

УДК 661.639.6:541.11

## ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДОВ ФОСФОРА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ФОСФАТОВ И СУЛЬФАТОВ

Худоярова О.С., Крикливый Р.Д., Василич Т.Н.  
Винницкий государственный педагогический университет  
имени Михаила Коцюбинского

Проведены исследования восстановления фосфатов металлов газовыми восстановителями в присутствии летучих соединений серы и сульфатов щелочных металлов летучими соединениями фосфора. Установлено, что восстановление фосфатов железа, алюминия, магния природным газом в присутствии летучих соединений серы ( $S$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ) может проходить до конца в отсутствие окислосвязывающих добавок в интервале температур 850–1000°C. Восстановление фосфата кальция происходит с образованием элементарного фосфора, сульфидов фосфора, оксида кальция и других компонентов. Восстановление сульфатов щелочных металлов элементарным фосфором и его летучими соединениями эффективно происходит в интервале температур 450–600°C с большим экзоэффектом и образованием в газовой фазе сульфидов фосфора и в твердой фазе – фосфатных солей. Предложенный способ получения сульфидов фосфора позволяет упростить технологию их получения, уменьшить себестоимость производства и в одном технологическом приеме получать дополнительно фосфорсодержащие соли.

**Ключевые слова:** восстановление, кальций фосфат, элементарный фосфор, сульфиды фосфора, кальций оксид, летучие соединения, щелочной металл.

**Постановка проблемы.** Сульфиды фосфора являются важными продуктами химии и химической технологии, используются во многих отраслях народного хозяйства [1–4]. Сульфиды фосфора применяются в производстве товаров бытового назначения, ядохимикатов. Благодаря высоким температурам плавления их используют как вещества для нагревательных бань. Повышение спроса на товары бытовой химии привело к росту объемов производства сульфидов фосфора, обеспечение которыми предприятий, как важным сырьем, становится особенно актуальным.

**Анализ последних исследований и публикаций.** В Украине производство сульфидов фосфора отсутствует. Поэтому актуальной является проблема разработки технологий получения сульфидов фосфора [5].

Сульфиды фосфора в промышленности получают в атмосфере диоксида углерода при сплавлении фосфора с серой. Состав продуктов может изменяться в зависимости от условий выдерживания компонентов [1, 2].

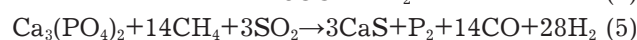
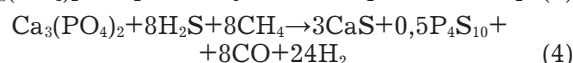
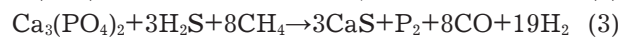
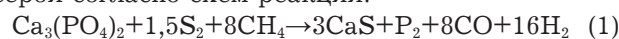
**Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы.** Известные способы получения сульфидов фосфора характеризуются рядом недостатков: высокая себестоимость получаемых сульфидов из-за использования дорогих исходных реагентов – элементарного фосфора и серы, сложность технологий их получения и очистки, перевода в газообразное состояние, нагрев до высоких температур, перегонка реагентов инертными газами.

**Формулирование целей статьи.** Основной целью этой работы есть разработка способа получения сульфидов фосфора, который позволяет упростить технологию их получения, уменьшить себестоимость производства и в одном технологическом приеме получать дополнительно фосфорсодержащие соли.

**Изложение основного материала.** На кафедре химии и методики обучения химии Винницкого государственного педагогического университета ведутся работы по разработке безфлюсной технологии переработки фосфорных руд. Для этих

целей могут быть использованы летучие соединения серы [7].

В процессе восстановления фосфатов природным газом в присутствии летучих соединений серы – элементарной серы, сероводорода и сернистого газа – в газовой фазе возможно образование элементарного фосфора и его соединений с серой согласно схем реакций:



Используя исходные термодинамические параметры [9] нами найдена зависимость изменений  $\lg K_p$  от температуры рассматриваемых реакций, которая представлена на рис. 1.

Полученные результаты показали, что процесс с участием диоксида серы является более вероятным. Образование фосфора возможно уже при 950 К, восстановление в присутствии элементарной серы при 1100 К, а сероводорода при 1150 К.

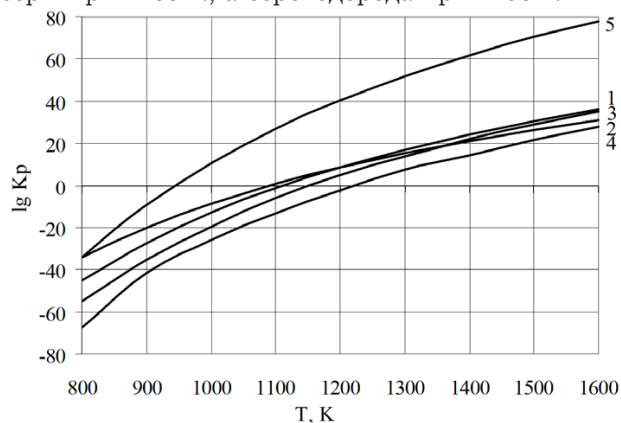


Рис. 1. Изменение  $\lg K_p$  от температуры реакций восстановления  $Ca_3(PO_4)_2$  в присутствии серосодержащих летучих соединений (номерация кривых соответствует номерации реакций в тексте)

Таблица 1

Изменение соотношения  $P_2 : P_4S_{10}^{0,5}$  от величины парциального давления серы

Добавка	Т, К	Соотношение $P_2 : P_4S_{10}^{0,5}$ при парциальном давлении серы, атм.			
		0,001	0,01	0,1	0,9
Элементарная сера	800	$0,191 \cdot 10^{-3,5}$	$0,191 \cdot 10^{-6}$	$0,191 \cdot 10^{-8,5}$	$0,248 \cdot 10^{-11}$
	1000	$2,89 \cdot 10^{3,5}$	28,9	$2,89 \cdot 10^{-1,5}$	$3,758 \cdot 10^{-4}$
	1200	$0,714 \cdot 10^{9,5}$	$0,714 \cdot 10^7$	$0,714 \cdot 10^{4,5}$	$0,929 \cdot 10^2$
	1400	$4,582 \cdot 10^{12,5}$	$4,582 \cdot 10^{10}$	$4,582 \cdot 10^{7,5}$	$5,958 \cdot 10^5$
	1600	$0,305 \cdot 10^{16,5}$	$0,305 \cdot 10^{14}$	$0,305 \cdot 10^{11,5}$	$0,397 \cdot 10^9$
Сероводород	800	$2,033 \cdot 10^{-4,5}$	$2,033 \cdot 10^{-7}$	$2,033 \cdot 10^{-9,5}$	$2,644 \cdot 10^{-12}$
	1000	$3,021 \cdot 10^{3,5}$	30,21	$3,021 \cdot 10^{-1,5}$	$3,928 \cdot 10^{-4}$
	1200	$0,736 \cdot 10^{9,5}$	$0,736 \cdot 10^7$	$0,736 \cdot 10^{4,5}$	$0,957 \cdot 10^2$
	1400	$4,666 \cdot 10^{11,5}$	$4,666 \cdot 10^9$	$4,666 \cdot 10^{6,5}$	$6,067 \cdot 10^4$
	1600	$3,055 \cdot 10^{15,5}$	$3,055 \cdot 10^{13}$	$3,055 \cdot 10^{10,5}$	$3,973 \cdot 10^6$

В процессе восстановления трикальцийфосфата метаном в присутствии летучих соединений серы возможно связывание элементарного фосфора серой. На это указывают положительные значения  $\lg K_p$  реакций (2) и (4) при температурах выше 1100 и 1200 К соответственно.

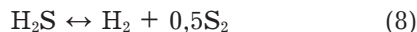
Состав газовой фазы, степень возгонки фосфора, концентрация его в газовой фазе являются основными показателями практического использования летучих соединений серы в фосфорном производстве. Эти показатели нами определены при восстановлении трикальцийфосфата метаном в присутствии элементарной серы и сероводорода.

Используя значения констант равновесия реакций 1–4 и разделив  $K_{p1}$  на  $K_{p2}$  и  $K_{p3}$  на  $K_{p4}$  получим:

$$\frac{K_{p1}}{K_{p2} \cdot P_{S_2}^{2,5}} = \frac{P_{P_2}}{P_{P_4S_{10}}^{0,5}} \quad (6)$$

$$\frac{K_{p3}}{K_{p4} \cdot P_{H_2S}^5} = \frac{P_{P_2}}{P_{P_4S_{10}}^{0,5}} \quad (7)$$

Соотношения связаны с диссоциацией сероводорода на элементы согласно схемы:



Значения  $\lg K_p$  этой реакции при 800, 1000, 1200, 1400 и 1600 К, рассчитанные по уравнению второго приближения, равны соответственно: -3,295, -2,105, -1,293, -0,700, -0,245.

Используя константу равновесия реакции (8):

$$K_{p8} = \frac{P_{H_2} \cdot P_{S_2}^{0,5}}{P_{H_2S}} \quad (9)$$

получим:

$$\frac{K_{p3} \cdot K_{p8}}{K_{p4} \cdot P_{S_2}^{2,5}} = \frac{P_{P_2}}{P_{P_4S_{10}}^{0,5}} \quad (10)$$

При давлении в реакционной среде 1 атмосфера нами рассчитаны значения соотношений  $P_2 : P_4S_{10}^{0,5}$  (табл. 1).

Из полученных данных видно, что на соотношение  $P_2 : P_4S_{10}^{0,5}$  влияют температура и парциальное давление серы. При уменьшении температуры от 1600 до 800 К выход  $P_4S_{10}$  должен увеличиваться в присутствии серы в  $10^{15}$  раз и в присутствии сероводорода в  $10^{20}$  раз. Оксид кальция, как было установлено рентгенофазовыми исследованиями, при восстановлении  $Ca_3(PO_4)_2$  в присутствии сероводорода связывается в сульфид.

При связывании освобождающегося оксида кальция элементарной серой и сероводородом, восстановление трикальцийфосфата метаном возможно при температурах выше 1100 К. В этом

режиме выход элементарного фосфора, даже при  $P(S_2) = 0,3$  атм, должен превосходить выход серофосфора. В условиях практической реализации рассматриваемых процессов нельзя допускать перерасхода летучих серосодержащих соединений. Расход их должен быть близким к стехиометрии. Увеличение же расхода серосодержащих летучих соединений можно использовать для получения сульфидов фосфора.

Опыты по восстановлению фосфатов металлов смесями природного газа и сероводорода проводились на установке, предусматривающей ведение процесса в фильтрующем слое. В кварцевый реактор диаметром 20–22 мм с фарфоровой диафрагмой загружалась навеска фосфата в количестве 5–10 г. Проводилась упаковка слоя асбестом и реактор помещался в горизонтально установленную электропечь. При достижении заданной температуры через слой фосфата пропусклась смесь природного газа и сероводорода, расход которых измерялся с помощью реометров. В восстановленных образцах определялось содержание сульфидов металлов (иодометрическим методом) и невосстановленного  $P_2O_5$ . Для опытов использовали сероводород, полученный в аппарате Киппа действием серной кислоты на сульфид железа. В качестве восстанавливаемых объектов использовали фосфаты металлов, фосфид железа квалификации х.ч. и ч.д.а., а также образец фосфорита, содержащий 15,3%  $P_2O_5$ , 7,2%  $Fe_2O_3$ , 43,7%  $CaO$ , 29,3%  $SiO_2$ , 1,5%  $Al_2O_3$ .

Таблица 2

## Восстановление фосфатов металлов в присутствии сероводорода

Фосфорсодержащее вещество	Условия опытов					Степень возгонки фосфора, %
	t, °C	τ, мин	Навеска, г	$P_{CH_4}$ , мл/мин	$P_{H_2S}$ , мл/мин	
FePO <sub>4</sub>	650	60	5	40	40	39,8
FePO <sub>4</sub>	850	90	3	33	33	97,3
FeP <sub>2</sub>	1100	60	4	6	47	88,4
AlPO <sub>4</sub>	1000	30	2	31	31	67,7
AlPO <sub>4</sub>	1000	60	2	31	31	98,2
Образец фосфорита с содержанием $P_2O_5$ 15,3%	1100	50	5	40	40	37,4
	1100	30	5	33	33	19,8
	1100	90	5	33	33	51,5

Приведенные результаты исследований в табл. 2 показывают, что восстановление фосфатов метаном в присутствии сероводорода в сравнении с восстановлением в присутствии твердых оксидосвязывающих добавок значительно облегчается. Восстановление фосфорита при 1100°C в присутствии сероводорода соизмеримо с восстановлением трикальцийфосфата в присутствии SiO<sub>2</sub> при 1250°C. Наличие сероводорода в реакционной среде позволяет осуществить восстановление фосфата алюминия при 1000°C. Ускоряющая роль сероводорода при восстановлении фосфата алюминия и образца фосфорита дает основание предположить, что наличие в газовой фазе летучих соединений серы способствует связыванию оксидов щелочного характера в сульфиды и изоляции фосфора от восстанавливаемого объекта.

В процессе восстановления природных фосфатов в присутствии SiO<sub>2</sub> углеродом и природным газом, железом, содержащееся в их составе, связывается в фосфид железа, что снижает уровень возгонки фосфора. Согласно нашим исследованиям, фосфат железа является прекрасным сырьем для получения фосфора и сульфидов фосфора. В интервале температур 700–900°C из фосфата железа может быть произведена практически полная возгонка фосфора. Потери фосфора в виде фосфидов должны быть минимальны, поскольку в атмосфере сероводорода (газообразных соединений серы) фосфид железа неустойчив. Фосфид железа, соединяясь с серой, образует сульфид железа. При 1100°C за 60 минут достигается почти 90%-й уровень возгонки фосфора даже из фосфида железа.

При восстановлении фосфатов железа и алюминия наблюдалась конденсация паров воды на стенке холодного конца реактора. Образование паров воды свидетельствует об участии в восстановлении водорода метана, а возможно и сероводорода.

Совместное содержание оксида кальция и диоксида кремния в образце указывает на то, что реакция образования силиката кальция при 1100°C происходит еще весьма медленно. Совместное же содержание оксида кальция и сульфида кальция указывает на возможное существование при наличии серосодержащей газовой среды равновесных состояний системы.

Таким образом, результаты проведенных экспериментальных исследований дают основание полагать, что фосфаты сравнительно малоактивных металлов – железа, алюминия, магния и других могут подвергаться практически полному восстановлению смесями природного газа с газообразными соединениями серы в интервале температур 800–1000°C. Для полной возгонки фосфора из фосфатных кальциевых руд необходимо повышение температурного режима процесса. При наличии в сырье примесей оксидосвязывающих добавок полная возгонка фосфора может быть достигнута при повышении температурного режима процесса до 1200–1300°C во второй стадии, после 60%-го восстановления фосфора в 1-й стадии.

В процессе отсутствует потребность в оксидосвязывающих добавках, что упрощает шихтоподготовку и увеличивает производительность основного оборудования.

Рассмотренный способ получения сульфидов фосфора является сложным в его реализации. При применении же сульфата кальция в качестве сырья в системе образуется сложная гамма твердофазных продуктов, которые препятствуют полной возгонке фосфора. Учитывая последнее, мы изменили подход к реализации процесса непосредственного получения сульфидов фосфора. Элементный фосфор и его летучие соединения имеют высокие восстановительные свойства. На существующих фосфорных заводах значительное количество летучих соединений фосфора сжигается на факелах.

Мы провели исследования по использованию элементного фосфора и его летучих соединений для восстановления сульфатов металлов с получением фосфатных солей и сульфидов фосфора.

Газофазные продукты восстановления фосфатов смесями природного газа и летучими соединениями серы представляют собой сложную газовую систему, содержащую продукты окисления метана, элементный фосфор, соединения фосфора с серой, летучие соединения серы. Конденсация фосфора и сульфидов фосфора из такой системы и их очистка от примесей может иметь ряд затруднений. Мы рассмотрели вопрос использования фосфоросодержащих газов для непосредственного получения сульфидов фосфора, фосфоросодержащих солей и минеральных удобрений.

Огромные запасы сульфатного сырья, высокая восстановительная активность фосфоросодержащих газовых восстановителей, существенные преимущества газовосстановительных процессов над жидкофазными могут лечь в основу разработки новой технологии получения сульфидов фосфора.

Была поставлена цель создания способа, в котором за счет непосредственного взаимодействия паров фосфора и летучих фосфоросодержащих соединений с любой степенью окисления фосфора (фосфина, дифосфина или других) с сульфатами щелочных или щелочноземельных металлов при температурах выше 450°C достигается упрощение технологии и снижается себестоимость сульфидов фосфора.

Как было показано ранее [9], восстановительная активность фосфора до 1100 К превосходит активности метана, углерода, водорода, оксида углерода. Восстановительные свойства фосфора можно использовать для получения фосфорных солей и минеральных удобрений. В качестве окислителей для этого могут быть использованы различного рода солевые системы, например, сульфаты щелочных металлов.

Нами был проведен термодинамический анализ реакций взаимодействия элементного фосфора и фосфина с сульфатами натрия и калия.

Восстановление сульфата натрия элементарным фосфором и его связывание в сульфиды интенсивно проходит в интервале температур 450–600°C.

Указанная температура 450–600°C обеспечивает практически полное окисление фосфора и его летучих соединений и связывание окисленных продуктов в твердофазные соединения.

Установлено, что взаимодействие фосфора с сульфатами начинается при образовании паров фосфора. При их наличии процесс идет самопроизвольно. Результаты проведенных исследова-



ний, как и опытов по восстановлению фосфатов метаном в присутствии летучих серосодержащих добавок и сульфатных солей летучими соединениями фосфора показали на возможность изменения технологии производства сульфидов фосфора при использовании исходного фосфатного и сульфатного сырья [10].

**Выводы из данного исследования и перспективы.** Проведенные теоретические и экспериментальные исследования по восстановлению фосфатов металлов и фосфатных руд газовыми восстановителями дают основание сделать ряд обобщений по теории процесса фосфорообразования и образования сульфидов фосфора.

Восстановление фосфатных руд природным газом в присутствии летучих соединений серы находится в пределах 800–1000°C и с повышением температуры в твердофазном режиме скорость процесса возрастает.

Фосфаты сравнительно малоактивных металлов – железа, алюминия, магния могут быть восстановлены полностью в интервале темпера-

тур 850–1000°C. Присутствие летучих соединений серы в реакционной зоне увеличивает выход фосфора при переработке высокожелезистых фосфатных руд вследствие связывания железа в сульфид. Переработка фосфатных руд в присутствии летучих соединений серы может быть эффективной, если фосфорсодержащие газы использовать для непосредственного получения фосфорных солей, минеральных удобрений и сульфидов фосфора из сульфатного сырья.

Восстановление щелочных металлов элементарным фосфором и его связывание в сульфиды проходит в интервале температур 450–600°C.

На основании проведенных исследований предложен способ получения сульфидов фосфора, который позволяет упростить технологию их получения, уменьшить себестоимость производства и в одном технологическом приеме получать дополнительно фосфорсодержащие соли, которые могут быть использованы для получения мощных средств, минеральных удобрений, или как полупродукт для получения термофосфатов.

## Список литературы:

1. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. В 2-х томах: Пер. с англ. – М.: Бинум, 2008. Т. 1. – 607 с.
2. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ. Учеб. пособие для вузов. 4-е изд., стер. / Ред. Р. А. Лидина. – М.: Колосс, 2003. – 480 с.
3. Учебник по смазке – введение в сервис масел / П. Немец, Р. Мирек, М. Дембинский, С. Пошеленжый. – Польша, Гданьск: Lotos Oil S.A., 2012. – 56 с.
4. Ханов Вазиль Ханифович. Синтез и свойства органических азот-, серо-, фосфор- и металлосодержащих присадок к смазочным маслам: Дис. .. канд. хим. наук: 61 04-2/33-2: 02.00.03, 02.00.15. – Уфа, 2003. – 134 с.
5. 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.
6. Крикливий Д. І., Климович М. А., Петровская Н. А. Восстановление фосфатов металлов в присутствии газообразных соединений серы // ЖПХ, 1991, № 12. – С. 2571-2576.
7. Мюнстер А. Химическая термодинамика: Пер. с нем. Издательство: Едиториал УРСС. – 2010. – 296 с.
8. Крикливий Д. І. Новые технические решения в производстве фосфора при восстановлении фосфатного сырья природным газом: Дис. д-ра тех. наук: 05.17.01. – Х., 1993. – 317 с.
9. Пат. 71601 України, МПК С01В 25/14. Спосіб одержання сульфідів фосфору / Худоярова О. С., Крикливий Д. І., Крикливий Р. Д. – № у 2011 12989; Заявл. 04.11.2011; Опубл. 25.07.2012. Бюл. № 14. – 4 с.

**Худоярова О.С., Крикливий Р.Д., Василінич Т.М.**

Вінницький державний педагогічний університет  
імені Михайла Коцюбинського

## ОДЕРЖАННЯ СУЛЬФІДІВ ФОСФОРУ ВІДНОВЛЕННЯМ ФОСФАТІВ І СУЛЬФАТІВ

### Анотація

Проведено дослідження відновлення фосфатів металів газовими відновниками в присутності летких сполук сірки і сульфатів лужних металів леткими сполуками фосфору. Встановлено, що відновлення фосфатів заліза, алюмінію, магнію природним газом в присутності летких сполук сірки (S, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>) може проходити до кінця у відсутності оксидозв'язуючих добавок в інтервалі температур 850–1000°C. Відновлення фосфату кальцію відбувається з утворенням елементарного фосфору, сульфідів фосфору, оксиду кальцію та інших компонентів. Відновлення сульфатів лужних металів елементарним фосфором і його леткими сполуками ефективно відбувається в інтервалі температур 450–600°C з великим екзоэффектом і утворенням в газовій фазі сульфідів фосфору і в твердій фазі – фосфатних солей. Запропонований спосіб одержання сульфідів фосфору дозволяє спростити технологію їх одержання, зменшити собівартість виробництва і в одному технологічному прийомі одержувати додатково фосфоромісні солі.

**Ключові слова:** відновлення, кальцій фосфат, елементарний фосфор, сульфід фосфору, кальцій оксид, леткі сполуки, лужний метал.

**Khudoyarova O.S., Kryklyvyj R.D., Vasylynych T.M.**

Vinnitsia State Pedagogical University named after M. Kotsiubynskiy

## **THE OBTAINING OF PHOSPHORUS SULFIDES BY PHOSPHATE AND SULFATE REDUCING**

### **Summary**

The process of reducing of phosphates metals with evaporable compounds of sulphur and alkali metal sulfates by evaporable compounds has been investigated. It has been established that the reducing of iron phosphates, aluminium and magnesium by natural gas with evaporable compounds of sulphur (S, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>) can pass through with no binding oxide additives with temperature interval 850–1000°C. The reducing of calcium phosphate takes place with the formation of a complex system which consists of elemental phosphorus, phosphorus sulphides, calcium oxide and other components. The reducing of sulfate by elemental phosphorus and its evaporable compounds effectively takes place with temperature interval 450–600°C with large exoeffect and forming phosphates alkali metal in solid phase and sulfides of phosphorus in gaseous phase. The proposal method of phosphorus sulphides obtaining allows to simplify the technology of their production, reduce production costs and get extra phosphorus-containing salt in one technological method.

**Keywords:** reducing, calcium phosphate, elemental phosphorus, sulfides of phosphorus, calcium oxide, evaporable compounds, alkali metal.