

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ
ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ**

Волынскова Надежда Владимировна

начальник технического отдела АО "Аммофос-Махам"
Узбекистан, г. Алмалык

Меликулова Гавхар Эшбоевна

старший преподаватель Ташкентского химико-технологического института
Узбекистан, г. Ташкент

Усманов Илхам Икрамович

ведущий научный сотрудник Ташкентского химико-технологического института
Узбекистан, г. Ташкент

Мирзакулов Холтура Чориевич

профессор Ташкентского химико-технологического института
Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khchmirzakulov@mail.ru

**THERMODYNAMIC SUBSTANTIATION OF THE PROCESS OF OBTAINING
EXTRACTIONPHOSPHORIC ACID FROM CENTRAL KYZYLKUM PHOSPHORITES**

Nadejda Volinskova

head of technical department JC "Amofos-Maxam"
Uzbekistan, Almalik

Gavkhar Melikulova

senior teacher of Tashkent institute of chemical technology
Uzbekistan, Tashkent

Ilkham Usmanov

leading researcher of Tashkent institute of chemical technology,
Uzbekistan, Tashkent

Kholtura Mirzakulov

professor of Tashkent institute of chemical technology,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты термодинамических расчетов, протекающих при получении экстракционной фосфорной кислоты из мытого обожженного фосконцентрата Центральных Кызылкумов. Показано, что наибольший тепловой эффект наблюдается при взаимодействии окисей кальция, магния и силиката кальция с серной кислотой, что тепловой эффект свободного оксида кальция составляет столько же, сколько и вклад обожженного фосконцентрата, что свободный оксид кальция более активно вступает во взаимодействие с водой, чем с азотной и фосфорной кислотами.

ABSTRACT

The results of thermodynamic calculations occurring in the production of extraction phosphoric acid from washed calcined phoconcentrate of Central Kyzylkum are presented. It is shown that the greatest thermal effect is observed when oxide calcium, magnesium and calcium silicate interact with sulfuric acid, that the thermal effect of free calcium oxide is as much as the contribution of calcined phosphate, that free calcium oxide interacts with water more actively than with nitric and phosphoric acids.

Ключевые слова: мытый обожженный фосконцентрат, экстракционная фосфорная кислота, термодинамические расчеты, оксид кальция, выщелачивание.

Keywords: washed calcined phosphoric concentrate, extraction phosphoric acid, thermodynamic calculations, calcium oxide, leaching.

Фосфориты Центральных Кызылкумов являются уникальными по химическому и минералогическому составу и не поддаются флотационному обогащению. Поэтому, в настоящее время с целью снижения содержания хлора и диоксида углерода фосфатное сырье отмывают от хлора, сушат и подвергают термической обработке с получением мытого обожженного фосконцентрата (МОФК). Однако и после этого сырье оказалось сложно перерабатывать на экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) по традиционным технологиям. Высокий кальциевый модуль ($2,0 \pm 0,1$), наличие до 17% свободного оксида кальция осложняют технологический процесс. Температура в экстракторе повышается до $95-100^\circ\text{C}$, что приводит к образованию агломератов, забивающих реактор, и повышению коррозионной активности ЭФК [1-3].

Решение проблемы коррозии может быть достигнуто путем снижения температуры процесса до приемлемых норм и избавления от оксида кальция. Одним из важных шагов в этом направлении является термодинамический анализ процесса разложения МОФК серной кислотой с получением ЭФК с целью определения наиболее проблемных стадий производства.

В основе процессов разложения фосфоритов минеральными кислотами лежат реакции взаимодействия различных минералов кальция, магния, полурных окислов с кислотами. В научно-технической

литературе недостаточно сведений по теории изучаемых процессов. В частности, совершенно отсутствуют данные по термодинамике основных реакций, протекающих при производстве ЭФК из фосфатного сырья Центральных Кызылкумов.

Термодинамический анализ позволяет предопределить возможность протекания той или иной реакции, количество выделяемого или поглощаемого тепла, следовательно, заранее установить какая из реакций протекает быстро, а какая с трудом или вовсе не идет, сколько тепловой энергии при этом выделяется. Для расчетов пользовались данными, приведенными в справочной литературе [4, 5].

В таблице 1 приведены основные химические реакции при сернокислотном разложении фосфатного сырья и их удельная теплота.

Из таблицы видно, что больше всего тепловой энергии на каждый кг выделяется при взаимодействии окисей кальция и магния, силиката кальция с серной кислотой.

В таблице 2 представлен усредненный химический состав МОФК и теплота, выделяющаяся при разложении одного кг каждого компонента. Как видно из таблицы, теплота реакции МОФК с серной кислотой из расчета на дигидратный режим составляет 938 кДж на 1 кг МОФК, для мытого сушеного концентрата (МСК) эта цифра составляет 575,86 кДж на 1 кг.

Таблица 1.

Основные химические реакции, протекающие при сернокислотном разложении фосфоритов, и их удельная теплота

№	Химические реакции	Удельная теплота	
		кДж/моль	кДж/кг
1	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + 10\text{H}_2\text{SO}_4 + 20\text{H}_2\text{O} = 10\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{HF} + q_1$	681,18	675,77
2	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + q_2$	95,54	955,40
3	$\text{CaSiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 + q_3$	303,31	2916,44
4	$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HF} + q_4$	-51,26	-657,18
5	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + q_5$	272,40	4864,29
6	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + q_6$	156,57	3914,25
7	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + q_7$	-629,62	-6172,75
8	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + q_8$	141,79	886,19

Таблица 2.

Расчетный минеральный состав образца МОФК и МСК ЦК и вклад в общую теплоту процесса

Минералы	Содержание, масс. %		Выделяющаяся теплота, кДж/кг		Вклад в общую теплоту, %	
	МСК	МОФК	МСК	МОФК	МСК	МОФК
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	57,82	66,23	390,73	447,56	67,85	47,71
CaCO_3	18,75	7,05	179,15	67,36	31,11	7,18
CaSO_4	3,83	6,43	0,00	0,00	0,00	0,00
CaSiO_3	8,45	0,34	13,13	9,92	2,28	1,06
CaF_2	1,22	1,83	-8,02	-12,03	-1,39	-1,28
CaO	0,00	8,68	0,00	422,22	0,00	45,01

MgO	0,74	0,60	28,97	23,49	5,03	2,50
Al ₂ O ₃ *	0,54	0,43	-33,33	-26,54	-5,79	-2,83
Fe ₂ O ₃ *	0,59	0,68	5,23	6,03	0,91	0,64
SiO ₂	3,28	5,37	0,00	0,00	0,00	0,00
Прочие	12,78	2,36	0,00	0,00	0,00	0,00
Всего:			575,86	938,00	100,00	100,00

* Входят в состав кислоторастворимых соединений полторных оксидов.

Вклад оксида кальция в тепловой эффект реакции разложения МОФК составляет приблизительно столько же, сколько и вклад МОФК. Таким образом, избавившись от оксида кальция в МОФК, можно снизить температуру реакции разложения практически вдвое.

С целью поиска путей решения проблем снижения кальциевого модуля и температуры разложения в экстракторе проведены также термодинамические расчеты основных реакций, протекающих при обработке МОФК Центральных Кызылкумов водой, растворами азотной и фосфорной кислот (табл. 3.).

Таблица 3.

Термодинамические характеристики основных реакций, протекающих при обработке мытого обожженного фосконцентрата Центральных Кызылкумов

№ п/п	Реакции	H° ₂₉₈ , кДж/ моль	S° ₂₉₈ , Дж/моль. Град	G° ₂₉₈ , кДж/ Моль
1.	CaO + H ₂ O = Ca(OH) ₂	-269,14	28,57	-277,65
2.	CaO + 2 HNO ₃ = Ca(NO ₃) ₂ + H ₂ O	-246,10	-89,50	-219,45
3.	CaCO ₃ + 2HNO ₃ = Ca(NO ₃) ₂ + H ₂ O + CO ₂	-63,10	72,30	-84,64
4.	Ca ₃ (PO ₄) ₂ + 6HNO ₃ = 3Ca(NO ₃) ₂ + 2H ₃ PO ₄	-151,34	-300,16	-61,88
5.	Ca ₅ F(PO ₄) ₃ + 10HNO ₃ = 5Ca(NO ₃) ₂ + 3H ₃ PO ₄ + HF	588,56	-468,44	728,14
6.	CaO + 2H ₃ PO ₄ = Ca(H ₂ PO ₄) ₂ + H ₂ O	-276,52	-73,76	-254,56
7.	CaCO ₃ + 2H ₃ PO ₄ = Ca(H ₂ PO ₄) ₂ + H ₂ O + CO ₂	-93,51	88,03	-119,75
8.	Ca ₃ (PO ₄) ₂ + 4H ₃ PO ₄ = 3Ca(H ₂ PO ₄) ₂	-242,59	-252,97	-167,19
9.	Ca ₅ F(PO ₄) ₃ + 7H ₃ PO ₄ = 5Ca(H ₂ PO ₄) ₂ + HF	436,48	-389,78	552,62

Результаты термодинамических расчетов показали, что при температуре 25°C с азотной и фосфорной кислотами в первую очередь вступают во взаимодействие оксид кальция, а затем карбонат и основной фосфат кальция. Фторapatит при этих условиях не взаимодействует ни с азотной, ни с фосфорной кислотой. Следовательно, при низких нормах минеральных кислот оксид, карбонат и основной фосфат кальция можно извлечь из фосфоритов Центральных Кызылкумов в растворы кислот, не затрагивая фосфатную часть.

Известно, что активный оксид кальция взаимодействует с водой с образованием гидроксида кальция. Термодинамические реагенты также показали, что оксид кальция вступает во взаимодействие с водой даже лучше, чем с азотной и фосфорной кислотой, так как энергия активации реакции оксида кальция с водой составляет -277,65 кДж/моль, а для азотной и фосфорной кислот эти показатели равны -219,45 и -254,56 кДж/моль, соответственно.

Следовательно, свободный оксид кальция из МОФК можно также извлекать водой. Анализ показывает также, что оксид, карбонат и основной фосфат кальция легче взаимодействуют с фосфорной кислотой нежели с азотной и обработкой МОФК водой и растворами азотной и фосфорной кислот можно избавиться не только от оксида кальция, но и остатков карбонатов, растворимых фосфатов и других компонентов.

Таким образом, проведенные расчёты показали, что тепловой эффект свободного оксида кальция составляет столько же, сколько и вклад фторкарбонатапатита, установлена возможность снижения кальциевого модуля МОФК Центральных Кызылкумов путем выщелачивания свободного оксида кальция водой, растворами азотной и фосфорной кислот не затрагивая фосфатную часть, что приведет к снижению расходов серной кислоты, температуры процесса разложения МОФК серной кислотой в экстракторе и, соответственно, улучшению технологических показателей производства ЭФК.

Список литературы:

1. Волынскова Н.В., Садыков Б.Б., Мирзакулов Х.Ч. Снижение негативного влияния свободного оксида кальция в термоконцентрате Центральных Кызылкумов при производстве экстракционной фосфорной кислоты. Сборник трудов республиканской НТК «Современные технологии переработки местного сырья и продуктов. Ташкент, 2007. – С. 183-184.
2. Волынскова Н.В., Садыков Б.Б., Мирзакулов Х.Ч. Интенсификация процесса получения экстракционной фосфорной кислоты из термоконцентрата Центральных Кызылкумов. Сборник материалов республиканской НТК. «Достижения и перспектива комплексной химической переработки топливно-минерального сырья Узбекистана. Ташкент, 2008. – С. 86-89.
3. Волынскова Н.В. Разработка и внедрение технологии производства экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов. Дисс. ... канд. техн. наук. Ташкент, 2010. 172 с.
4. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. –М.: «Химия», 1968. - 472 с.
5. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. - М.: «Химия», 1975. – 536 с.