

Ю.І. Вецнер, А.С. Савенков, І.С. Білогур

ТЕРМОДИНАМІЧНЕ ОЦІНЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ВЗАЄМОДІЇ КАРБАМІДУ З ПРОДУКТАМИ АЗОТНОКИСЛОТНОГО РОЗКЛАДАННЯ НИЗЬКОЯКІСНОГО ФОСФОРИТУ В ТЕХНОЛОГІЇ НР-ДОБРИВ

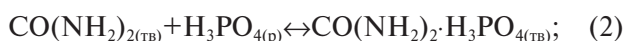
Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”

В статті здійснено термодинамічне оцінювання можливості перебігання процесу взаємодії карбаміду з продуктами азотнокислотного розкладання збідненого фосфориту. Уточнено хімізм процесу і визначені найбільш раціональні режими його здійснення. Встановлено перспективність використання карбаміду для одержання складних нітратно-фосфорних добрив.

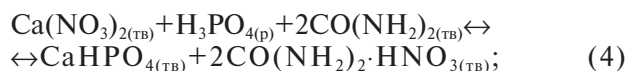
Однією з головних причин недобору урожаю в сільському господарстві України є гостра нестача фосфорних добрив. Їх дефіцит став особливо відчутним в останні роки, коли імпорт фосфоритів та апатитів різко зменшився. У зв'язку з цим, все більшого значення набуває проблема залучення у сферу виробництва добрив нетрадиційних джерел сировинних [1]. Основним напрямом вирішення цієї проблеми є включення у розробку вітчизняних фосфоритів з низьким вмістом P₂O₅ [2].

Найбільш розповсюдженим методом переробки фосфатної сировини є азотнокислотне розкладання. Але воно має суттєвий недолік: високе співвідношення CaO:P₂O₅ в одержаному азотнокислотному розчині. Тому його подальша переробка на мінеральні добрива амонізацією не є доцільною. Для зменшення цього співвідношення перед амонізацією застосовують сірчану кислоту, фосфорну кислоту, двоокис вуглецю і аміак. Однак, одержане цими методами складне добриво або зовсім не містить водорозчинної форми P₂O₅, або містить її недостатньо (40–50%). Обґрунтування технології одержання складних добрив при взаємодії продуктів азотнокислотного розкладу з карбамідом неможливо без вивчення процесів, що протікають у системі CaO–P₂O₅–N₂O₅–CO(NH₂)₂.

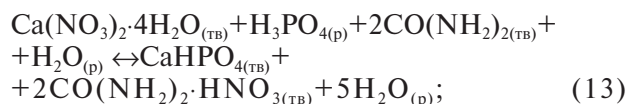
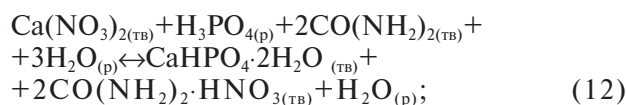
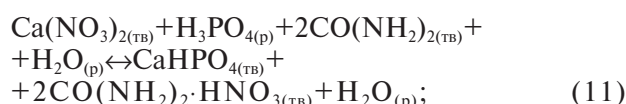
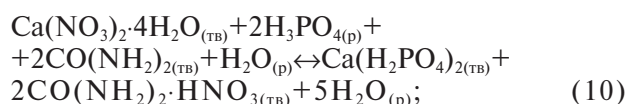
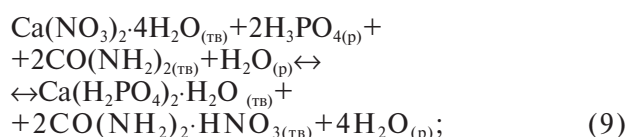
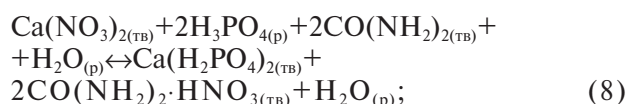
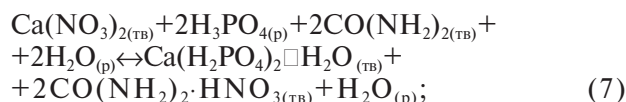
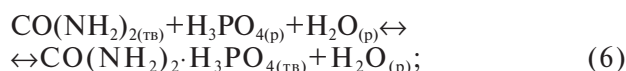
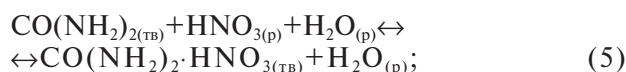
У зв'язку з цим нами здійснено дослідження реакцій, що протікають у даній системі. Було розглянуто взаємодію карбаміду з концентрованими кислотами (реакції 1–4):

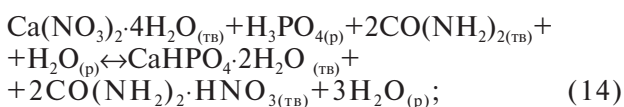


© Ю.І. Вецнер, А.С. Савенков, І.С. Білогур, 2014

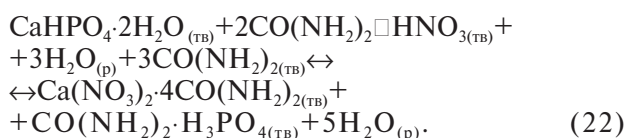
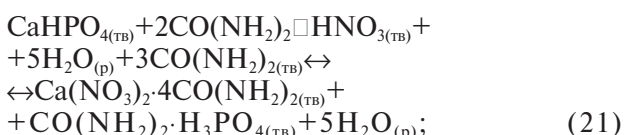
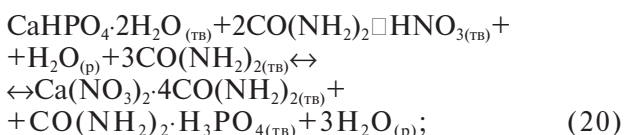
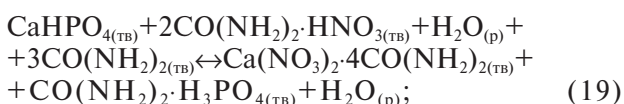
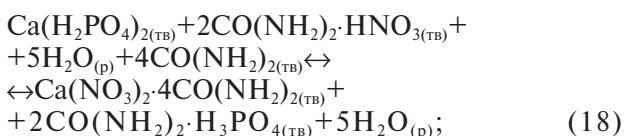
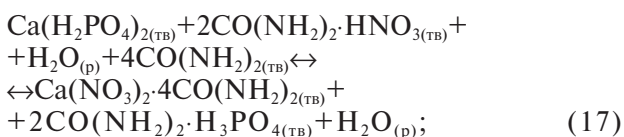
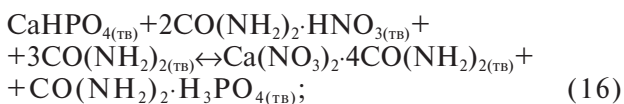
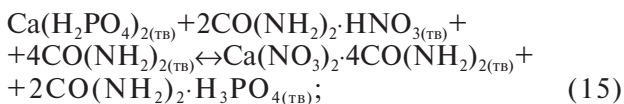


Реакції 5–14 показують взаємодію карбаміду з розбавленими кислотами:





У реакціях 15–22 показана можливість подальшої взаємодії карбаміду з продуктами реакцій 3–4, 8, 10–14:



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

Термодинамічну вірогідність протікання реакцій 1–22 можна визначити за значеннями ізобарно-ізотермічного потенціалу – енергії Гіббса, негативне значення якого свідчить про можливість перебігання процесу. Для цього необхідно виконати розрахунок за формулою (1)

$$\Delta G_T = \Delta H_{T(\text{реакц})}^0 - T \cdot \Delta S_{T(\text{реакц})}^0 \quad (1)$$

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 [3].

Теплоємність була розрахована згідно з законом Джоуля-Коппа як сума теплоємностей речовин, що складають дане сполучення.

Термодинамічні величини [4], з урахуванням розрахованих, наведено в табл. 1.

Результати розрахунків приведені в табл. 2.

Таким чином, виконані термодинамічні розрахунки показують, що протікання реакцій (1–6, 8 та 10–22) можливе, оскільки значення ізобарного потенціалу є негативним для усіх трьох температур перебігання процесу взаємодії карбаміду з продуктами азотнокислотного розкладання. Виходячи з таблиці, видно, що карбамід однаково реагує як з концентрованими так і з розбавленими кислотами (реакції 1 і 5, 2 і 6,

Таблиця 1

Термодинамічні величини

№ п/п	Речовина	Стан	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	C_{P1}^0 , 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)}	ТВ	-2373,64	1347,65	521,96

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	-190,40	-194,63	-198,93
4	-197,44	-203,14	-208,88
5	-119,20	-121,99	-124,78
6	-233,17	-235,97	-238,76
7	+91,84	+87,64	+83,42
8	-190,40	-194,63	-198,93
9	+102,83	+96,62	+90,40
10	-179,40	-185,65	-191,95
11	-197,44	-203,14	-208,88
12	-196,61	-201,33	-205,99
13	-186,44	-194,16	-201,90
14	-185,61	-192,34	-199,01
15	-602,62	-612,05	-624,33
16	-359,41	-367,56	-375,63
17	-602,62	-612,05	-624,33
18	-599,62	-612,05	-672,02
19	-359,41	-367,56	-375,63
20	-360,25	-369,38	-378,52
21	-359,41	-367,56	-375,63
22	-360,25	-369,38	-378,52

Таблиця 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
3	76,85	74,79	72,94
4	79,69	78,06	76,59
5	48,11	46,88	45,76
6	94,11	90,67	87,55
8	76,85	74,79	72,94
10	72,41	71,34	70,39
11	79,69	78,06	76,59
12	79,35	77,36	75,53
13	75,25	74,61	74,03
14	74,91	73,91	72,97
15	243,22	235,19	228,93
16	145,06	141,24	137,74
17	243,22	235,19	228,93
18	242,01	235,19	246,42
19	145,06	141,24	137,74
20	145,40	141,94	138,80
21	145,06	141,24	137,74
22	145,40	141,94	138,80

3 і 8, 4 і 11, 15 і 17, 16 і 19 і 21, 20 і 22). Для всіх реакцій з негативним значенням ізобарного потенціалу характерно те, що ймовірність їх перебігання зростає із підвищенням температури.

Для реакцій, що мають негативне значення енергії Гіббса були розраховані значення $\ln K_p$ за формулою (2)

$$\Delta G_T = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad (2)$$

Результати розрахунків надані в табл. 3.

Розраховані значення константи рівноваги були використані для обчислення ступеня перетворення та пошуку технологічних режимів їх отримання. Після проведення аналізу для одержання NP-добрив з урахуванням даних табл. 3 були використані реакції (10, 11 та 18, 19).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Василінич Т.М., Петрук Г.Д.* Екологічно доцільна комплексна переробка фосфатних руд сульфатами та гідро-сульфатами лужних металів // Вісник Вінницького політех. ін-ту. – 2006. – № 5. – С.67-69.
2. *Зозуля І.І.* Гранульовані змішані добрива на основі фосфоритної сировини // Хімічна промисловість України. – 1998. – № 1. – С.14-15.
3. *Абрамзон А.А., Славин А.А., Слободов А.А.* О температурной зависимости термодинамических функций испарения // Журн. прикл. химии. – 1985. – № 3. – С.494-500.
4. *Кипер Р.А.* Свойства веществ: Справочник. – Хабаровск, 2009. – 387 с.

Надійшла до редакції 8.11.2013