

УДК 631.841

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОДИНАМІКИ СТАДІЇ ЗНИЖЕННЯ КАЛЬЦІЮ ІЗ АЗОТНО КИСЛОТНОЇ ВИТЯЖКИ В ФОСФОРОВІСНИХ ДОБРИВАХ

Вещнер Ю.І., Савенков А.С., Білогур І.С., Борисович В.С., *Ніколенко Н.В.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИКИ СТАДИИ СНИЖЕНИЯ КАЛЬЦИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛОТНОЙ ВЫТЯЖКИ В ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ УДОБРЕНИЯХ

Вещнер Ю.И., Савенков О.С., Белогур И.С., Борисович В.С., * Николенко Н.В.

COMPUTER SIMULATION OF THERMODYNAMICS STAGE OF REDUCTION OF CALCIUM FROM NITRIC ACID EXTRACTION OF PHOSPHATE FERTILIZERS

Vetsner Yu. I., Savenkov O.S., Bilohhur I.S., Borysovych V.S., * Nikolenko N.V.

Національний технічний університет «ХПІ», м. Харків, Україна

savenkov@kpi.kharkov.ua

*Український Дніпропетровський хіміко-технологічний університет, м. Дніпропетровськ, Україна

n_nikolenko@ukr.net

Запропоновано переробляти низькоякісну фосфоровісну сировину у комплексні добрива шляхом додавання до азотнокислотної витяжки карбаміду. Розглянутий термодинамічний та кінетичний аналіз цього процесу дає можливість відтворити механізм взаємодії карбаміду з продуктами азотнокислотного розкладання та встановити технологічні параметри для отримання добрив заданого складу.

Ключові слова: фосфорит, азотна кислота, карбамід, кінетика, термодинаміка

Предложено перерабатывать низкокачественное фосфорсодержащее сырье в комплексные удобрения путем введения в азотнокислотную вытяжку карбамида. Рассмотренный термодинамический и кинетический анализ данного процесса дает возможность воспроизвести механизм взаимодействия карбамида с продуктами азотнокислотного разложения и установить технологические параметры для получения удобрений заданного состава.

Ключевые слова: фосфорит, азотная кислота, карбамид, кинетика, термодинамика

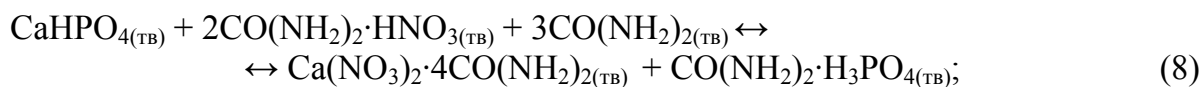
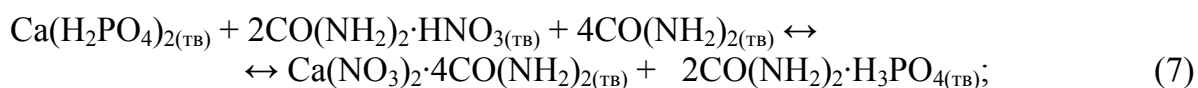
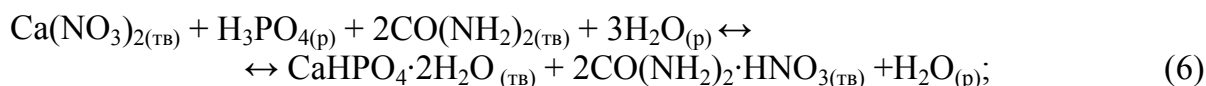
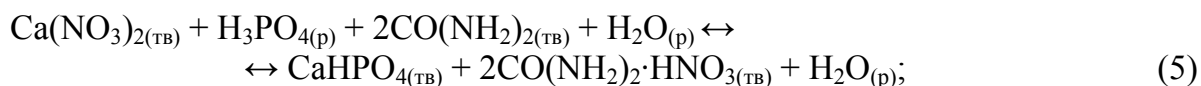
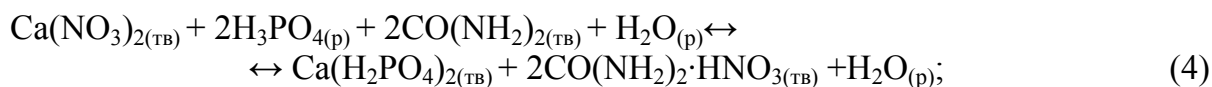
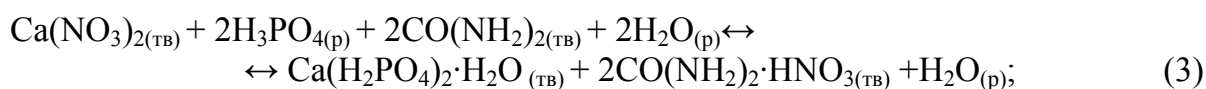
Proposed process low-quality raw materials in the phosphorus compound fertilizers by introducing nitric acid solution urea. Consideration of the thermodynamic and kinetic analysis this process makes it possible to reproduce the interaction mechanism urea, nitric acid decomposition products and to establish process parameters for a given composition of fertilizers

Keywords: phosphorite, nitric acid, urea, kinetics, thermodynamics

Переробкою низькоякісної фосфоровмісної сировини України нітратною кислотою отримано азотнокислотну витяжку (АКВ) наступного складу, % мас.: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 45-46; H_3PO_4 12-13; HNO_3 4-5, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 2,0-3,0; $(\text{Fe},\text{Al})(\text{NO}_3)_3$ 3,3-4,0; $(\text{K},\text{Na})\text{NO}_3$ 0,05-1,0, а також шлам SiO_2 в перерахунку на оксид 10-15% і в газову фазу виділяються CO_2 , HF , NO_x – 3-5%. У якості сировини використовували фосфорит-глауконітовий концентрат Ново-Амвросіївського родовища Донецької області. Технологічні параметри розкладання сировини: температура 40-60 °С, концентрація нітратної кислоти 54-58% і норма її витрати 110-120% від стехіометричної, час розкладання ~30 хв, перемішування реакційної маси складало 80-250 об/хв. [1].

Для отримання добрив з АКВ було використано карбамід у якості осаджувача $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, норма якого повинна бути в межах 25-30%. Для цього розглянуто термодинамічний аналіз багатокомпонентної системи $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – АКВ [2, 3].

Механізм взаємодії карбаміду з продуктами азотнокислотного розкладання представлено рівняннями (1 – 8):



Для виявлення фазового складу продуктів реакцій в залежності від співвідношення компонентів, найбільш сприятливих умов для протікання реакцій і їх теплових ефектів проведені термодинамічні розрахунки.

Термодинамічну вірогідність протікання реакцій (1 – 8) можна визначити по значенням ізобарно-ізотермічного потенціалу – енергії Гіббса, негативне значення якого свідчить про можливість перебігання процесу. Відсутні в літературі значення ентропії та теплоємності речовин, що приймають участь у розглянутому процесі, були розраховані на базі даних, що відомі для функціональних груп з яких складається речовина [4]. Теплоємність була розрахована згідно з законом Джоуля-Коппа як сума теплоємностей речовин, що складають дане сполучення.

КОМП'ЮТЕРНА ПІДТРИМКА ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ

Термодинамічні величини, з урахуванням розрахованих, наведені в таблиці 1 та 2. З джерела [5] використовували відомі фізико-хімічні величини.

Таблиця 1

Термодинамічні величини

№ п/п	Речовина	Стан	ΔH^0_{298} , кДж/моль	ΔS^0_{298} , Дж/моль·К	C^0_{pT} , Дж/моль·К
1	HNO ₃	р	-173,00	156,16	109,87
2	H ₃ PO ₄	р	-1271,94	200,83	106,10
3	H ₂ O	р	-285,84	69,96	75,31
4	Ca(NO ₃) ₂	тв	-936,90	193,20	149,40
5	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	тв	-2131,20	339,00	450,64
6	CO(NH ₂) ₂	тв	-333,10	104,60	93,14
7	CaHPO ₄	тв	-1820,00	88,00	110,20
8	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	тв	-2409,00	167,00	97,10
9	Ca(H ₂ PO ₄) ₂	тв	-3114,50	189,50	260,20
10	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O	тв	-3118,00	259,80	259,20
11	CO(NH ₂) ₂ ·H ₃ PO ₄	тв	-1782,60	492,04	199,24
12	CO(NH ₂) ₂ ·HNO ₃	тв	-569,86	446,81	203,01
13	Ca(NO ₃) ₂ ·4CO(NH ₂) ₂	тв	-2373,64	1347,65	521,96

Проведеними термодинамічними розрахунками показано, що протікання реакцій (1, 2 та 4 – 8) можливе, оскільки значення ізобарного потенціалу є негативним для усіх трьох температур перебігання процесу взаємодії карбаміду з продуктами азотнокислотного розкладання. Для всіх реакцій з негативним значенням ізобарного потенціалу характерно те, що ймовірність їх перебігання зростає із підвищенням температури.

Таблиця 2

Енергія Гіббса утворення солей карбаміду

№ реакції	Значення G^0_T (кДж/моль) при температурі (К)		
	298	313	328
1	-119,20	-121,99	-124,78
2	-233,17	-235,97	-238,76
3	+91,84	+87,64	+83,42
4	-190,40	-194,63	-198,93
5	-197,44	-203,14	-208,88
6	-196,61	-201,33	-205,99
7	-602,62	-612,05	-624,33
8	-359,41	-367,56	-375,63

Результати розрахунків представлені в таблиці 3.

Залежність константи рівноваги реакцій від температури

№ реакції	$\ln K_p$		
	298	313	328
1	48,11	46,88	45,76
2	94,11	90,67	87,55
4	76,85	74,79	72,94
5	79,69	78,06	76,59
6	79,35	77,36	75,53
7	243,22	235,19	228,93
8	145,06	141,24	137,74

Розраховані значення константи рівноваги були використані для обчислення ступеню перетворення та пошуку технологічних режимів їх отримання.

В результаті дослідження розчинності кількох продуктів реакцій, а саме $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ та проведених розрахунків з урахуванням процесів гідролізу іонів кальцію та фосфат-іонів отримано її зміну від pH розчину. Розрахунки проводили за допомогою програми Matcad з використанням математичного моделювання. На рис. 1 і рис. 2 наведено графіки для логарифму розчинностей як функції від кислотності розчинів.

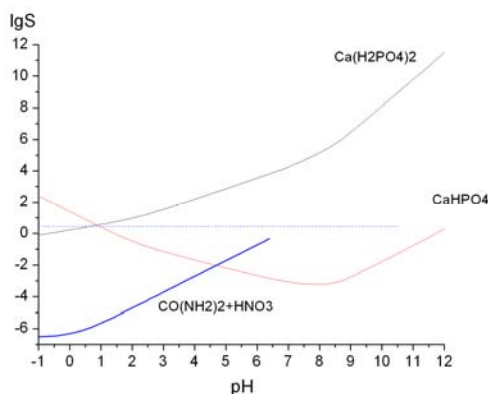


Рис. 1. Графік для логарифму розчинностей як функції від кислотності розчинів

Під лініями $\lg S - \text{pH}$ маємо умови існування розчинів досліджуваних сполук. Над цими лініями (включаючи і крапки самих ліній) – це термодинамічні параметри, при яких в системі є тверда фаза даної сполуки.

На рис. 2 горизонтальною пунктирною лінією показана концентрація насиченого розчину нітрату кальцію при температурі 50 °С. Вище цієї лінії розчин нітрату кальцію кристалізується.

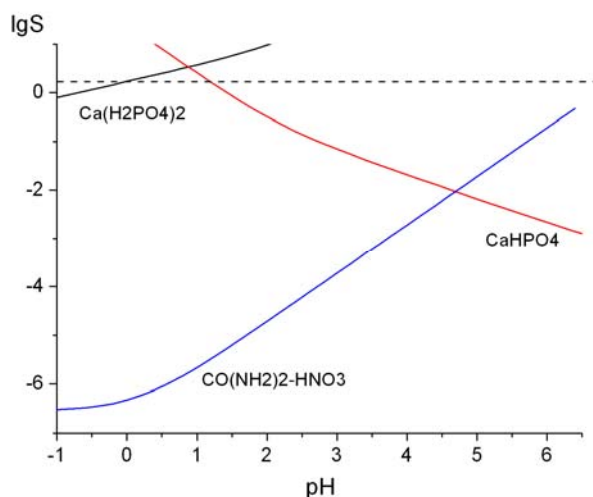


Рис. 2. Графік для логарифму розчинності як функції від кислотності розчинів

Розчинність $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ була обчислена по таким рівнянням:

$$\lg S = \frac{1}{3} \lg \text{ПР} + \frac{1}{3} \lg(1 + K'_1[\text{OH}^-] + K'_1 K'_2[\text{OH}^-]^2) + \frac{1}{3} \lg(K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2[\text{H}^+] + K_1[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3) - \frac{1}{3} \lg(4K_1^2[\text{H}^+]^4) \quad (9)$$

$$\lg S = \frac{1}{2} \lg \text{ПР} + \frac{1}{2} \lg(1 + K'_1[\text{OH}^-] + K'_1 K'_2[\text{OH}^-]^2) + \frac{1}{2} \lg(K_1 K_2 K_3 + K_1 K_2[\text{H}^+] + K_1[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]^3) - \frac{1}{2} \lg(K_1 K_2[\text{H}^+]) \quad (10)$$

$$\lg S = \lg \text{ПР} - \lg K + \lg(K + [\text{OH}^-]) - \lg[\text{NO}_3^-] \quad (11)$$

Із діаграм розчинності знайдено склад розчину при досягненні термодинамічної рівноваги в системі для заданих значень рН та розрахували, кількість кальцію в осаді.

Розглянуті сучасні уявлення щодо процесів зародження і росту кристалів, враховуючи вплив процесів сольватації (гідратації) частинок розчиненої речовини на зародження і зростання кристалів при кристалізації з розчинів.

Важливою стадією процесу осадження є гетерогенний процес утворення твердої фази $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, NH_4NO_3 , який істотно залежить від температури, швидкості перемішування розчину і властивостей азотнокислотної витяжки.

Для знаходження кінетичних закономірностей процесів кристалізації були проведені наступні експерименти. Початкову кількість АКВ поміщали в термостатований реактор, обладнаний механічною мішалкою і системою для введення карбаміду. Аналіз компонентів розчину після змішування і осадження кристалів проводили за стандартними аналітичними методами [2, 3].

Фазовий та іонний склад систем досліджували методами іонометрії та калориметрії. Дослідження розчинності нітрату кальцію при температурі 25, 40 та 55°C показав на швидке встановлення рівноваги і наявність у системі іонів CaNO_3^+ , Ca^{2+} , NO_3^- . Факт встановлення рівноваги фіксували вимірюючи показник заломлення розчину на рефрактометрі RL 1 кожні 2 хв. Вимірювання проводили через 5 хв. від початку досліду. Рівновага вважалася досягнутою, якщо три послідовні значення відрізнялися один від одного не більше ніж на 0,0005. Після встановлення рівноваги (1 година), перемішування припиняли, розчин охолоджували і відбирали зразки на аналіз. Іонний склад розчинів визначали прямим потенціометричним титруванням. Отримані кристали аналізувалися фізико-хімічними методами і встановлені наступні речовини: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Кількість нітрату кальцію становила в маточному розчині 45-46%. Іонна сила розчину складала 7,5 для $\text{pH}=1,5$ та 5,8 для $\text{pH}=4,25$. Утворення сполук кальцію у водорозчинній формі $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ пов'язано з низькими значеннями $\text{pH}=1-1,5$. одночасно в діапазоні $\text{pH}=0-3,0$ в рідкій фазі спостерігається зниження вмісту CaO в результаті утворення CaHPO_4 . При збільшенні $\text{pH}=3,0-5,0$ у твердій фазі утворюється $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$.

Проведенні експериментальні дослідження підтвердили термодинамічні розрахунки.

Література

1. *Белогур И.С.* Нитрат кальция. Анализ методов удаления из азотнокислотной вытяжки. / Белогур И.С., Вецнер Ю.И., Савенков А.С., Ушакова Н.М. // Хімічна промисловість України. – Київ: «ДІА». - №4. - 2011 – С. 33-35.
2. *Вецнер Ю.И.* Исследование систем “карбамид — азотнокислотная вытяжка”. / Вецнер Ю.И., Савенков А.С., Белогур И.С. Праці Одеського політехнічного університету: Науковий та науково-виробничий збірник. Одеса: ОПУ. - 2013. — Вип. 3(42). — с. 227-229.
3. *Шенкин Я.С.* Взаимодействие мочевины с продуктами азотнокислотного разложения фосфатов. /Шенкин Я.С., Клевке В.А. // Химическая промышленность. – Т1. – 1964. – С. 57-61
4. *Абрамзон А.А.* О температурной зависимости термодинамических функций испарения / Абрамзон А.А., Славин А.А., Слободов А.А. // Журнал прикладной химии. –1985. – № 3. –С. 494 – 500.
5. *Кипер Р.А.* Свойства веществ: Справочник. – Хабаровск, 2009. – 387 с.