

## СПОСІБ УТИЛІЗАЦІЇ ФОСФОРОВІСНИХ ГАЗІВ З ОДЕРЖАННЯМ СУЛЬФІДІВ ФОСФОРУ

Худоярова О.С., Соколовська М.О., Сакалова Г.В.

Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського

Проведені дослідження по окисленню фосфору і фосфіну сульфатами лужних металів. Відновлення лужних металів елементарним фосфором і фосфіном, а також утворення сульфідів фосфору відбувається в інтервалі температур 450-600°. Встановлено, що взаємодія фосфору з сульфатами починається при утворенні парів фосфору. Вказана температура 450-600° забезпечує практично повне окислення фосфору і його летких сполук і зв'язування окислених продуктів в твердофазні сполуки. У цій роботі представлені дослідження способу одержання сульфідів фосфору, що дозволить спростити технологію отримання і зменшити собівартість виробництва.

**Ключові слова:** елементарний фосфор, фосфін, леткі сполуки, сульфати, лужний метал, сульфід фосфору, відновлення, окислення.

**Постановка проблеми.** Практика роботи електротермічних печей показала, що переробка фосфоритової сировини на елементарний фосфор характеризується значною кількістю побічних продуктів і відходів.

Відходи виробництва фосфору, фосфорної кислоти і фосфорних добрив є самими багатотоннажними відходами хімічного промислового комплексу. Все це служить джерелом техногенного забруднення навколишнього середовища. Нами розглянуто питання використання фосфору і летких фосфоровмісних продуктів, які містяться в відходах фосфорних виробництв, для відновлення сульфатів лужних металів з метою отримання сульфідів фосфору, виробництво яких в Україні відсутнє.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Відомо, що електротермічне виробництво елементарного фосфору характеризується утворенням значної кількості газоподібних шкідливих речовин в атмосфері і неорганізованих газовиділень, які складають 20 – 25% від їх загальної кількості.

Переробка фосфоритової сировини на жовтий фосфор супроводжується утворенням на 1 т фосфору 25-27 кг його сполук, 10-12 т шлаку, до 170 кг фосфорного шламу та ін. [1].

Пил, що збирається в електрофільтрах при очищенні пічних газів, може бути використаний як мінеральне добриво, тому що він містить до 22%  $P_2O_5$ , і  $K_2O$  (іноді до 15%), які засвоюються. Газ, що залишає конденсатори, містить до 85% (об.) оксиду вуглецю, 0,05% фосфору, 0,2-0,4%  $PH_3$ , 0,5-1%  $H_2S$  і інші домішки. Його звичайно використовують як паливо, але доцільніше після очищення від домішок ( $PH_3$ ,  $H_2S$ ,  $P$  і ін.) використовувати у хімічних синтезах.

На діючих заводах виробництва жовтого фосфору електротермічним способом до двох відсотків фосфору втрачається в процесі його конденсації [2]. В результаті конверсії елементарного фосфору водою утворюються фосфін, дифосфін і нижчі оксиди фосфору.

Оксиди фосфору разом з відгонами накопичуються в конденсаторах фосфору у вигляді шламів. Фосфін і дифосфін разом з парами несконденсованого фосфору переходять в газову фазу, звідки направляються на факел.

Використовувати такі гази в енергетиці неможливо внаслідок їх високої вибухонебезпечності. Таку вибухонебезпечність надають пічним газам в першу чергу домішки фосфіну і дифосфіну, парціальний тиск яких в газових продуктах становить близько 0,02 атмосфери.

**Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми.** Утилізуючи фосфор і його леткі спо-

луки з газових відходів електротермії, можна зменшити їх вибухонебезпечність і використовувати в якості вторинних відновлювачів або як енергетичний газ.

Величезні запаси сульфатної сировини, висока відновлювальна активність фосфоровмісних газових відновників, суттєві переваги газовідновних процесів над рідкофазними можуть лягти в основу розробки нової технології отримання сульфідів фосфору.

Як було показано раніше [3], відновна активність фосфору при 1100 К перевершує активності метану, вуглецю, водню і оксиду вуглецю. Враховуючи це, відновні властивості фосфору, що міститься в газових відходах, можна використовувати для отримання фосфорних солей, мінеральних добрив і сульфідів фосфору.

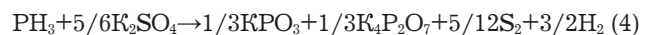
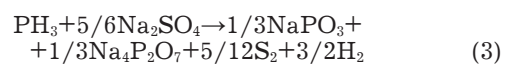
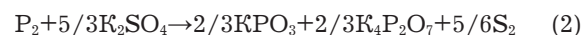
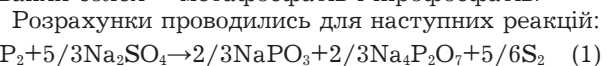
**Мета статті.** Головною метою цієї роботи є створення способу, в якому за рахунок безпосередньої взаємодії парів фосфору і легких фосфоровмісних сполук з будь-яким ступенем окислення фосфору (фосфін, дифосфін або ін.) з сульфатами лужних або лужноземельних металів при температурах вище 450° досягається спрощення технології одержання сульфідів фосфору і знижується їх собівартість.

**Виклад основного матеріалу.** Ми досліджували відновну активність фосфору і фосфіну, використовуючи як окиснювачі сульфати лужних металів – натрію і калію.

Для оцінки можливого використання сульфатів лужних металів для утилізації фосфору і його летких сполук, нами проведено термодинамічний аналіз процесів.

Вихідні дані та методика розрахунків були взяті з джерел [4, 5].

Розрахунки проводилися з урахуванням утворення в газовій фазі елементарної сірки, поглинаючи фосфор і його леткі сполуки для отримання конденсованих солей – метафосфатів і пірофосфатів.



Константи рівноваги реакцій 1 і 2 можна представити таким виразом:

$$Kp = \frac{P_{S_2}^{5/6}}{P_P}$$

При тиску фосфору, що дорівнює 1 атмосфері, і використанні в процесі фосфору в кількості  $x$ , одержимо таке рівняння:

$$x^{0,833} + 1,164 K_p \cdot x = 1,164 K_p.$$

Константи рівноваги реакцій 3 і 4 можна представити таким виразом:

$$K_p = \frac{P_{S_2}^{5/12} \cdot P_{H_2}^{3/2}}{P_{PH_3}}$$

При тиску фосфору, що дорівнює 1 атмосфері, і використанні в процесі фосфору в кількості  $y$ , одержимо таке рівняння:

$$y^{1,417} + 0,784 K_p \cdot y = 0,784 K_p.$$

При великих значеннях  $K_p$  відносні величини доданків  $x^{0,833}$  і  $y^{1,417}$  будуть дуже малими, а значення  $x$  і  $y$  в процесах, що розглядаються будуть наближатись до одиниці.

З урахуванням прийнятих припущень, проведення розрахунки показують (табл. 1), що відновлення сульфатів елементарним фосфором і фосфіном повинно відбуватись досить ефективно. Ступінь непоглинутого фосфору повинен знаходитись в межах  $10^{-27}$ – $10^{-30}\%$ , фосфіну  $10^{-14}$ – $10^{-16}\%$ .

Встановлено, що взаємодія фосфору з натрій сульфатом починається при утворенні парів фосфору. В їх присутності процес проходить самочинно. Відновлення натрій сульфату елементарним фосфором і його зв'язування в сульфіді інтенсивно проходить в інтервалі температур  $450$ – $600^\circ$ .

Вказана температура  $450$ – $600^\circ$  забезпечує практично повне окислення фосфору та його летких сполук та зв'язування окислених продуктів в твердофазні сполуки.

Розглянутий процес випробуваний нами в лабораторних умовах. Досліди велися в кварцових реакторах-ампулах діаметром  $20$  мм з відповідними трубками діаметром  $5$  мм. У реактор завантажувалася шихта сульфату натрію або калію і червоного фосфору в кількісному співвідношенні, що забезпе-

чує утворення в твердій фазі триполіфосфату лужного металу. Для відводу газових продуктів через реакційну зону пропускали інертний газ-аргон. До початку реакції реакційна зона нагрівалася за допомогою газового пальника.

За рахунок виділення тепла в процесі шихта піддавалася інтенсивному розігріву. Внаслідок утворення великих обсягів газових продуктів і впливу на них температури, вміст реактора вибухає.

Для запобігання вибухів була змінена методика проведення дослідів. У реактор завантажувалися чисті сульфати металів. Червоний фосфор завантажувалася у випарник. При досягненні заданої температури фосфор з випарника струмом аргону переганявся через реакційну зону. Встановлено, що відновлення сульфатів натрію і калію інтенсивно протікає в інтервалі температур  $450$ – $600^\circ$ . Відновлення сульфатів йде з утворенням елементарної сірки та діоксиду сірки. У твердій фазі рентгенофазовим аналізом виявлені мета-, піро-, орто- і поліфосфати металів. Сірчистий газ в процесі утворюється, ймовірно, внаслідок нерівномірного протікання процесу в об'ємі шихти зважаючи на високу реакційну здатність фосфору і нерівномірну подачу його в реакційну зону. Діоксид сірки повинен легко окисляти фосфор до його вищого ступеня окислення.

На основі термодинамічних і експериментальних досліджень запропоновано метод одержання сульфідів фосфору, що дає можливість спростити технологію одержання сульфідів фосфору, зменшити їх собівартість за рахунок використання замість сірки і содових продуктів натрію сульфату та в одному технологічному прийомі одержувати додатково фосфоровмісні солі, які можуть бути використані для одержання миючих засобів, мінеральних добрив, чи як напівпродукт для одержання термофосфатів.

Результати проведених досліджень носять якісний характер. Вивчення цих процесів має безсумнівний практичний інтерес.

Нами розроблена і запропонована принципова технологічна схема очищення фосфоровмісних газів від парів елементарного фосфору і його летких сполук, яка представлена на рис. 1.

З бункера 1 сульфат лужного металу подають в реактор шнекового, карусельного чи іншого виду 2, куди надходять прямотоком фосфоровмісні гази. У реакторі відбувається поглинання фосфору і його летких сполук. У електрофільтрі 3 газові продукти очищаються від пилу і конденсують сульфід фосфору. В циклоні 7 осаджують пари конденсованих сульфідів фосфору. У конденсаторі 8 поглинають кислі гази та газові продукти далі надходять на реалізацію для спалювання або використовують як вторинний відновник. У реакторі 2 отримані фосфоровмісні продукти охолоджують водою і виводять солі в якості готового продукту, які можна

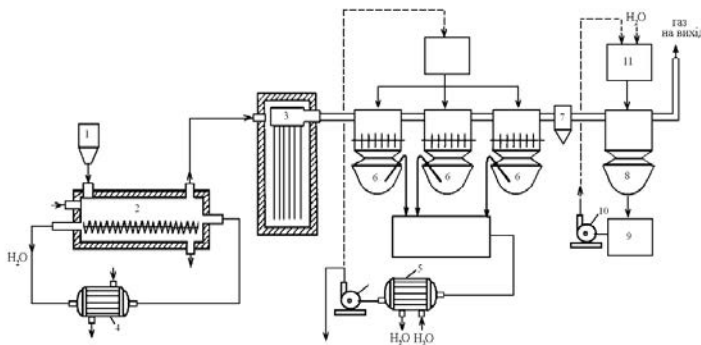


Рис 1. Принципова схема утилізації фосфоровмісних газів

1 - бункер сульфатної сировини, 2 - реактор, 3 - електрофільтр, 4, 5 - холодильники, 6 - конденсатор сульфідів фосфору, 7 - циклон, 8 - поглинач кислих газів, 9 - ємність кислих продуктів, 10 - насос, 11 - ємність води.

Джерело: розроблено авторами

Таблиця 1

Значення теплових ефектів, логарифмів констант рівноваги і ступенів використання фосфору і фосфіну при їх окисленні сульфатами

Номера р-цій	$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	Значення $\lg K_p$ при T, K			Ступінь непоглинутого $P_2$ і $PH_3$ (%) при T, K		
		600	800	1000	600	800	1000
1	-256.6	26.626	21.232	18.055	$10^{-24}$	$10^{-19}$	$10^{-16}$
2	-210.4	24.726	19.870	16.920	$10^{-22}$	$10^{-17}$	$10^{-14}$
3	-604.0	50.700	37.590	29.733	$10^{-48}$	$10^{-35}$	$10^{-27}$
4	-646.2	54.497	40.437	32.000	$10^{-52}$	$10^{-38}$	$10^{-30}$

Джерело: розроблено авторами

використовувати як кінцеві продукти або як сировину для отримання триполіфосфату натрію або для виробництва термофосфатів.

Розроблена технологічна схема очищення фосфоровмісних газів повністю відповідає схемі виробництва сульфідів фосфору і фосфоровмісних солей безпосередньо конденсацією фосфору з пічних газів. У запропонованій технології передбачається фосфоровмісні гази після очищення їх в електрофільтри подавати не на конденсацію фосфору, а безпосередньо в реактор 2. У реакторі 2 відновлена сірка взаємодіючи з надлишком фосфору буде утворювати сульфід фосфору, які будуть конденсуватися в конденсаторах 6. Таким чином, спрощується технологія виробництва сульфідів фосфору і фосфатних солей. У запропонованій технології отримання фосфорних солей відсутня схема виробництва фосфорної кислоти, відсутня і схема виробництва сульфідів фосфору взаємодією елементного фосфору і сірки.

**Висновки і пропозиції.** Проведені теоретичні та експериментальні дослідження по окисленню фос-

фору і фосфіну сульфатами лужних металів дають підставу зробити ряд узагальнень з теорії процесу утворення сульфідів фосфору.

Відновлення лужних металів елементним фосфором та його зв'язування в сульфід проходить в інтервалі температур 450-600°. Встановлено, що взаємодія фосфору з сульфатами починається при утворенні парів фосфору. При їх наявності процес іде самочинно. Зазначена температура 450-600° забезпечує практично повне окислювання фосфору і його летких сполук і зв'язування окислених продуктів в твердофазні сполуки.

На підставі проведених досліджень запропоновано спосіб отримання сульфідів фосфору, який дозволяє спростити технологію їх отримання, зменшити собівартість виробництва за рахунок застосування замість сірки та содових продуктів лужних металів і в одному технологічному прийомі отримувати додатково фосфоровмісні солі, які можуть бути використані для отримання миючих засобів, мінеральних добрив, або як напівпродукт для отримання термофосфатів.

### Список літератури:

1. Казов М. Н., Казова Р. А., Альжанов Т. М. Термохімічна підготовка сировини для електротермічного виробництва фосфору – Алма-Ата: Наука, 1989. – 216 с.
2. Єршов В. А., Піменов С. Д. Електротермія фосфору. – Л.: Хімія, 1996. – 248 с.
3. Крикливий Д. І. Нові технічні рішення у виробництві фосфору при відновленні фосфатної сировини природним газом: дис. ... Доктора тех. наук: 05.17.01 / Крикливий Дмитро Ізотович. – Х., 1993. – 317 с.
4. Кіреев В. А. Методи практичних розрахунків в термодинаміці хімічних реакцій. – Вид. 2-ге. – М.: Хімія, 1975. – 532 с.
5. Рябін В. А., Остроумов М. А., Світ Т. Ф. Термодинамічні властивості речовин. – Л.: Хімія, 1977. – 292 с.

**Худоярова О.С., Соколовская М.А., Сакалова Г.В.**

Винницкий государственный педагогический университет имени Михаила Коцюбинского

## СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ СУЛЬФИДОВ ФОСФОРА

### Аннотация

Проведены исследования по окислению фосфора и фосфина сульфатами щелочных металлов. Восстановление щелочных металлов элементарным фосфором и фосфином, а также образование сульфидов фосфора происходит в интервале температур 450-600°. Установлено, что взаимодействие фосфора с сульфатами начинается при образовании паров фосфора. Указанная температура 450-600° обеспечивает практически полное окисление фосфора и его летучих соединений и связывание окисленных продуктов в твердофазные соединения. В данной работе представлены исследования способа получения сульфидов фосфора, что позволит упростить технологию получения и уменьшить себестоимость их производства.

**Ключевые слова:** элементарный фосфор, фосфин, летучие соединения, сульфаты, щелочной металл, сульфиды фосфора, восстановление, окисление.

**Khudoyarova O.S., Sokolovskaya M.A., Sakalova G.V.**

Vinnitsia State Pedagogical University named after M. Kotsiubynskiy

## METHODS OF UTILIZATION OF PHOSPHORUS EMISSIONS WITH PHOSPHORUS SULFIDES OBTAINING

### Summary

The oxidation of phosphine phosphorus and alkali metal sulfates have been investigated. Restoration of alkali metals and elemental phosphorus sulfides in its binding takes place in the temperature range 450-600°. It was established that the interaction of phosphorus sulfates begins at pairing phosphorus. The indicated temperature 450-600° provides almost complete oxidation of phosphorus and its volatile compounds and binding of oxidized products in solid phase connection. This paper presents the research method to simplify technology for phosphorus sulfides and reduce costs.

**Keywords:** elemental phosphorus, phosphine, volatile compounds, alkaline metals. phosphorus sulfides, restoration, oxidation.