

**Атаев Матлаб Шихбаба-оглы,**

*канд. техн. наук, доцент;*

**Газвини Кямаля Адил-гызы,**

*ассистент, докторант;*

**Сеидов Мамед Ибад-оглы,**

*канд. техн. наук, доцент,*

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,*

*г. Баку, Азербайджанская Республика*

## **РАСЧЁТ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ**

В статье приведены результаты поиска констант скорости реакций разложения фосфоросодержащего соединения с получением простого суперфосфата. Процесс проводился при следующих условиях: начальная температура серной кислоты задавалась в трёх точках: 50°C, 60°C и 65°C, а норма серной кислоты поддерживалась 68 масс. частей на 100 масс. частей апатита. Полученные результаты исследования представлены в виде таблицы и расчётов.

**Ключевые слова:** кинетические закономерности, фосфоросодержащие минеральные соединения серной кислоты, апатитовый концентрат, скорости реакции.

**Matlab Sh. Ataev,**

*candidate of Engineering Sciences, assistant professor;*

**Kamalya A. Gazvini,**

*assistant, doctoral candidate;*

**Mamed I. Seidov,**

*candidate of Engineering Sciences, assistant professor,*

*Azerbaijan State University of Oil and Industry,*

*Baki, Azerbaijan Republic*

## **CALCULATION OF RATE CONSTANTS OF THE DECOMPOSITION REACTION OF PHOSPHORUS-CONTAINING COMPOUNDS**

The article presents the results of the search for rate constants for the reactions of the decomposition of a phosphorus-containing compound to produce a simple superphosphate. The

process was carried out under the following conditions: the initial temperature of sulfuric acid was set at three points: 50°C, 60°C and 65°C, and the norm of sulfuric acid was maintained at 68 ppm by 100 wt. part apatite. The obtained results of the study are presented in the form of a table and calculations.

**Keywords:** kinetic regularity, phosphorus-containing mineral compounds of sulfuric acid, apatite concentrate, rate of a reaction.

Целью работы является выяснение некоторых кинетических закономерностей процесса разложения фосфорсодержащих минеральных соединений серной кислотой в интервале варьирования начальной температуры серной кислоты 50-65°C; определение численного значения констант скоростей реакций разложения.

Выявление оптимальных условий проведения процессов переработки природных фосфатов требуется для комплексного решения следующих вопросов: использование фосфорсодержащих минеральных соединений, снижение себестоимости удобрения. Последний фактор связан с изучением физико-химических свойств фосфорно-кислотных систем, механизма взаимодействия фосфорсодержащих минеральных соединений с кислотами, а также скорости этих процессов. Поэтому поставленная задача изучения кинетических закономерностей процессов фосфорсодержащих минеральных соединений с определением константы скоростей реакций процесса является актуальной.

Эксперименты выполняли на лабораторной установке и проводились следующим образом. В трёхгорловую колбу объёмом 300 мл заливается серная кислота в требуемом количестве (41 г  $H_2SO_4$  по расч. 100%-ной  $H_2SO_4$ ). Концентрация серной кислоты составляет 68%, а начальная температура – 50°C (I случай), 60°C (II случай), 65°C (III случай). Затем в работу запускается мешалка, и постепенно 59 г апатита вводится в реакционную зону. Периодически выполняются соответствующие анализы процесса.

В наших исследованиях использован апатитовый концентрат (фосфорсодержащее минеральное соединение) и серная кислота. Процесс осуществляется в два этапа по нижеследующим реакциям:



В течение 140 минут в различные моменты процесса определяли концентрации всех компонентов с целью выявления зависимости изменения концентрации во времени.

Опытным путем выяснено, что при начальных температурах серной кислоты 60°С и 65°С происходящий процесс подобен тому, что происходит при температуре 50°С, но в этих случаях скорость реакции становится более высокой. Полученные опытные данные показывают, что первый этап в обоих случаях завершается в течение 10 минут, а с 11-ой минуты начинается II этап процесса. Несмотря на то, что уже с 11-ой минуты начинается II этап процесса, фосфорная кислота во всех случаях не расходуется до конца, и разложение фосфорно-минерального соединения до конца тоже не достигается [3].

Для обеих стадий реакций составляем уравнение скорости по традиционному методу [2].

$$r_1 = k_1 [Ca_5(PO_4)_3F] \cdot [H_2SO_4] \quad (3)$$

$$r_2 = k_2 [Ca_5(PO_4)_3F] \cdot [H_3PO_4] \quad (4)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  соответственно константа скорости по первой и второй стадии.

Выражаем скорости реакции по дифференциалами изменений концентраций компонентов.

Принимаем следующее обозначение выражения дифференциала – У:

$$\frac{d[Ca_5(PO_4)_3F]}{d\tau} = y'_1 = -r_1 - r_2 = -(k_1 [Ca_5(PO_4)_3F] \cdot [H_2SO_4]) - (k_2 [Ca_5(PO_4)_3F] \cdot [H_3PO_4]) \quad (5)$$

$$\frac{d[H_2SO_4]}{d\tau} = y'_2 = -r_1 = -(k_1 [Ca_5(PO_4)_3F] \cdot [H_2SO_4]) \quad (6)$$

$$\frac{d[H_3PO_4]}{d\tau} = y'_3 = r_1 - r_2 = (k_1 [Ca_5(PO_4)_3F] \cdot [H_2SO_4]) - (k_2 [Ca_5(PO_4)_3F] \cdot [H_3PO_4]) \quad (7)$$

$$\frac{d[CaSO_4]}{d\tau} = y'_4 = r_1 = (k_1 [Ca_5(PO_4)_3F] \cdot [H_2SO_4]) \quad (8)$$

$$\frac{d[Ca_5(PO_4)_3F]}{d\tau} = y'_5 = r_1 + r_2 = (k_1 [Ca_5(PO_4)_3F] \cdot [H_2SO_4]) + (k_2 [Ca_5(PO_4)_3F] \cdot [H_3PO_4]) \quad (9)$$

$$\frac{d[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]}{d\tau} = y'_5 = r_2 = k_2[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{F}][\text{H}_3\text{PO}_4] \quad (10)$$

Для расчёта скоростей реакции по первой и второй стадиям используем следующее определение:

$$r_1 = -(y'_1 + r_2) \quad (11)$$

$$r_1 = -y'_2 \quad (12)$$

$$r_1 = y'_3 + r_2 \quad (13)$$

$$r_1 = y'_4 \quad (14)$$

$$r_1 = y'_5 - r_2 \quad (15)$$

$$r_2 = y'_6 \quad (16)$$

Результаты расчётов представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Изменение значений скоростей реакций в зависимости от времени и температуры

$\tau$ , МИН	$r_1$	$r_1$	$r_1$	$r_1$	$r_1$	$r_2$
$t_{\text{начал.}} = 50^\circ \text{C}$						
2	8,85	8,6	5,16	12	0,3	0
6	3,6	3,475	2,07	4,8	0,2	0
10	0,225	0,225	0,125	0,25	0,075	0
20	0,44	0,43	0,25	0,6	0,02	0
30	0,15	0,14	0,08	0,19	0,02	0
40	0,23	0,23	0,16	0,29	0,01	0
60	-0,065	0,05	0,085	0,05	-0,195	0,2
80	-0,198	0	0,144	0	-0,297	-0,348
100	-0,037	0	0,026	0	-0,063	0,067
120	-0,194	0	0,141	0	-0,335	0,341
140	-0,078	0	0,057	0	-0,135	0,137
$t_{\text{начал.}} = 60^\circ \text{C}$						
2	12,24	11,9	7,14	16,515	0,485	0
6	2,755	2,65	1,6275	3,7175	0,0825	0

10	0,6	0,6175	0,3275	0,8	0,0675	0
20	0,15	0,413	0,38	0,49	-0,307	0,37
30	-0,081	0	0,031	0	-0,112	0,221
40	-0,265	0	0,237	0	-0,502	0,505
60	-0,1995	0	0,136	0	0,3355	0,337
80	-0,0315	0	0,031	0	0,0625	0,071
100	-0,014	0	0,011	0	0,025	0,026
120	0,022	0	0,0155	0	0,0375	0,038
140	-0,052	0	-0,0395	0	0,0915	0,092
$t_{\text{начал.}} = 65^{\circ}\text{C}$						
2	13,4	13	7,82	18,08	0,5	0
6	2,5175	2,4475	1,4675	3,3975	0,1	0
10	0,43	0,4175	0,25	0,58	0,0175	0
20	-0,089	0,354	0,473	0,393	-0,601	0,79
30	-0,462	0	0,336	0	-0,798	0,812
40	-0,144	0	0,123	0	-0,267	0,271
60	-0,052	0	0,31	0	-0,083	0,0835
80	-0,042	0	-0,0305	0	-0,0725	0,073
100	-0,0095	0	-0,0085	0	-0,018	0,0185
120	-0,0435	0	-0,032	0	-0,0755	0,076
140	-0,027	0	-0,0195	0	-0,0465	0,0475

Используя полученные данные определяем константы реакции  $k_1$  и  $k_2$  следующим образом:

$$k_1 = \frac{r_1}{[Ca_5(PO_4)_3F] \cdot [H_2SO_4]} \quad (17)$$

$$k_2 = \frac{r_2}{[Ca_5(PO_4)_3F] \cdot [H_3PO_4]} \quad (18)$$

На основе полученных результатов определены константы скорости обеих реакций для различных условий. Результаты сведены в Таблицу 2.

Таблица 2 – Расчет константы реакции

Время,	Концент	Концент	Концент	$r_1$	$r_2$	$k_1 \text{ мин}^{-1}$	$k_2 \text{ мин}^{-1}$
--------	---------	---------	---------	-------	-------	------------------------	------------------------

мин.	рация, С-апатит	рация, серная кислота	рация, фосфорн ая кислота				
t=50 °C							
2	41,3	23,8	10,32	8,6	0	0,009	0
6	26,9	9,9	18,6	3,475	0	0,013	0
10	26	9	19,1	0,225	0	0,001	0
20	21,6	4,7	21,6	0,43	0	0,004	0
30	20,1	3,3	22,4	0,14	0	0,02	0
40	17,8	1	24	0,23	0	0,013	0
60	15,1	0	21,7	0,05	-0,2	0	0,01
80	12,1	0	17,62	0	-0,34	0	-0,002
100	11,5	0	16,8	0	0,067	0	0,0004
120	8,56	0	12,8	0	0,341	0	0,003
140	7,38	0	11,2	0	0,137	0	0,002
t=60 °C							
2	34,52	17,2	14,28	11,9	0	0,02	0
6	23,5	6,6	20,79	2,65	0	0,017	0
10	21,1	4,13	22,1	0,6175	0	0,007	0
20	15,9	0	22,2	0,413	0,37	0	0,001
30	14,5	0	20,3	0	0,221	0	0,001
40	12,1	0	17,62	0	0,505	0	0,0024
60	9,35	0	13,6	0	0,337	0	0,0027
80	8,56	0	12,8	0	0,0714	0	0,0006
100	8,32	0	12,5	0	0,026	0	0,00025
120	8,0	0	12,05	0	0,038	0	0,0004
140	7,2	0	11	0	0,092	0	0,0012
t=65 °C							
2	32,2	15	15,64	13	0	0,027	0
6	22,13	5,21	21,51	2,4475	0	0,021	0
10	20,41	3,54	22,51	0,4175	0	0,006	0
20	13,4	0	19,34	0,354	0,79	0	0,003
30	9,9	0	14,58	0	0,812	0	0,006
40	8,63	0	13,1	0	0,271	0	0,0024

60	8	0	12,05	0	0,0835	0	0,0009
80	7,38	0	11,2	0	0,073	0	0,0009
100	7,2	0	11	0	0,0185	0	0,00023
120	6,55	0	10,12	0	0,076	0	0,001
140	6,14	0	9,56	0	0,0475	0	0,008

Из данных таблицы видно, что значение скорости первой стадии очень высоко в сравнении со значением скорости II стадии. Потому I стадия процесса во всех случаях проходит очень быстро, и I реакция осуществляется до конца и завершается. А для второй стадии процесса требуется большее время, чтобы реакция дошла до конца и завершилась.

### **Выводы**

Рассчитанные на основе опытных данных константы реакций процесса позволяют сделать вывод о том, что при температуре 50°С I этап процесса происходит в течение 40 мин, а при температурах 60°С и 65°С – всего за 10 мин. Следовательно, при температурах 60°С и 65°С скорость I этапа процесса гораздо выше, чем при температуре 50°С.

II этап процесса является лимитирующим. Сам процесс во всех случаях происходит идентичным образом: отличаются только временные параметры, а закономерности остаются одними и теми же.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Гасанов А.А., Атаев М.Ш., Газвини К.А. Исследование кинетических закономерностей в процессе использования микроэлементов содержащей вулканической золы при производстве суперфосфата // Наука, техника и образование. – М., 2016. – №6(24). – С. 24-26.
2. Ибрагимова С.М., Алошманов М.С. Исследование процесса экстрагированной фосфорной кислоты с использованием нового сырья // Азербайджанский химический журнал. – Баку, 2014. – №4. – С. 90-94.
3. Воронин Л.А., Мишин С.П. Оптимальные иерархические структуры. – М.: ИПУ РАН, 2003.