

ВІДНОВЛЕННЯ ТРИКАЛЬЦІЙФОСФАТУ ГАЗОВИМИ ВІДНОВНИКАМИ У ПРИСУТНОСТІ ХЛОРУ

© Крикливий Р.Д., 2005

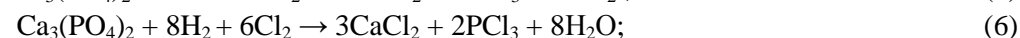
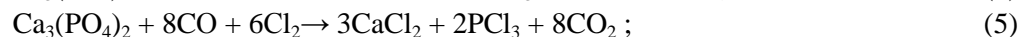
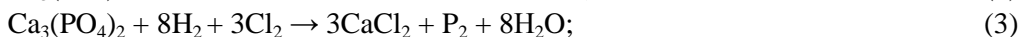
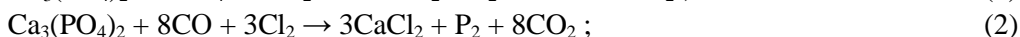
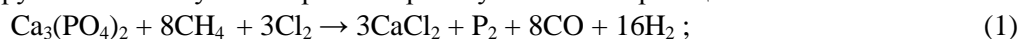
Досліджено відновлення трикальційфосфату газовими відновниками у присутності елементного хлору та хлоралканами. Встановлено, що введення добавок хлору в газову фазу зменшує температурний режим можливої відгонки фосфору з $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ на $300\text{--}500^\circ$ і дає можливість комплексно вирішити технологічні процеси переробки фосфатних руд та одержання хлоридів фосфору.

The restoring tribasic calcium phosphate by gas restorers is investigated at the presence of element chlorine and chloralkanes. Is installed, that the introduction of the components of chlorine in a gas phase reduces a temperature mode of a possible sublimation of phosphorus with $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ on $300\text{--}500^\circ$ and enables completely to decide technological processes of processing phosphate of ores and deriving chloride of phosphorus.

Постановка проблеми. Дослідження відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ газовими відновниками у присутності хлору та хлоралканами є важливими і можуть бути використаними для зниження температурного режиму газовідновної комплексної переробки фосфатних руд, з проведенням одностадійного процесу відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ до елементного фосфору та зв'язування його у хлориди.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відкриті родовища фосфатної сировини України характеризуються низьким вмістом P_2O_5 (5–10 %), значним вмістом SiO_2 (50 % і більше) CaO та інших компонентів [1]. Такі фосфорити не можуть перероблятися традиційними електротермічним та екстракційним методами. Враховуючи менш жорсткі вимоги до фосфатної сировини газовідновного методу переробка таких фосфоритів є можливою у разі відновлення їх природним газом. Окиснення метану (вуглеводнів) трикальційфосфатом відбувається за радикальним ланцюговим механізмом [2]. Однак цей метод не реалізований у практику в зв'язку з високою температурою ($1100\text{--}1300^\circ\text{C}$) відновного режиму і складністю підведення тепла в реакційну зону. Впровадження методу в практику можливим є за умови зниження температурного режиму відгонки фосфору. Цього можна досягнути введенням у систему компонентів, які можуть спричиняти ланцюгові реакції і за нижчих температур. У цьому плані цікавими і перспективними для практики можна вважати введення хлору в реакційну зону.

Мета роботи – дослідити відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ газовими відновниками у присутності хлору. Нами проведено попередні термодинамічні дослідження відновлення трикальційфосфату природним газом, воднем, оксидом вуглецю в присутності хлору. При цьому передбачалось виділення елементного фосфору та його сполук із хлором. Розраховувались такі реакції:

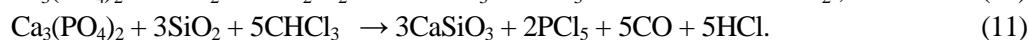
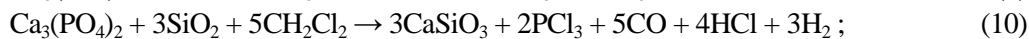


Розрахунки проводились за методом і вихідними даними В.А. Кіреєва [3]. Розраховувались значення енергії Гіббса та ентальпії системи. Залежність енергії Гіббса від температури наведена на рис. 1, з якого видно, що в інтервалі температур $400\text{--}1000\text{ K}$ можливими реакціями є реакції 2, 3, 5, 6, 7.

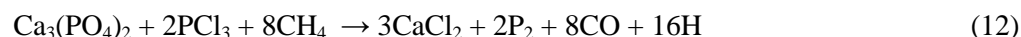
При цьому найімовірними реакціями є реакції відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ оксидом вуглецю. Активність відновників далі падає до водню і метану. Тобто повністю підтверджується закономірність у зміні активності відновників у ряду CH_4 , H_2 , CO , C , яка опублікована у праці [4].

Введення хлору в суміш газових відновників зводиться не тільки до зв'язування оксиду кальцію у хлорид, а хлор може вступати у взаємодію з відновниками, викликаючи при цьому ланцюгові реакції.

Враховуючи останнє, ми провели розрахунки і реакцій відновлення трикальційфосфату хлорпохідними метану:



Наявність хлоридів фосфору в системі може сприяти зв'язуванню оксиду кальцію, згідно з рівняннями:



Залежність енергії Гіббса від температури реакцій (8)–(13) зображено на рис. 2.

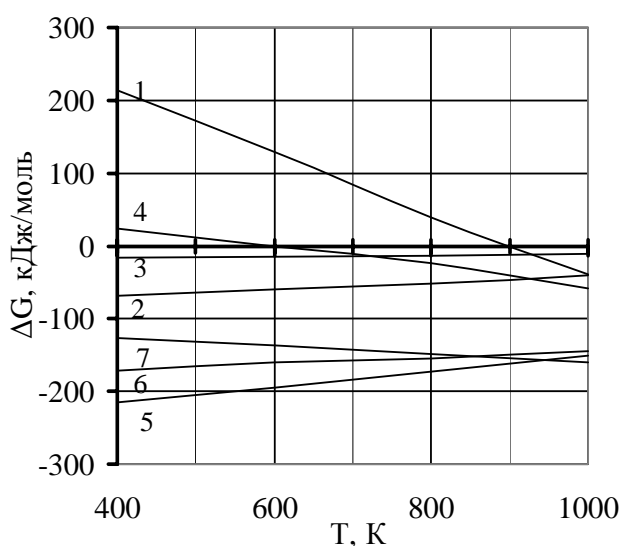


Рис. 1. Вплив температури на зміну енергії Гіббса реакцій відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у присутності хлору (номери кривих відповідають порядковим номерам реакцій у тексті)

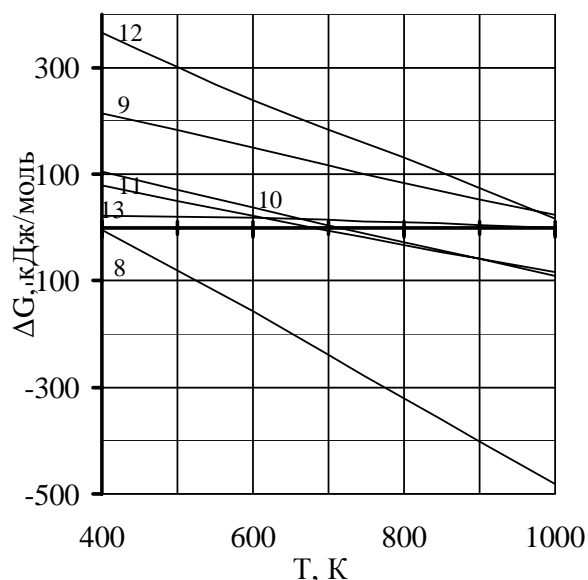


Рис. 2. Вплив температури на зміну енергії Гіббса реакцій відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ хлоралканами (номери кривих відповідають порядковим номерам реакцій у тексті)

Аналізуючи наведені результати, можна зробити висновок, що відновна активність хлорпохідних метану залежить від ступеня заміщення водню хлором. Найімовірнішою реакцією з розглянутих є відновлення трикальційфосфату хлористим метилом у присутності хлороводню. Ця реакція є можливою вже за 400 К. За відсутності хлороводню й умови зв'язування оксиду кальцію в силікат ймовірність відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ зменшується і реакція 9 стає можливою лише за температури вище 1100 К. Під час відновлення трикальційного фосфату вуглеводневою сировиною в присутності хлору слід чекати на утворення як елементного фосфору згідно з рівняннями (1)–(3), так і сполук фосфору з хлором. При цьому ступінь окиснення фосфору хлором суттєво може впливати і на температурний режим відновного процесу, на що вказує висока ймовірність реакції (11), де фосфор з'єднується у пентахлорид. Хлориди фосфору, які можуть утворюватись у разі з'єднання фосфору з хлором, під час відновлення трикальційфосфату можуть виступати як оксидозв'язувальний компонент. Реакція (12) є практично рівноцінною реакції (9) і можливою в межах температур 1100 К.

Що ж стосується пентахлориду фосфору, то тут хлоруюча здатність ще сильніша. Пентахлорид може розкислити навіть силікат кальцію з утворенням діоксиду кремнію, трихлориду фосфору і хлориду кальцію. Реакція (13) є можливою в розглянутому інтервалі температур. Це свідчить про те, що утворення пентахлориду фосфору в системі $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{SiO}_2$ є малоймовірним. Для утворення хлоридів доцільним буде додавання надлишку хлоруючих агентів.

З економічних поглядів найдоцільнішим відновником солевих систем є природний газ, на приготування якого не потрібно додаткового обладнання і транспортування цього відновника до споживача є дешевим та надійним. Враховуючи це, ми провели дослідження рівноважних систем відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ метаном у присутності хлору з одержанням фосфору та його трихлориду.

Для реакцій (1) (4) нами виведені рівняння констант рівноваги, які мають вигляд:

$$Kp_1 = \frac{(0,125x)^{0,155} \cdot 2x^2 \cdot x}{(0,7373 - x) \cdot (0,2627 - 0,375x)^{0,375}} \left(\frac{1}{1+0,75x} \right)^{0,75},$$

$$Kp_4 = \frac{(0,25y)^{0,55} \cdot y \cdot 2y^2}{(0,5714 - y) \cdot (0,4286 - 0,75y)^{0,75}} \left(\frac{1}{1+1,5y} \right)^{1,5},$$

де x – ступінь використання метану під час відновлення фосфату до елементного фосфору; y – ступінь використання метану під час відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ до трихлориду фосфору.

Залежність констант рівноваги від температури відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ метаном в присутності хлору

T, K	Реакція 1		Реакція 4	
	lg Kp	Kp	lg Kp	Kp
400	-25,59	$0,8974 \cdot 10^{-25}$	-3,8396	0,007166
600	-5,456	$0,2644 \cdot 10^{-5}$	1,667	4,581
800	-1,3243	0,05261	3,792	619,4
1000	1,072	11,80	–	–

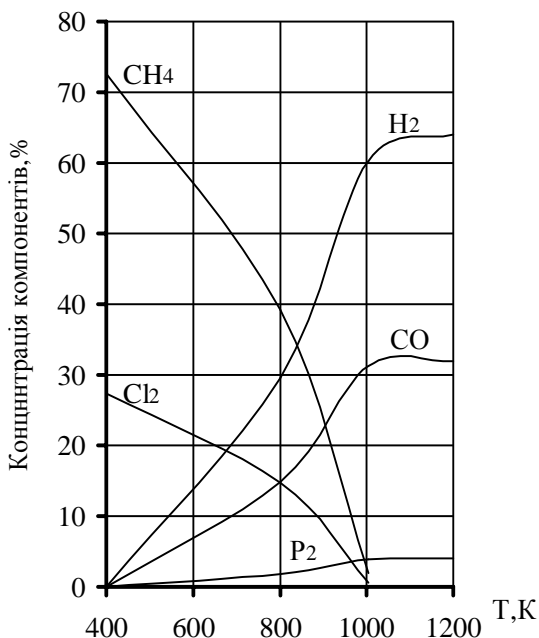


Рис. 3. Вплив температури на зміну рівноважних концентрацій продуктів відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

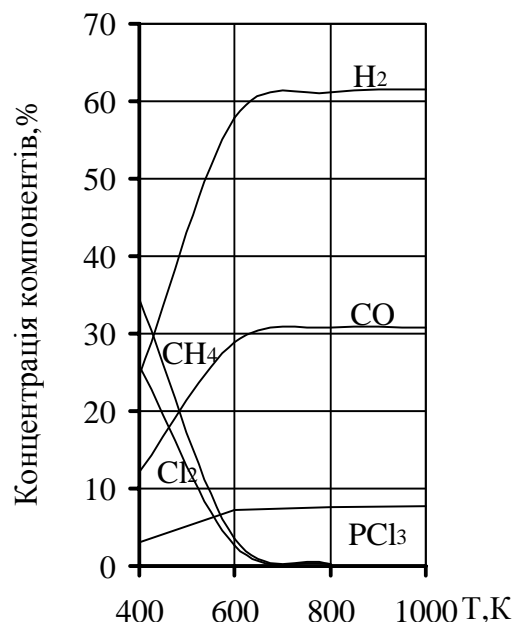


Рис. 4. Вплив температури на зміну рівноважних концентрацій продуктів відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Використовуючи значення енергій Гіббса реакцій (1), (4), з умови участі в процесах одного моля CH_4 нами розраховано значення констант рівноваги цих процесів при різних температур (див. таблицю). Ці значення констант рівноваги нами використано для розрахунку рівноважного складу продуктів відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Як показали результати досліджень (рис. 3, 4), початок фосфорування під час відновлення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ метаном у присутності хлору лежить у межах температур 700–800°. При 800 К концентрація фосфору у рівноважній газовій суміші становить 1,8 %. У цьому самому температурному режимі спостерігається виділення оксиду вуглецю та водню. За 800 К концентрація CO і H_2 у газових продуктах становить 14,8 і 29,6 %. Підвищення температури веде до збільшення концентрацій і за 1000 К парціальні тиски фосфору, CO і H_2 становлять відповідно 3,9, 31,2 і 62,4 %. У протилежність до цих компонентів вміст хлору та метану в рівноважній газовій суміші зменшується і за 1000 К становить 0,6 і 1,9 % відповідно. Підвищення вмісту хлору в суміші з метаном призводить до прискорення окислення метану фосфатом і до одночасного утворення хлоридів фосфору. У разі проведення процесу за сумарною схемою рівняння (4) за 600 К в рівноважній газовій суміші можливо утворення PCl_3 з концентрацією 7,2 %. При цьому вміст CO і H_2 в суміші може становити відповідно 28,9 і 57,8 %. Концентрація CH_4 і Cl_2 за рахунок їх участі в окисно-відновлювальному процесі зменшується і становить відповідно 3,5 і 2,6 %. Підвищення температури до 800 К призводить до суттєвого прискорення процесу. Ступінь перетворення $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ за 800 К може становити 99,8 %. Рівноважна газова суміш повинна вміщувати переважно CO , H_2 і PCl_3 . За 800 К у рівноважній газовій суміші можливий вміст : H_2 – 62,4 %, CO – 31,2 %, PCl_3 – 3,9 %, CH_4 – 1,9 %, Cl_2 – 0,6 %. Аналізуючи одержані результати, можна зробити висновок, що введенням добавок хлору до природного газу можна знизити температурний режим відновного процесу до 800–1000 К. Зміною температурного режиму та кількості добавок хлору процес можна спрямувати на одержання елементного фосфору та його хлоридів.

1. Сеньковський Ю.Н., Глушков В.В., Сеньковський А.Ю. Фосфорити Запада України. – К.: Наукова думка, 1989. – 132 с. 2. Крикливий Д.И. К вопросу применения природного газа в высокотемпературных восстановительных процессах // ЖПХ. – 2004. – № 4. – С. 845–849. 3. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – М.: Химия, 1970. – 525 с. 4. Крикливий Д.И., Климович М.А. Исследование активности газовых восстановителей и методов выбора их в высокотемпературных восстановительных процессах // ЖПХ. – 1991. – № 11. – С. 2242–249.

УДК 661.21.06

Я.А. Калимон, З.О. Знак, І.В. Позняк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімії і технології неорганічних речовин

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМИ $\text{NaCNS}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$

© Калимон Я.А., Знак З.О., Позняк І.В., 2005

Досліджено фізико-хімічні властивості системи $\text{NaCNS}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$.

Physical and chemical properties of system $\text{NaCNS}-\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ are investigated.

Постановка проблеми. На багатьох коксохімічних підприємствах України у вигляді відходу у значних кількостях накопичується і не утилізується відпрацьований поглинальний розчин, що є сумішшю солей натрію тіоціанату та у значних кількостях натрію тіосульфату. Враховуючи те, що навіть на одному коксохімічному підприємстві орієнтовна кількість відпрацьованого розчину становить 15000 м³/рік і він є екологічно небезпечним, виникає гостра потреба його перероблення.