

УДК 517.93

А.О. Новаковская, канд. техн. наук, мл. науч. сотр.
Институт прикладной математики и механики НАН Украины
my_anna@mail.ru**Динамическая модель процесса хлорирования благородных металлов**

В данной работе рассматривается процесс хлорирования сырья с целью извлечения металлов платиновой группы. Разработана динамическая математическая модель, учитывающая изменения материального и теплового баланса. Модель позволяет прогнозировать изменение количества исходных компонент процесса, концентрированной соляной кислоты, продуктов реакции, а также изменение количества тепла.

Ключевые слова: хлорирование благородных металлов, платина, гипотеза о механизме процесса, динамическая модель, материальный баланс, тепловой баланс.

Введение

В современных условиях рыночные цены на сырьевые материалы определяются по содержанию благородных металлов. Актуальным является повышение эффективности процессов переработки этого сырья, что позволит варьировать закупочную политику, увеличивая объемы поставок.

Постановка проблемы. Улучшение показателей процесса хлорирования сырья за счет сокращения расходов хлорсодержащих материалов и повышения кинетики протекающих процессов.

Анализ литературных источников. Основные технологические и физико-химические аспекты переработки сырья благородных металлов изложены в работе [1]. Принципы моделирования кинетики химико-металлургических процессов подчинены методике, изложенной в работе [2].

Постановка задачи. Разработать математическую модель процесса хлорирования материалов, содержащих благородные металлы, которая позволит рассчитывать переход металлов в жидкую фазу. Модель составляет основную структурную часть системы управления первой стадией извлечения благородных металлов.

Основная часть

Основываясь на методике и принципах системного анализа, при разработке математической модели были изучены технологические и физико-химические особенности процесса хлорирования сырья благородных металлов.

В результате анализа характеристик объекта управления определены свойства реактора, в котором осуществляется процесс хлорирования, состав сырьевых материалов и особенности их разделения, временной характер протекающих процессов, выявлен характер

взаимосвязи явлений, сопровождающих этот процесс.

Сырье хлорируют в водном растворе концентрированной соляной кислоты, помещенном в титановый реактор, снабженный мешалкой, пароводяной рубашкой и хлороподводом. На этой стадии из твердофазного состояния измельченного сырья в жидкую фазу переходят хлориды металлов, содержащихся в сырье (таблица 1).

Таблица 1. Требования ГОСТ к аффинированной платине

Марка	ПлА-0	ПлА-1	ПлА-2
Pt	99,98	99,95	99,9
\sum Pd, Rh, Ir, Ru	0,015	0,025	0,05
Au	0,002	0,005	0,005
Pb	0,002	0,005	0,005
Fe	0,003	0,01	0,01
Si	0,002	0,005	0,005
Sn	0,001	0,001	0,005
Al	0,002	0,005	0,005
Sb	0,001	0,001	0,005
Ag	0,005	0,02	-
Mg	0,002	0,005	-
Zn	0,002	0,003	-
Cu	0,002	0,005	-
Ni	0,001	0,003	-

Следует отметить, что платина (Pt) и палладий (Pd) растворяются сразу после подачи хлора в раствор. Металлы-спутники платины (Rh, Ru, Ir) начинают растворяться после того, как в жидкую фазу переходит 50-60% платины и палладия. Совместное хлорирование золота и серебра зависит от содержания палладия.

По мере протекания процесса хлорирования, экзотермические реакции вызывают повышение температуры раствора, что приводит к увеличению кинетики процесса. При

достижении предельной температуры 65°C , реактор переводят в изотермический режим, регулируя расход воды через водопаровую рубашку.

Приведенные соображения позволяют сделать вывод, что процесс хлорирования носит нелинейный характер, который определяется взаимным влиянием благородных металлов и, соответственно, температурой раствора.

Явления, сопровождающие процесс растворения металлов, носят нестационарный характер, то есть в явном виде зависят от времени.

Перечисленные свойства объекта управления позволили осуществить физическую постановку задачи:

Разработать динамическую, детерминированную модель с нелинейным характером зависимостей, которая позволит осуществлять прогноз изменения компонент реактора в ритме с протекающим процессом.

Для реализации этой задачи сформирована гипотеза о механизме процесса.

Так как сырьевые материалы перемешиваются в растворе, реактор является объектом с идеальным перемешиванием. Для разработки математической модели, рабочий объем реактора декомпозирован на три псевдооднородные зоны, внутри которых отсутствуют градиенты температуры и концентраций.

Первая зона – жидкофазный раствор с частицами сырьевой массы, продуктами реакций и водно-паровой рубашкой стенок реактора.

Вторая зона – δ -слой, окружающий зону подачи хлора. Характеризуется взаимопротивоположными потоками исходных веществ и продуктов реакций.

Третья зона образуется под воздействием дутья хлора, при этом в ней протекают реакции хлорирования металлов.

Структура декомпозиции и схема движения компонент реакций хлорирования приведена на рисунке 1.

Согласно схеме декомпозиции, определен механизм обмена между зонами:

I зона

Материальный баланс.

Первая зона отдает во вторую зону измельченные частицы сырья, содержащие металлы (таблица 1). Получает из второй зоны хлорированные комплексы металлов MeCl_n .

Тепловой баланс.

Зона получает из второй зоны тепло конвекцией с потоками хлор-комплексов и водного раствора HCl . Отдает тепло кондукцией водопаровой рубашке.

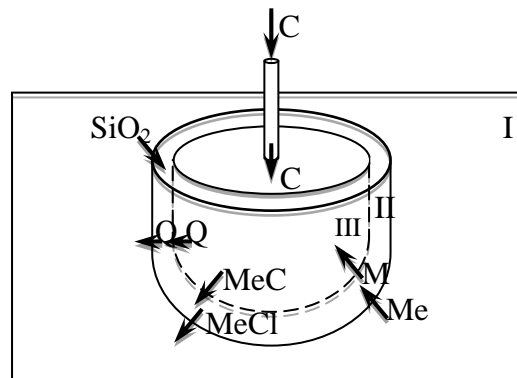


Рисунок 1 – Декомпозиция рабочего объема реактора

II зона

Материальный баланс.

Вторая зона получает из первой зоны водный раствор HCl с измельченными частицами сырья, содержащими металлы. Получает из третьей зоны продукты хлорирования MeCl_n , водный раствор HCl . Отдает в третью зону частицы сырья и водный раствор HCl . Отдает в первую зону хлориды MeCl_n , водный раствор HCl , SiO_2 .

Тепловой баланс.

Зона получает из третьей зоны тепло конвекцией, отдает конвекцией в первую зону.

III зона

Материальный баланс.

Третья зона получает из второй зоны частицы сырья, содержащие металлы и SiO_2 , водный раствор HCl . В зону осуществляется подача Cl_2 из фурмы, за счет чего происходят реакции хлорирования металлокомпонентов сырья. Отдает во вторую зону продукты реакций MeCl_n , водный раствор HCl , SiO_2 .

Тепловой баланс.

Зона получает тепло изотермических реакций хлорирования и отдает его конвекцией с потоками компонент во вторую зону.

Данная гипотеза дополняется следующими допущениями:

- объемы зон постоянны;
- различием классов крупности измельченного сырьевого материала пренебрегаем;
- подача хлора осуществляется при постоянном давлении и переменном расходе;
- влияние SiO_2 на материальный баланс не учитывается;
- концентрация водного раствора HCl постоянна за счет подпитки хлором.

В соответствии с принятой гипотезой о механизме процесса разработана динамическая

детерминированная модель-структура в виде системы параметрических дифференциальных уравнений с нелинейными правыми частями, которые вынесены в отдельный блок с целью реализации численного решения и идентификации модели.

Подмодель первой зоны.

Материальный баланс.

Скорость изменения количества исходных компонент процесса (металлов - Me).

$$\frac{dG_1^{Me}}{dt} = -\beta_1 F_{12} \gamma_1 \left(\overline{Me}_{1-} - \overline{Me}_{2-} \right)$$

Скорость изменения количества HCl.

$$\frac{dG_1^{HCl}}{dt} = \beta_1 F_{12} \gamma_2 \left(\overline{HCl}_{2-} - \overline{HCl}_{1-} \right) - \beta_1 F_{12} \gamma_1 \left(\overline{HCl}_{1-} - \overline{HCl}_{2-} \right)$$

Скорость изменения количества продуктов реакции (MeCl₄).

$$\frac{dG_1^{MeCl}}{dt} = \beta_1 F_{12} \gamma_2 \left(\overline{MeCl}_{2-} - \overline{MeCl}_{1-} \right)$$

Тепловой баланс.

Скорость изменения количества тепла в зоне.

$$\frac{dQ_1}{dt} = \beta_1 F_{12} \gamma_2 C_2 \left(\overline{MeCl}_{2-} - \overline{MeCl}_{1-} \right) - \beta_1 F_{12} \gamma_1 C_1 \left(\overline{Me}_{1-} - \overline{Me}_{2-} \right) - k_1 F_z \left(T_1 - T_w \right)$$

где G_1^{Me} - вес в металла в первой зоне, кг;

G_1^{MeCl} - вес продуктов реакции в первой зоне, кг;

β_1 - параметр, коэффициент массопереноса между первой и второй зонами, м/с; F_{12} - площадь контакта первой и второй зон, м²; γ_1 - плотность первой зоны, кг/м³;

\overline{Me}_{1-} , \overline{Me}_{2-} , \overline{MeCl}_{1-} , \overline{MeCl}_{2-} - весовые доли металлов и хлоркомплексов в первой и второй зонах; k_1 - коэффициент теплопроводности, Дж/м²; F_z - площадь змеевика пароводяной рубашки, м²; T_1 - температура первой зоны, °K; T_w - температура охлаждающей воды в рубашке, °K; C_1 , C_2 - теплоемкость первой и второй зоны, Дж/(кг*°K);

Подмодель второй зоны.

Материальный баланс.

Скорость изменения количества исходных компонент процесса (металлов Me)

$$\frac{dG_2^{Me}}{dt} = \beta_1 F_{12} \gamma_1 \left(\overline{Me}_{1-} - \overline{Me}_{2-} \right) - \beta_2 F_{23} \gamma_2 \left(\overline{Me}_{2-} - \overline{Me}_{3-} \right)$$

Скорость изменения количества HCl

$$\frac{dG_2^{HCl}}{dt} = \beta_1 F_{12} \gamma_1 \left(\overline{HCl}_{1-} - \overline{HCl}_{2-} \right) - \beta_2 F_{23} \gamma_2 \left(\overline{HCl}_{2-} - \overline{HCl}_{3-} \right) + \beta_2 F_{23} \gamma_3 \left(\overline{HCl}_{3-} - \overline{HCl}_{2-} \right)$$

Скорость изменения количества продуктов реакции (MeCl_n)

$$\frac{dG_2^{MeCl}}{dt} = \beta_2 F_{23} \gamma_3 \left(\overline{MeCl}_{3-} - \overline{MeCl}_{2-} \right) - \beta_1 F_{12} \gamma_2 \left(\overline{MeCl}_{2-} - \overline{MeCl}_{1-} \right)$$

Тепловой баланс.

Скорость изменения количества тепла во второй зоне.

$$\frac{dQ_2}{dt} = \beta_2 F_{23} \gamma_3 C_3 \left(\overline{MeCl}_{3-} - \overline{MeCl}_{2-} \right) - \beta_1 F_{12} \gamma_2 C_2 \left(\overline{MeCl}_{2-} - \overline{MeCl}_{1-} \right)$$

где F_{23} - площадь контакта второй и третьей зон, м²; C_2 , C_3 - теплоемкость второй и третьей зон, Дж/(кг*°K).

Подмодель третьей зоны.

Материальный баланс.

Скорость изменения количества исходных компонент процесса (металлов Me)

$$\frac{dG_3^{Me}}{dt} = \beta_2 F_{23} \gamma_2 \left(\overline{Me}_{2-} - \overline{Me}_{3-} \right) - g_{Me}^*$$

Скорость изменения количества Cl₂:

$$\frac{dG_3^{Cl}}{dt} = g_{Cl2} - \chi_{Me}^{Cl} g_{Me}^*$$

Скорость изменения количества HCl:

$$\frac{dG_3^{HCl}}{dt} = \beta_3 F_{23} \gamma_2 \left(\overline{HCl}_{2-} - \overline{HCl}_{3-} \right) + \chi_{OH}^{Cl} g_{OH}^{Cl*} - \beta_2 F_{23} \gamma_3 \left(\overline{HCl}_{3-} - \overline{HCl}_{2-} \right)$$

Скорость изменения количества продуктов реакции (MeCl_n)

$$\frac{dG_3^{MeCl}}{dt} = \chi_{Cl}^{MeCl} g_{Me}^* - \beta_2 F_{23} \gamma_3 \left(\overline{MeCl}_{3-} - \overline{MeCl}_{2-} \right)$$

Тепловой баланс.

Скорость изменения количества тепла в третьей зоне.

$$\frac{dQ_3}{dt} = \sum_j \lambda_j g_{Me}^* - \sum_j \beta_2 F_{23} \gamma_3 C_3 \left(\overline{MeCl}_{3-} - \overline{MeCl}_{2-} \right)$$

где χ_{OH}^{Cl} , χ_{Cl}^{MeCl} , χ_{Cl}^{Me} - коэффициенты стехиометрии реакций хлорирования; j - номер

металла (таблиця 1); λ_j - удельная теплота реакцій хлорирования, Дж/кг;

Блок расчета нелинейностей – правых частей уравнений.

Скорость расходования металла (Me) на реакции:

$$\bar{g}_{Me}^* = k_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_{Me}}{RT_3}\right)$$

где E_{Me} – энергия активации реакции хлорирования металла, Дж/кг; R - универсальная газовая постоянная, Дж/(кг°K); T_3 - температура третьей зоны, °K.

Доли исходных компонент

$$\bar{Me}_{i-1}^- = \bar{Me}_{i-1}^- + \frac{1}{G_{i-1}} \int \frac{dG_{Me}}{dt} dt$$

где i – шаг итерации

Доли продуктов реакции

$$\bar{MeCl}_{i-1}^- = \bar{MeCl}_{i-1}^- + \frac{1}{G_{i-1}} \int \frac{dG_{MeCl}}{dt} dt$$

Плотность зон

$$\gamma = \sum_j \bar{Me}_j \bar{\gamma}_{Mj} + \sum_j \bar{MeCl}_j \bar{\gamma}_{MeClj} + \bar{HCl} \bar{\gamma}_{HCl} + \bar{iO}_2 \bar{\gamma}_{SiO2}$$

Вес зон

$$G = \gamma_z \cdot V_z$$

Теплоемкость зоны

$$C = \sum_j C_{Mj} \cdot \bar{Me}_j + \sum_j C_{MeClj} \cdot \bar{MeCl}_j + C_{HCl} \cdot \bar{HCl} + C_{SiO2} \cdot \bar{iO}_2$$

Температура зоны

$$T_i = T_{i-1} + \frac{1}{G_i \cdot Q_i} \int \frac{dQ}{dt} dt$$

Заключение

Научная новизна работы заключается в создании математической модели, позволяющей осуществлять прогноз явлений материального и теплового баланса. Практическая значимость работы определяет возможность рассчитывать количественные оценки кинетики процессов в реальном масштабе времени, то есть создает возможность управлять процессом, улучшая его показатели.

Список литературы

1. Стрижко Л.С. Металлургия благородных металлов / Л.С. Стрижко. - М.: МИСиС, 2001. – 336 с.
2. Принципы математического моделирования химико-технологических систем / В.В. Кафаров и др. – М.: Химия, 1974. – 344 с.

Надійшла до редакції 10.09.2013

А.О. НОВАКОВСЬКА

Інститут прикладної математики і механіки НАН України

ДИНАМІЧНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ХЛОРУВАННЯ ДОРОГОЦІННИХ МЕТАЛІВ

У роботі розглядається процес хлорування сировини з метою вилучення металів платинової групи. Розроблено динамічну математичну модель, що враховує зміни у матеріальному та тепловому балансі. Модель дозволяє прогнозувати зміну кількості початкових компонентів процесу, концентрованої соляної кислоти, продуктів реакції, а також зміну кількості тепла.

Ключові слова: хлорування дорогоцінних металів, платина, гіпотеза про механізм процесу, динамічна модель, матеріальний баланс, тепловий баланс.

A. NOVAKOVSKA

Institute of Applied Mathematics and Mechanics of NAS of Ukraine

THE DYNAMICAL MODEL OF THE NOBLE METALS CHLORINATION PROCESS

In this paper the process of raw materials chlorination for platinum group metals recovery is considered. According to the system analysis methodology for the model development the decomposition was made to the three pseudohomogeneous zones of the reactors work volume. A dynamical mathematical model was developed. Material and heat balance changes were taken into account. The model allows predicting quantitative changes of the initial process components, concentrated hydrochloric acid, reaction products and also heat quantity changes. The model is described by the system of parametrical differential equations. Equation that characterizes changes of metals and chlorides quantity is presented in the vector form. The results of the prediction by the mathematical model are initial data for decision making in the process control.

Keywords: noble metals chlorination, platinum, hypothesis about the mechanism of the process, dynamical model, material balance, heat balance.