

# ХІМІЧНІ НАУКИ

УДК 541.11

## СУМІСНА ПЕРЕРобКА ФОСФАТІВ І СУЛЬФАТІВ ГАЗОВІДНОВНИМ МЕТОДОМ З ОДЕРЖАННЯМ СУЛЬФІДІВ ФОСФОРУ

Худоярова О.С.

Вінницький державний педагогічний університет  
імені Михайла Коцюбинського

Досліджено умови одержання сульфідів фосфору відновленням суміші кальцій фосфату і натрій сульфату воднем, метаном, карбон (II) оксидом. Встановлено, що при відновленні метаном або карбон (II) оксидом в інтервалі температур 800–1000 К можливий процес синтезу сульфідів фосфору і, в першу чергу,  $P_4S_3$ ,  $P_4S_{10}$ . При подальшому підвищенні температури сульфідів фосфору можуть розпадатись до фосфору та сірки. Внаслідок переробки алуніт-фосфатних систем газовідновним методом одержують в газовій фазі сульфідів фосфору, в твердій – алюмінати лужних та лужноземельних металів. Запропоновані способи переробки фосфатів і сульфатів газовідновним методом дозволяють спростити технологію одержання сульфідів фосфору, зменшити собівартість виробництва.

**Ключові слова:** кальцій фосфат, натрій сульфат, алуніт, відновлення, водень, метан, карбон (II) оксид, фосфор, сульфідів фосфору.

**Постановка проблеми.** Проблема фосфору є особливо актуальною для України. Невеликі запаси фосфатної сировини в Україні та складності з її поставками зумовлюють її економічну залежність і гострий дефіцит фосфору та його сполук. На Україні відсутня високоякісна фосфатна сировина. Найбільшими ресурсами  $P_2O_5$  володіють США (23,7% світових), Марокко (22,9%) і Китай (13,4%). Великими ресурсами фосфору в фосфоритах володіють Мексика, Казахстан, Перу і Ірак, в апатитових рудах – ПАР. Ресурси  $P_2O_5$  в фосфорних рудах в Україні (млн т): апатити – 130; фосфорити – 400. Імпортна сировина подорожчала, а отже виросла собівартість фосфоровмісних продуктів. Все це спонукає до наукових пошуків шляхів розв'язання проблеми одержання фосфоровмісних продуктів. До таких продуктів відносяться сульфідів фосфору, які використовуються у багатьох галузях народного господарства, зокрема, в оборонній та сірникової промисловості, для одержання ядохімікатів, в органічних синтезах тощо.

Сульфідів фосфору в промисловості одержують взаємодією фосфору та сірки. Домінуючим методом отримання фосфору у світовій практиці є електротермічний [1]. Цей метод характеризується значною енергоємністю, жорсткими вимогами до хімічного та гранулометричного складу фосфатної сировини, кварциту та коксу, утворенням значних кількостей твердофазних і газозфазних відходів, які не знаходять подальшого застосування. Виробництво сульфідів фосфору в Україні відсутнє. Тому розробка технологій одержання сульфідів фосфору з власної фосфатної сировини є актуальною проблемою.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Альтернативною технологією електротермічного методу є газовідновний метод [2]. Використання природного газу як відновника фосфору з кальцій фосфату знижує температуру процесу на 200–300°C (температурний режим відгонки фос-

фору до 1100–1200°C), дає змогу перевести процес у твердофазний режим, який підлягає більш повній автоматизації та механізації. Використання в якості відновника фосфору природного газу є екологічно доцільним. Для одержання фосфору газовідновним методом можуть використовуватися висококремністі фосфорити (з вмістом  $P_2O_5$  менше 23%), родовища яких відкрито за останні роки. В газовідновному методі на відміну від електротермічного знімаються обмеження на вміст у природній сировині оксидів магнію, алюмінію, заліза та інших металів.

Проведений літературний аналіз сучасного стану сировинних ресурсів України та концепції розвитку її фосфорної промисловості [3] дозволяє зробити висновки: розвідані вітчизняні фосфоровмісні руди є забалансові, запаси їх досить значні і можуть повністю забезпечити потреби у фосфоровмісних продуктах; відсутність вітчизняних підприємств по одержанню елементного фосфору, хлоридів та сульфідів фосфору спонукає до пошуку новітніх технологій переробки власної фосфорної сировини і одержання фосфоровмісних продуктів.

**Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми.** Для практичної реалізації газовідновної переробки фосфатної сировини необхідний пошук шляхів зниження температури відновлення фосфору та вирішення питань збільшення економічності технології. Розв'язок цих задач є актуальним у виробництві фосфору та сульфідів фосфору.

**Формулювання цілей статті.** Основним завданням даної роботи є дослідження умов одержання сульфідів фосфору в результаті відновлення фосфатвмісних систем газовими відновниками у присутності натрію сульфату.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Для досягнення поставленої мети треба було вирішити такі основні задачі: провести термодинамічні дослідження процесів відновлення систем

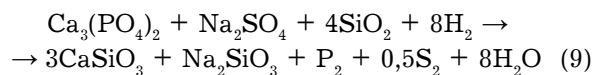
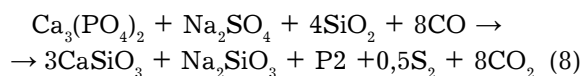
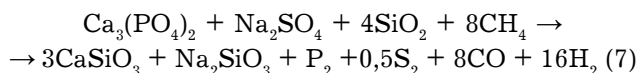
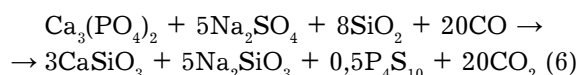
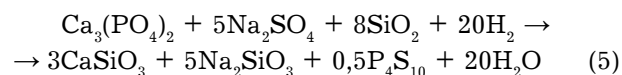
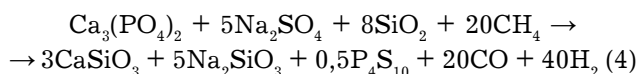
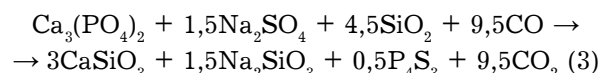
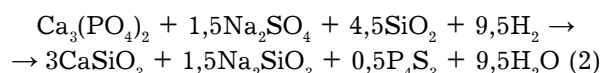
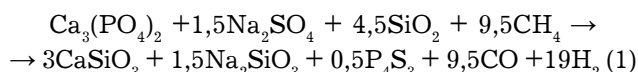
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2, \text{C}, \text{CO}, \text{CH}_4$ ; визначити ефективні умови здійснення процесу; визначити оптимальний режим процесу відновлення фосфат-сульфатних шихт природним газом та карбон (II) оксидом.

Технологічний та техніко-економічний аналіз природних ресурсів фосфору в Україні показав, що розвідані запаси промислових руд можуть забезпечити потреби України у цій сировині [3]. Це дасть можливість вирішити проблему дефіциту виробництва неорганічних похідних сполук фосфору.

Вітчизняна фосфатна сировина характеризується низькою концентрацією  $\text{P}_2\text{O}_5$  (3...10%), високим вмістом карбонатів кальцію і магнію (до 21%), широким спектром кислотнорозчинних оксидів. Ці та інші фактори дають змогу стверджувати, що переробка вітчизняної фосфатної сировини традиційними методами (кислотним розкладом) є технологічно недоцільною і економічно невиправданою, оскільки зумовлює високі витрати реагентів, низьку якість продукції та незадовільні її фізико-хімічні властивості. Це свідчить про надзвичайну актуальність пошуків більш ефективних технологій переробки вітчизняної фосфатної сировини.

У той же час Україна має значні запаси зернистих фосфоритів на Волині, Рівненщині і в Тернопільській області, а також значні запаси жовтових фосфоритів у Донецькій, Луганській, Сумській та інших областях. Крім того, на Прикарпатті відкриті значні поклади (біля 10 млрд. т) калійно-магнієвих сульфатовмісних та алунітових руд, які можна використати як сірковмісний компонент в процесі комплексної переробки фосфатних руд.

З метою визначення можливості одержання сульфідів фосфору, ми провели термодинамічний аналіз реакцій відновлення фосфатно-сульфатної сировини метаном, воднем і карбон (II) оксидом в інтервалі температур 600–1600 К. Розраховувались значення ентальпії, ентропії та енергії Гіббса для сумарних рівнянь реакцій (1–9).



Вихідні дані та методика розрахунків були взяті з джерел [4; 5]. Результати залежності зміни енергії Гіббса від температури приведені на рис. 1.

Як показали результати термодинамічних досліджень відновлення фосфатно-сульфатних сумішей природним газом з утворенням  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  є можливим при температурах 900÷1000 К і з утворенням  $\text{P}_4\text{S}_3$  – 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÷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 [6; 7].

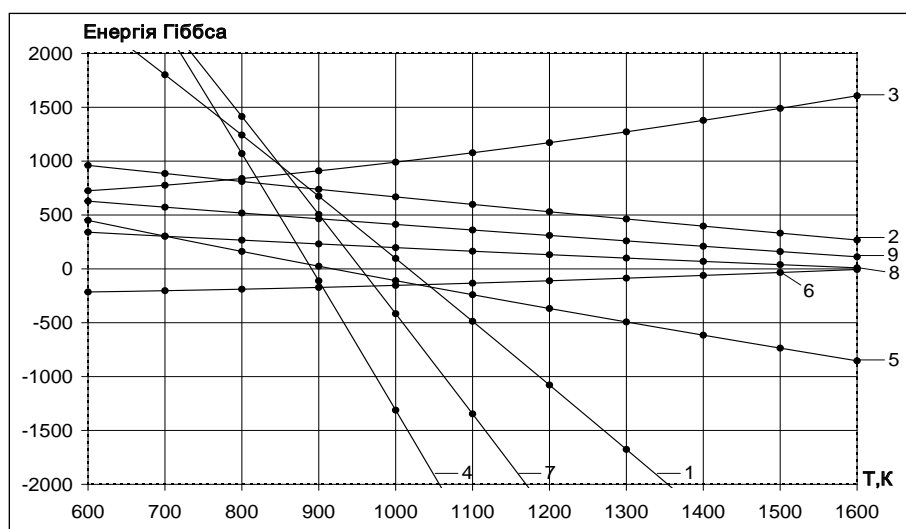


Рис. 1. Залежність енергії Гіббса від температури відновлювального процесу (нумерація відрізків на графіку відповідає нумерації реакцій в тексті)

Це підтверджується значеннями енергії Гіббса реакції 5. При температурах вище 1000 К процес відновлення може проходити з утворенням фосфору та сірки. Це підтверджується значеннями енергії Гіббса реакції 7. Всі інші реакції є термодинамічно забороненими.

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 (табл. 1).

Таблиця 1

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

№ реакції	lg K <sub>p</sub> , 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<sub>p</sub> 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.

Також було проведено розрахунок рівноважного складу продуктів реагуючої системи фосфат – сульфат – кремнезем – відновник в інтервалі температур 600÷1200 К при тиску 1,013–10<sup>5</sup> 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: P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, CO для реакції 1, P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, H<sub>2</sub>, CO для реакції 4, P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, CO<sub>2</sub> для реакції 6 та P<sub>2</sub>, S<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> для реакції 7.

На основі проведених досліджень системи сульфідів фосфору – CH<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O встановлено, що сульфід фосфору в атмосфері метану є стійкими до 1023 К. При подальшому підвищенні температури можлива конверсія сульфідів фосфору з утворенням фосфору, водню і сірковуглецю. Ступінь перетворення сульфідів фосфору з підвищенням температури зростає і при 1073 К становить 4%, а при 1273 К – 90%. В присутності парів води сульфід фосфору є стійкими до 673 К. З підвищенням температури ступінь перетворення сульфідів зростає і при 1073 К 20%, а при 1273 К 50% їх розкладається парами води з утворенням фосфору, водню сульфідів і фос-

фор (III) оксиду. Також було встановлено, що сульфід фосфору є стійкими в середовищі карбон (II) оксиду і карбон (IV) оксиду [8].

Було проведено експеримент, який полягав у нагріванні сіркофосфоромісної сировини і продуванні інертного газу в зоні реакції, в якості сировини використовували фосфат-сульфатну шихту із мольним співвідношенням P:S=1:0,5÷2,5, відновлення якої проводили природним газом в присутності флюсів при температурі від 650° і до 900° з подальшою конденсацією [9].

При відновленні системи алуїт-фосфат- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> газовими відновниками в газовій фазі також утворюються сульфід фосфору [10]. Процес здійснюється в межах 700–800°. Кінцевим продуктом процесу є утворення в твердій фазі алюмінатів лужних та лужноземельних металів KAlO<sub>2</sub> і Ca(AlO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> та надлишку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Такі продукти можуть бути перероблені з одержанням Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в твердій фазі та в розчинах алюмінатів лужних і лужноземельних металів. Одержаний глинозем може бути повернутий в процес, а вилужений розчин доцільно піддати карбонізації. В процесі взаємодії алюмінатів з вуглекислим газом в осад випадає Al(OH)<sub>3</sub>. В розчині одержуються K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> і Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Останні можуть бути розділені при нагріванні до 100°. При цьому гідрокарбонат кальцію буде переведений в CaCO<sub>3</sub>, а Al(OH)<sub>3</sub> в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Таким чином кінцевим продуктом переробки алуїт-фосфатних систем є CaCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і сульфід фосфору. Одержані осади CaCO<sub>3</sub> і глинозему можуть бути використані в технології в'язучих речовин – глиноземних цементів.

**Висновки з даного дослідження і перспективи.** Таким чином, нами досліджені процеси одностадійного одержання сульфідів фосфору при сумісному відновленні фосфат-сульфатних систем.

Як показали результати досліджень, одночасне відновлення фосфат-сульфатних систем зменшує температурний режим відновного процесу до 700–800°. При температурах 950–1050 К ймовірно утворення сульфідів фосфору, в основному P<sub>4</sub>S<sub>3</sub> та P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, які при подальшому підвищенні температури можуть розпадатись до елементарного фосфору та сірки.

Запропоновані методи одержання сульфідів фосфору дають можливість комплексно розв'язати питання використання всіх складових компонентів сировинних матеріалів.

Таким чином, відновлення фосфатної сировини України в присутності сульфатів має значну перспективу для багатьох галузей народного господарства, оскільки розв'язує важливу проблему одержання саме сульфідів фосфору, які доводиться в даний час імпортувати із-за кордону.

## Список літератури:

1. Ершов В.А., Пименов С.Д. Электротермия фосфора. – Л.: Химия, 1996. – 248 с.
2. Крикливый Д.И. Новые технические решения в производстве фосфора при восстановлении фосфатного сырья природным газом. Дисс. ... док. тех. наук. – Харьков, 1993. – 317 с.
3. Виробництво фосфоромісних 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.
4. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – Изд. 2-е. – М.: Химия, 1975. – 532 с.
5. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. – Л.: Химия, 1977. – 292 с.

6. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. – М.: Металлургия, 1972. – 303 с.
7. Корбридж Д. Фосфор: Основы химии, технологии. – М.: Мир, 1982.
8. Худоярова О.С. Дослідження системи сульфід фосфору –  $\text{CH}_4$  –  $\text{H}_2\text{O}$  / О.С. Худоярова, Д.І. Крикливий, Ю.О. Поліщук // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – № 6. – С. 142–144.
9. Худоярова О.С. Комплексна переробка алуніт-фосфатних систем/ О.С. Худоярова, Д.І. Крикливий, Ю.О. Поліщук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – № 1, Том 13. – С. 210–213.
10. Пат. 33488 України, МПК С01В 25/14. Спосіб одержання сульфідів фосфору / Худоярова О.С., Крикливий Д.І. – № у 2008 01918; Заявл. 14.02.2008; Опубл. 25.06.2008 Бюл. № 12. – 4 с.

**Худоярова О.С.**

Винницький державний педагогічний  
університет імені Михайла Коцюбинського

## СОВМЕСТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФАТОВ И СУЛЬФАТОВ ГАЗОВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ МЕТОДОМ С ПОЛУЧЕНИЕМ СУЛЬФИДОВ ФОСФОРА

### Аннотация

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,  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ . При дальнейшем повышении температуры сульфиды фосфора могут распадаться до фосфора и серы. Вследствии переработки алуנית-фосфатных систем газовосстановительным методом получают в газовой фазе сульфиды фосфора, в твердой фазе – алюминаты щелочных и щелочноземельных металлов. Предложенные способы переработки фосфатов и сульфатов газовосстановительным методом позволяют упростить технологию получения сульфидов фосфора, уменьшить себестоимость производства.

**Ключевые слова:** кальций фосфат, натрий сульфат, алуנית, восстановление, водород, метан, карбон (II) оксид, фосфор, сульфиды фосфора.

**Khudoyarova O.S.**

Vinnitsia State Pedagogical University  
named after M. Kotsiubynsky

## THE CONSISTANT RECYCLING OF PHOSPHATES AND SULFATES BY GAS-REDUCING METHOD WITH OBTAINING THE SULFIDES OF PHOSPHORUS

### Summary

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,  $\text{P}_4\text{S}_3$ ,  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  is possible. The phosphorus sulfides can disintegrate into phosphorus and sulfur with subsequent temperature rising. Because of the processing of alunite phosphate system by gas-recovering method, the sulfides of phosphorus could be obtained. Aluminates of alkaline metals and alkaline soil metals – in solid phase. The proposal methods of recycling of phosphates and sulfates by gas-reducing method allows to simplify the technology of obtaining sulfides of phosphorus and to reduce the production cost price.

**Keywords:** calcium phosphate, sodium of sulfates, alunite, reducing, hydrogen, methane, carbon (II) oxide, phosphorus, sulfides of phosphorus.