахунок використання збалансованих фосфатних руд і зменшити витрати сульфатної кислоти за рахунок використання сульфатного іону природних солей. Отримуються складні комплексні мінеральні добрива, які можуть застосовуватись на будь-яких ґрунтах без обмежень типів сільськогосподарських культур.

Отримано кореляційні моделі залежностей між ознаками якості фосфорвмісних мінеральних добрив за технологічними параметрами їх виробництва. Розраховано оптимальні значення співвідношення хімічних реагентів та температури процесу, які показують, що за наявних нормативних обмежень можливе стійке отримання готового продукту високої якості.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бардась В. А. Освоєння українських родовищ фосфоритів // Хімічна промисловість України. — 1998. — № 1. — С. 5—7.
2. Петрук Г. Д. Теоретичні та технологічні основи дослідження процесу відновлення фосфоритів природним газом у присутності натрій сульфату: Дис... канд. техн. наук. — К.: КПІ, 2002. — 156 с.
3. Василінич Т. М., Крикливий Д. І., Михайлова І. В. Змішані складні добрива на основі фосфатної сировини України // Хімічна промисловість України. — 1999. — № 3. — С. 3—4.
4. Пат. України, МПК 6 С 05 В1/00, С 05 D1/00. Спосіб одержання концентрованих фосфорвмісних мінеральних добрив / Д. І. Крикливий, Т. М. Василінич. — Опубл. 15.02.2001, Бюл. № 1.
5. ГОСТ 5716–74. Справочник нормирования производственных запасов, сырья и материалов. — М.: НИИПиН, 1998.
6. Четверухин Б. М. Основы научных исследований. Р. 1 Дисперсионный анализ. Р. 2. Регрессионный анализ. — К.: КАДИ, 1996. — 229 с.

Рекомендована кафедрою хімії та екологічної безпеки

Надійшла до редакції 10.03.05.
Рекомендована до друку 2.03.05.

Василінич Тамара Миколаївна — старший викладач, **Сакалова Галина Володимирівна** — доцент, **Петрук Галина Дмитрівна** — доцент.

Кафедра хімії, Вінницький державний педагогічний університет