

ВИВЧЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ТА ДОЦІЛЬНОСТІ ОДЕРЖАННЯ СУЛЬФІДІВ ФОСФОРУ ІЗ ФОСФАТНО–СУЛЬФАТНОЇ СИРОВИНИ

Худоярова О.С.

ст. викладач кафедри хімії та методики навчання хімії

Вінницького державного педагогічного університету ім. М. Коцюбинського

Исследовано условия получения сульфидов фосфора восстановлением смеси кальций фосфата и натрий сульфата водородом, метаном, карбон (II) оксидом. Установлено, что при восстановлении метаном или карбон (II) оксидом в интервале температур 800 – 1000 К возможен процесс синтеза сульфидов фосфора и, в первую очередь, P_4S_3 , P_4S_{10} .

The conditions of getting sulfides of phosphorus by calcium of phosphorus and sodium of sulfates mixture reducing by hydrogen, methane, carbon (II) oxide has been investigated. It has been established, that during reducing by methane or carbon (II) oxide within the temperature range 800 – 1000 K the sulfides of phosphorus synthesis and, above all things, P_4S_3 , P_4S_{10} is possible.

Мета роботи спрямована на розроблення теоретичних та технологічних основ процесів одержання сульфідів фосфору в результаті відновлення фосфатвмісних систем газовими відновниками у присутності натрію сульфату. Для досягнення поставленої мети треба було вирішити такі основні задачі: провести термодинамічні дослідження процесів відновлення систем $Ca_3(PO_4)_2 - Na_2SO_4 - SiO_2 - H_2$, C, CO, CH_4 ; дослідити кінетичні закономірності процесів відновлення фосфат-сульфатної шихти природним газом і карбон (II) оксидом та визначити ефективні умови здійснення процесу; розробити принципову технологічну схему і визначити оптимальний режим процесу відновлення фосфат-сульфатних шихт природним газом та карбон (II) оксидом; провести обчислення техніко-енергетичних показників та обґрунтувати економічну доцільність газовідновної переробки фосфат-сульфатних систем.

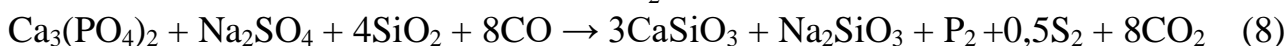
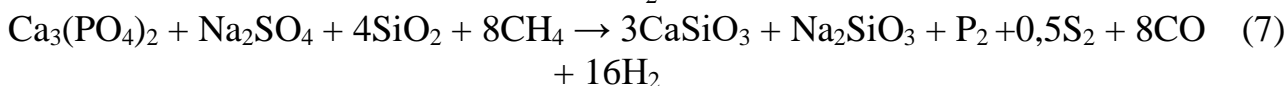
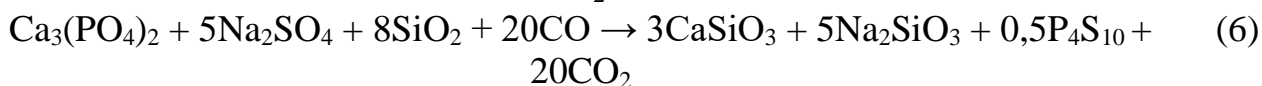
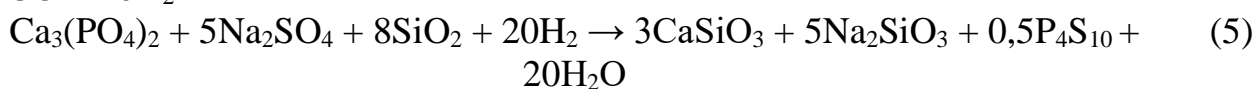
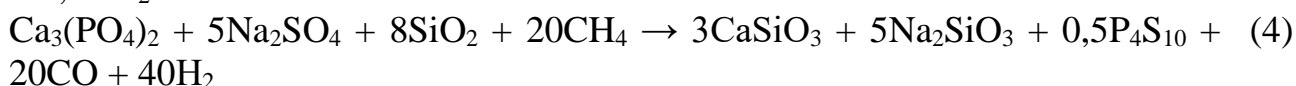
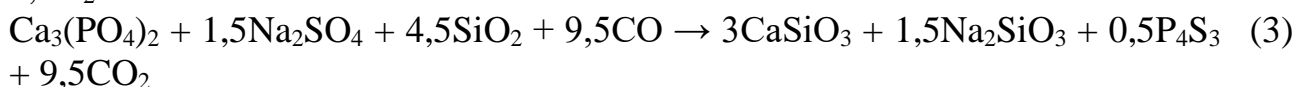
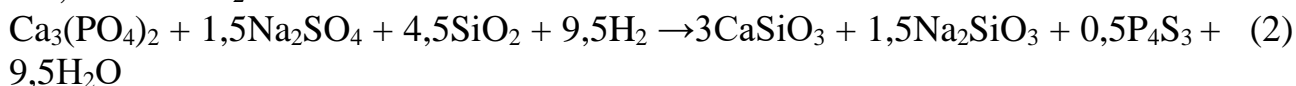
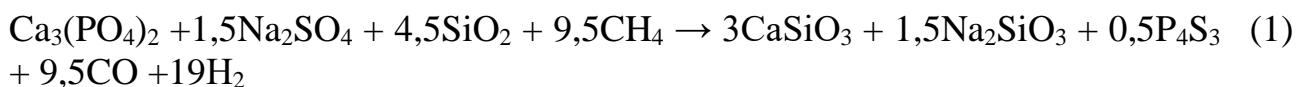
Технологічний та техніко-економічний аналіз природних ресурсів фосфору в Україні показав, що розвідані запаси промислових руд можуть забезпечити потреби України у цій сировині [1]. Це дасть можливість вирішити проблему дефіциту виробництва неорганічних похідних сполук фосфору.

Аналіз останніх досліджень і публікацій показав, що одним із можливих методів переробки фосфатвмісних руд є термовідновлювальний метод, в тому числі у присутності сульфатвмісних солей з одержанням в газовій фазі фосфору, сірки та інших цінних компонентів [2].

Термовідновлювальний метод переробки фосфатвмісних руд має ряд переваг: відкривається шлях до залучення у виробництво нетрадиційної фосфатної сировини, зменшуються вимоги до хіміко–мінералогічного вмісту її складових, з'являється можливість комплексного використання всіх компонентів сировини. Крім того в Україні, на Прикарпатті відкриті значні запаси (біля 10 млрд.т.) калійно–магнієвих сульфатвмісних та алунітових руд.

З метою визначення можливості одержання сульфідів фосфору ми

провели термодинамічний аналіз реакцій відновлення фосфатно–сульфатної сировини метаном, воднем і карбону (II) оксидом в інтервалі температур 600 – 1600 К. Розраховувались значення ентальпії, ентропії та енергії Гіббса для сумарних рівнянь реакцій (1–9).



Як показали результати термодинамічних досліджень відновлення фосфатно-сульфатних сумішей природним газом з утворенням P_4S_{10} є можливим при температурах $900 \div 1000$ К і з утворенням P_4S_3 – при 1050 К. Це підтверджується відповідними значеннями енергії Гіббса реакцій 1,4. При цьому окислення природного газу повинно відбуватися до карбон (II) оксиду та водню. Відновлення суміші трикальцій фосфату з натрій сульфатом карбон (II) оксидом згідно реакції 6 є можливим в інтервалі температур $500 \div 1500$ К. Це вказує на те, що застосування СО для відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ може зменшити температурний режим відновного процесу. Відновлення суміші кальцій фосфату і натрій сульфату воднем є можливим при температурах вище 900 К, однак наявність водяної пари в системі буде зміщувати рівновагу в зворотному напрямку за рахунок розкладу сульфідів фосфору[3]. Це підтверджується значеннями енергії Гіббса реакції 5. При температурах вище 1000К процес відновлення може проходити з утворенням фосфору та сірки. Це підтверджується значеннями енергії Гіббса реакції 7. Всі інші реакції є термодинамічно забороненими.

Отже, при відновленні суміші кальцій фосфату і натрій сульфату метаном або карбон (II) оксидом в інтервалі температур $800 \div 1100$ К повинен відбуватись процес утворення сульфідів фосфору і, в першу чергу, P_4S_3 і P_4S_{10} .

Для більш повної характеристики досліджуваних реакцій ми провели дослідження впливу температури на зміну константи рівноваги та рівноважних концентрацій реагентів. Логарифми констант рівноваги знаходились тільки для

термодинамічно можливих реакції 1, 4, 6, 7.

Таблиця

Вплив температури на зміну логарифму константи рівноваги реакцій 1, 4, 6, 7

№ реакції	lg K _p , при температурі Т,К				
	600	800	1000	1200	1400
1	0,6243	0,8296	0,9884	1,1141	1,2162
4	0,5084	0,8513	1,1708	1,4568	1,7104
6	1,0438	1,0288	1,0186	1,0111	1,0052
7	0,5273	0,8084	1,0513	1,2576	1,4335

З одержаних результатів випливає, що для реакцій 1, 4, 7 спостерігається збільшення lg K_p при зростанні температури. Це вказує на збільшення імовірності відновлення сульфат-фосфатних систем. При цьому процес можна направити як на утворення сульфідів фосфору, так і на утворення елементних сірки та фосфору.

Ми провели розрахунок рівноважного складу продуктів реагуючої системи фосфат – сульфат – кремнезем – відновник в інтервалі температур 600÷1200К при тиску 1,01310⁵ Па і вихідних співвідношеннях компонентів, що відповідають рівнянням реакцій 1, 4, 6, 7.

Аналіз одержаних даних показує, що в інтервалі температур 600÷1200К основними компонентами газової фази є: P₄S₃, H₂, CO для реакції 1, P₄S₁₀, H₂, CO для реакції 4, P₄S₁₀, CO₂ для реакції 6 та P₂, S₂, CO, H₂ для реакції 7.

Розглянуто технології одночасного відновлення фосфат-сульфатних систем, для чого використовувались природна фосфатна сировина з вмістом 10-20 % P₂O₅ та сульфати лужних металів і алуніт.

Як показали результати досліджень, одночасне відновлення фосфат-сульфатних систем зменшує температурний режим відновного процесу до 800-850°. В залежності від співвідношення реагентів в газофазних продуктах утворюється фосфор та його сполуки з сіркою. Твердофазні продукти вміщують силікати та алюмінати лужних металів, які легко вилугуюються з твердих залишків.

Таким чином нами досліджені процеси одностадійного одержання сульфідів фосфору при сумісному відновленні фосфат-сульфатних систем.

Список використаних джерел

1. Виробництво фосфоровмісних мінеральних добрив підприємствами України та їх використання в сільському господарстві / В.Г. Заречений, Е.О. Карпович, І.П. Воробйова, С.В. Вакал, М.О. Трофіменко, Є.І. Дмитрієв; За ред. В.Г. Зареченого. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2004. –189 с.

2. Крикливый Д.И. Новые технические решения в производстве фосфора при восстановлении фосфатного сырья природным газом. Дисс...док.тех. наук.- Харьков, 1993.-317с.

3. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. – М.: Металлургия, 1972. – 303с.