

УДК

DOI 10.26456/vtchem2021.2.4

РАСЧЕТ ЗНАЧЕНИЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПРОЦЕССА СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРИТНОГО КОНЦЕНТРАТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ РИВАТ ТАДЖИКИСТАНА

Ш.А. Курбонов¹, Б.А. Обидов², Ш.Р. Самихов¹, Х.И. Холов¹

¹ Институт химии имени В.И. Никитина НАН Таджикистана; Душанбе

² Таджикский национальный университет, Душанбе

Аннотация. В статье обобщены полученные результаты лабораторных исследований и расчета значений термодинамических функций процесса сернокислотного разложения фосфоритного концентрата месторождения Риват. Установлен минералогический состав концентрата рентгенофазовым анализом. Показано, что основной составной частью концентрата является карбонат-фторapatит. В ходе исследования показано, что повышение температуры неблагоприятно влияет на сернокислотное разложение концентрата и оно протекает самопроизвольно при комнатной температуре.

Ключевые слова: Риватское месторождение, фосфоритный концентрат, рентгенофазовый анализ, минеральный состав, серная кислота, сернокислотное разложение, удобрение, простой суперфосфат, термодинамическая вероятность, метод Темкина-Шварцмана.

По своим физико-химическим свойствам в зависимости от структуры, минералогического состава, примесного содержания природные фосфатные руды различных месторождений отличаются друг от друга [1, с.134]. Целесообразность обогащения фосфатной руды с экономической точки зрения и разработка технологических основ получения минерального удобрения на ее основе требуют предварительного изучения вышеуказанных параметров руды. Целью нашей работы является обогащение фосфатной руды Риватского месторождения, установление минералогического состава полученного концентрата и изучение термодинамической вероятности сернокислотного разложения исследуемого концентрата [2, с.91].

Экспериментальная часть

Данное исследование посвящено изучению процесса сернокислотного разложения фосфоритного концентрата месторождения Риват [3, с. 250; 4, с. 325]. В качестве объекта исследований был использован концентрат, полученный методом флотационного обогащения. Содержание оксида фосфора в концентрате

составляет 26%. Рентгенофазовый анализ концентрата на приборе ДРОН-3 указывает на наличие минерала карбонат-фторапатита ($\text{Ca}_{9.55}(\text{PO}_4)_{4.96}\text{F}_{1.96}(\text{CO}_3)_{1.283}$). В виде примесных минералов также присутствует кварц (SiO_2), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), бассанит ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$) и кальцит (CaCO_3) (рис. 1) на что указывают основные базальные рефлекссы на рентгенограммах.

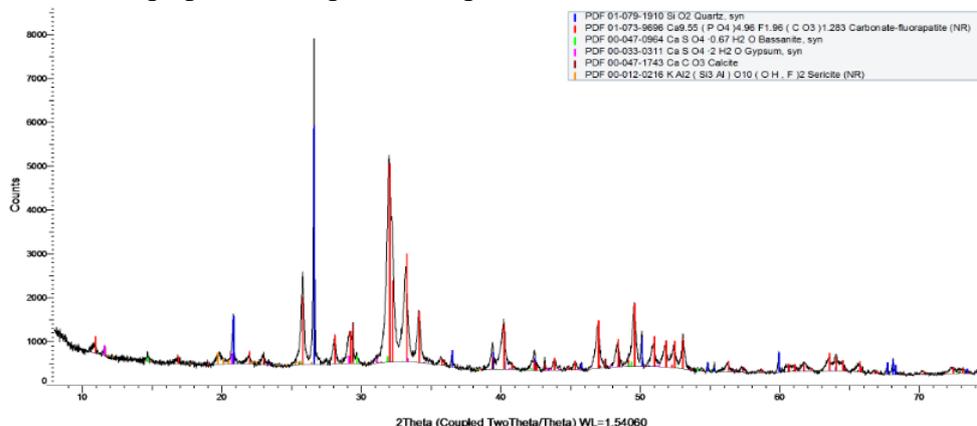
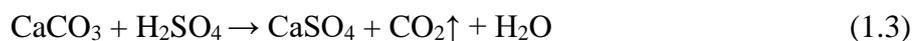
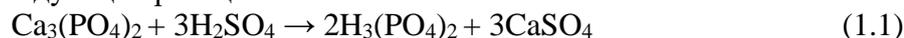


Рис. 1. Дифрактограмма концентрата руды месторождения Риват

Обсуждение результатов

В основе процесса сернокислотного разложения концентрата лежат следующие реакции:



Для определения возможности протекания представленных реакций был проведен расчет термодинамических функций процесса сернокислотного разложения концентрата. В таблице 1 приведены исходные значения термодинамических функций для компонентов, участвующих в реакциях (1.1)-(1.5) [5, с. 36].

Таблица 1

Значения термодинамических функций
исходных веществ и продуктов реакции

Вещество	- ΔH_f° , Дж/моль	ΔS_f° , Дж/(моль·К)	$C_p = f(T)$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
$Ca_3(PO_4)_2$	4125000	240.9	201.8	166	-20.92
H_2SO_4	811300	156.90	-	-	-
$H_3(PO_4)_2$	1271940	200.83	-	-	-
$CaSO_4$	1424000	106.7	70.21	98.74	-
H_2O	285840	69.96	-	-	-
$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	3418000	259.8	-	-	-
$CaCO_3$	1206830	91.71	104.52	21.92	-25.94
CO_2	393510	213.66	44.14	9.04	-8.54
CaF_2	1214000	68.87	59.83	30.46	1.96
HF	268610	173.51	27.7	2.93	-
SiO_2	859300	42.09	46.94	34.31	-11.3
SiF_4	1548000	281.6	91.46	13.26	-19.66

Результаты расчета термодинамических функций для процесса сернокислотного разложения фосфоритного концентрата приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения термодинамических функций

1. $Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3(PO_4)_2 + 3CaSO_4$				
T, К	298	323	343	363
- ΔH_r , Дж/моль	256980	255205.07	253783.54	252351.96
ΔS_r , Дж/(моль·К)	10.16	15.88	20.15	24.21
- ΔG_r , кДж	260.01	260.33	260.69	261.14
$\ln K_p$	104.99	96.99	91.46	86.57
K_p	$3.97 \cdot 10^{45}$	$1.33 \cdot 10^{42}$	$5.26 \cdot 10^{39}$	$3.95 \cdot 10^{37}$
2. $Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3(PO_4)_2 + 3H_2O \rightarrow 3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$				
T, К	298	323	343	363
- ΔH_r , Дж/моль	183720	189510.22	194274.13	199146.05
ΔS_r , Дж/(моль·К)	- 474.7	- 493.35	- 507.66	-521.47
- ΔG_r , кДж	42.26	30.16	20.15	9.85
$\ln K_p$	17.065	11.2352	7.07	3.27
K_p	$2.5 \cdot 10^7$	$7.57 \cdot 10^4$	$1.18 \cdot 10^3$	$2.63 \cdot 10^1$

Продолжение таблицы 2

3. $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$				
T, К	298	323	343	363
- ΔH_r , Дж/моль	85220	83855.83	82773.29	81691.02
ΔS_r , Дж/(моль·К)	141.71	146.11	149.36	152.42
- ΔG_r , кДж	127.45	131.05	134.00	137.02
$\ln K_p$	51.47	48.83	47.02	45.43
K_p	$2.25 \cdot 10^{22}$	$1.61 \cdot 10^{21}$	$2.63 \cdot 10^{20}$	$5.37 \cdot 10^{19}$
4. $\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}$				
T, К	298	323	343	363
- ΔH_r , Дж/моль	-64080	-66249.10	-68023.09	-69830.64
ΔS_r , Дж/(моль·К)	227.95	234.94	240.27	245.88
- ΔG_r , кДж	3.85	9.64	14.39	19.25
$\ln K_p$	1.55	3.59	5.05	6.38
K_p	4.71	36.23	156.02	589.93
5. $4\text{HF} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_4$				
T, К	298	323	343	363
- ΔH_r , Дж/моль	185940	188068.51	189763.28	191454.52
ΔS_r , Дж/(моль·К)	-315.15	-322.01	-327.09	-331.89
- ΔG_r , кДж	92.03	84.06	77.57	70.99
$\ln K_p$	37.16	31.32	27.21	23.53
K_p	$1.37 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^{13}$	$6.56 \cdot 10^{11}$	$1.66 \cdot 10^{10}$

Согласно термодинамическим расчетам, проведенным с использованием метода Темкина-Шварцмана [6, с. 32], все компоненты взаимодействуют с H_2SO_4 уже при комнатной температуре. В результате взаимодействия компонентов концентрата с серной кислотой сначала образуется свободная фосфорная кислота и другие побочные продукты, затем происходит разложение фосфата накопившейся фосфорной кислотой, что способствует образованию целевого продукта.

Как показывают проведенные расчеты, все реакции протекают необратимо. Оптимальной температурой проведения процесса является 298 К. В совокупности процесс сернокислотного разложения концентрата является экзотермическим.

Процесс взаимодействия компонентов концентрата с серной кислотой является самопроизвольным (рисунки 2 и 3), но при этом повышение температуры по-разному действует на отдельные реакции. С повышением температуры в первой стадии при взаимодействии серной кислоты с фосфатом кальция энергия Гиббса уменьшается незначительно, но при этом энергия Гиббса увеличивается во второй стадии при взаимодействии ортофосфорной кислоты с фосфатом кальция. Увеличение температуры также благоприятно действует на побочные реакции (первая и вторая реакции), что увеличивает полноту

разложения этих компонентов. С другой стороны, увеличение температуры неблагоприятно действует на процесс сернокислотного разложения в целом.

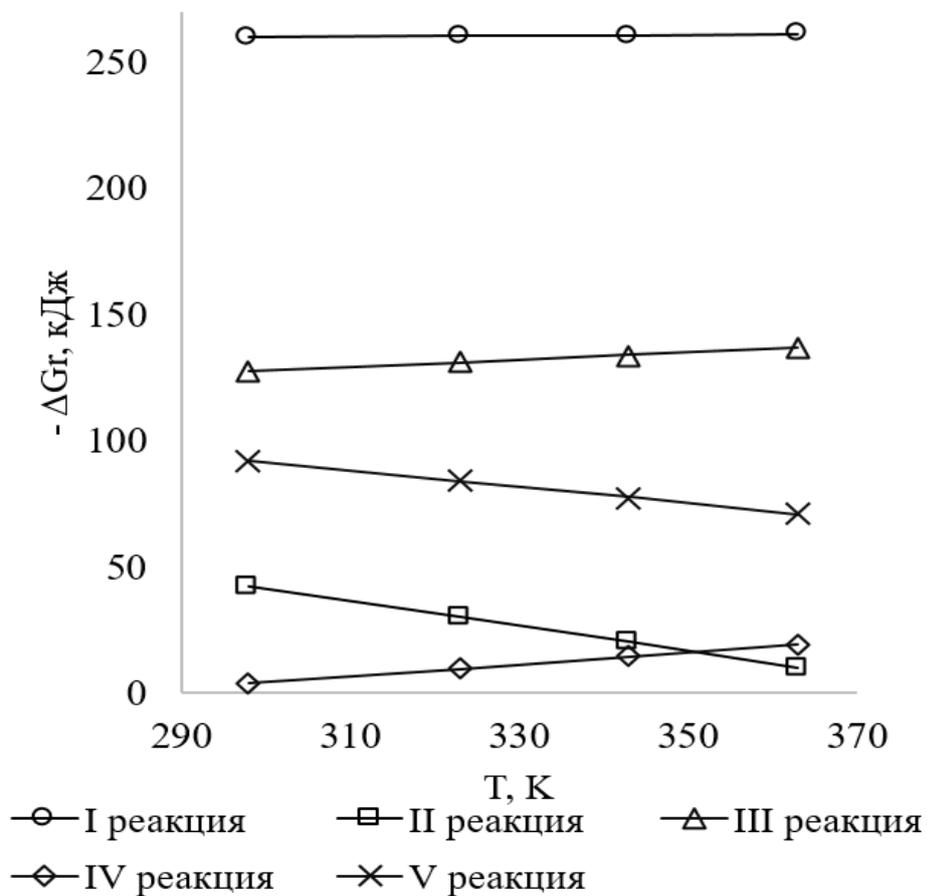


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса от температуры

Таким образом, согласно термодинамическому расчету, разложение компонентов концентрата серной кислотой протекает самопроизвольно без предварительных термических или химических активаций.

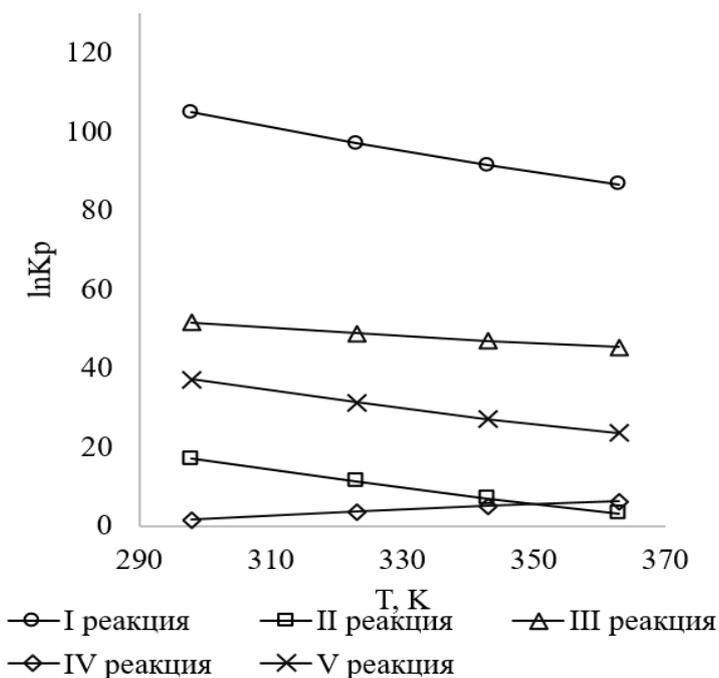


Рис. 3. Зависимость константы равновесия от температуры

Для подтверждения проведенных термодинамических расчетов было проведено экспериментальное исследование влияния температуры на процесс сернокислотного разложения и количества оставшего оксида фосфора (V) в интервале 298–343 К. Как показывают расчеты, с увеличением температуры от 323 до 343 К содержание оставшего оксида фосфора (V) в фильтре после сернокислотного разложения уменьшается от 9,74 до 5,84%. При температуре 298 К этот показатель составляет 3,80%, что также свидетельствует о нецелесообразности проведения процесса при более высоких температурах.

Выводы

Определен минералогический состав концентрата фосфоритовой муки с применением рентгенофазового анализа. Проведен расчет термодинамических функций процесса сернокислотного разложения фосфоритовой муки. Установлено, что повышение температуры не является целесообразным, т.к. все реакции при нормальных условиях протекают самопроизвольно.

Список литературы

1. Барон Н.М., Квят Э.И. и др. Краткий справочник физико-химических величин. - Л.: Химия, 1974. 200 с.
2. Тошов Ф.М., Самихов Ш.Р., Алифшоева С.А., Курбонов Ш.А., Исмоилова М.С., Сафаров С.Ш. Кислотное разложение природных

- фосфоритов с получением фосфорных удобрений // Вестник ТТУ. Серия Инженерные исследования. 2019. -№3(47). С. 91–95.
3. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник. – Под ред. А.П. Зефилова. М.: Атомиздат, 1965. 460 с.
 4. Термические константы веществ. Вып.4. Ч.1 / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1970. 510 с.
 5. Надточий А.А., Великонская Н.М., Карягин Е.Д. Термодинамическое моделирование в сложных оксидных системах, эквивалентных фосфоритовым рудам // Modern problems of Metallurgy. 2018. №21. С.36–42.
 6. Пройдак А.Ю., Поляков О.И., Гасик М.И., Олейник Т.А., Харитонов В.И. Петрографические исследования минерального состава фосфоритовой руды как сырья для выплавки феррофосфора // Metallургическая и горнорудная промышленность. 2009. №4. - С. 32–35.

Об авторах:

КУРБОНОВ Шодком Ахмадбоевич – старший научный сотрудник лаборатории обогащения руд Института химии имени В.И. Никитина НАНТ, e-mail: Shodkom_1990@mail.ru

ОБИДОВ Бехзод Аминович – докторант Ph.D Таджикского национального университета, e-mail: Behzod_0699@mail.ru

САМИХОВ Шонавруз Рахимович – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории обогащения руд Института химии имени В.И. Никитина НАНТ, e-mail: samikhov72@mail.ru

ХОЛОВ Холмахмад Исроилович – к.т.н., старший научный сотрудник лаборатории обогащения руд Института химии имени В.И. Никитина НАНТ, e-mail: Kholmahmad90@mail.ru

**CALCULATION OF THE VALUES OF THERMODYNAMIC
FUNCTIONS OF THE SULFURIC ACID DECOMPOSITION
OF THE PHOSPHORITE CONCENTRATE OF THE RIVAT
DEPOSIT OF TAJIKISTAN**

Sh.A. Kurbonov¹, B.A. Obidov², Sh.R. Samikhov¹, Kh.I. Kholov¹

¹V.I. Nikitin Institute of Chemistry,
Academy of sciences of the Republic of Tajikistan, Dushanbe

²Tajik National University, Dushanbe

The article summarizes the results of laboratory studies and calculation of the values of thermodynamic functions of the process of sulfuric acid decomposition of phosphorite concentrate from the Rivat deposit. The mineralogical composition of the concentrate was determined by X-ray phase analysis. It is shown that the main constituent of the concentrate is carbonate - fluorapatite. In the course of the study, it was shown that an increase in temperature adversely affects the sulfuric acid decomposition of the concentrate and it proceeds spontaneously at room temperature.

Keywords: *Rivat deposit, phosphorite concentrate, X-ray phase analysis, mineral composition, sulfuric acid, sulfuric acid decomposition, fertilizer, simple superphosphate, thermodynamic probability, Temkin-Shvartsman method.*