

Міністерство освіти та науки України
Вінницький державний педагогічний університет
імені Михайла Коцюбинського
Природничо-географічний факультет
Кафедра хімії та методики навчання хімії

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на тему: **«ОДЕРЖАННЯ СУЛЬФІДІВ ФОСФОРУ ВІДНОВЛЕННЯМ
ФОСФАТНОЇ І СУЛЬФАТНОЇ СИРОВИНИ»**

Виконала:

Студентка групи МХ

Спеціальність 102 Хімія

Освітня програма: Хімія

Галузь знань 10 Природничі
науки

Погребняк Анна Ігорівна

Керівник:

кандидат технічних наук,

доцент кафедри хімії

та методики навчання хімії

Худоярова Ольга Степанівна

Національна шкала _____

Кількість балів: ____ Оцінка ECTS ____

Члени комісії: _____ (_____)

_____ (_____)

м. Вінниця – 2023 р.

АНОТАЦІЯ

Погребняк А.І. Одержання сульфідів фосфору відновленням фосфатної і сульфатної сировини. Спеціальність 102 Хімія. Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського, м. Вінниця, 2023.

Кваліфікаційна робота присвячена розробці нових методів одержання сульфідів фосфору в результаті відновлення фосфатної і сульфатної сировини, що в свою чергу вирішує питання одержання цінних фосфоромісних продуктів з власної фосфатної і сульфатної сировини України.

Розроблені теоретичні основи процесів одержання сульфідів фосфору в результаті відновлення фосфатовмісних систем метаном, воднем, карбон(II) оксидом у присутності натрію сульфату або калію сульфату. Досліджено умови одержання сульфідів фосфору та вплив різних середовищ на їх стійкість. Встановлено, що при відновленні кальцій фосфату 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} . Запропоновані способи переробки фосфатів і сульфатів газовідновним методом дозволяють спростити технологію одержання сульфідів фосфору та залучити у виробництво власну фосфатну і сульфатну сировину.

Ключові слова: сульфід фосфору, одержання, газовідновний метод, фосфатна сировина, сульфатна сировина, метан, карбон(II) оксид, термодинамічні дослідження.

ABSTRACT

Pohrebniak A.I. Production of phosphorus sulfides by recovery of phosphate and sulfate raw materials. Specialty 102 Chemistry. Vinnytsia Mykhailo Kotsiubynskyi State Pedagogical University, Vinnytsia, 2023.

The qualification work is devoted to the development of new methods of obtaining phosphorus sulfides as a result of the recovery of phosphate and sulfate raw materials, which in turn solves the issue of obtaining valuable phosphorus-containing products from Ukraine's own phosphate and sulfate raw materials.

The theoretical foundations of the processes of obtaining phosphorus sulfides as a result of the recovery of phosphate-containing systems with methane, hydrogen, carbon(II) oxide in the presence of sodium sulfate or potassium sulfate have been developed. The conditions for obtaining phosphorus sulfides and the effect of different environments on their stability were studied. It was found that during the reduction of calcium phosphate with methane or carbon(II) oxide in the temperature range of 800-1000 K, the process of synthesis of phosphorus sulfides and, first of all, P_4S_3 , P_4S_{10} is possible. The proposed methods of processing phosphates and sulfates by the gas reduction method allow to simplify the technology of obtaining phosphorus sulfides and to involve in the production of own phosphate raw materials.

Keywords: phosphorus sulfides, receiving, gas reduction method, phosphate raw material, sulfate raw material, methane, carbon (II) oxide, thermodynamic studies.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ І ПЕРСПЕКТИВ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ ФОСФОРНИХ ВИРОБНИЦТВ.....	9
1.1. Характеристика фосфоровмісної сировини і розвиток фосфорної промисловості України.....	9
1.2. Характеристика сульфатовмісної сировини України.....	20
1.3. Аналіз методів одержання фосфору та його сполук.....	23
1.3.1. Характеристика електротермічного методу.....	23
1.3.2. Газовідновна переробка фосфатних руд.....	25
1.3.3. Термофосфатні технології як перспективні напрямки переробки фосфорної та калійної сировини України.....	28
1.3.4. Кислотна переробка фосфатних руд.....	29
1.4. Аналіз методів одержання сульфідів фосфору.....	32
1.4.1. Фізико-хімічні властивості сульфідів фосфору.....	34
РОЗДІЛ 2. ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПЕРЕРОБКИ ФОСФАТІВ І СУЛЬФАТІВ ГАЗОВІДНОВНИМ МЕТОДОМ.....	40
2.1. Дослідження термодинамічних характеристик відновлення фосфат- сульфатних систем газовими відновниками.....	40
2.2. Дослідження термодинамічних характеристик умов можливого існування сульфідів фосфору в залежності від середовища їх контактування.....	47
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ	54
3.1. Методика експериментальних досліджень	54
3.1.1. Фізико-хімічна характеристика компонентів вихідної сировини.....	56
3.1.2. Технологічна схема та послідовності операцій відновлення фосфат- сульфатної сировини метаном.....	56
3.2. Фізико-хімічні дослідження сульфідів фосфору.....	58
ВИСНОВКИ.....	69
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	71
ДОДАТОК.....	78

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Сивий Мирослав, Паранько Ігор, Іванов Євген. Географія мінеральних ресурсів України: монографія. Львів: Простір М, 2013. 684 с.
2. Edixhoven, J. D.; Gupta, J.; Savenije, H. H. G. Recent revisions of phosphate rock reserves and resources: a critique. *Earth System Dynamics*. 2014. Vol. 5, no. 2 (22 January). P. 491– 507.
3. Крикливый Д.И. Новые технические решения в производстве фосфора при восстановлении фосфатного сырья природным газом: дисс...док.тех. наук. Харьков, 1993. 317 с.
4. Яворський В.Т., Ковальчук О.В. Науково–технологічні основи переробки фосфатної сировини України. *Хімічна промисловість України*. 1998. №1. С.7–8.
5. Металіди В. С., Шепель І. В. Сировинна база фосфатів України. *Мінеральні ресурси України*. 1999. № 2. С.14–19.
6. Худоярова О.С., Соколовська М.О. Екологічні проблеми фосфорного виробництва. *Підготовка майбутнього вчителя хімії до впровадження державного стандарту базової та повної загальної середньої освіти: збірник матеріалів Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції*. Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2014. С.87–91.
7. Худоярова О.С. Екологічно безпечні способи одержання сульфідів фосфору. *Хімічна освіта в контексті хімічної безпеки: стан проблеми і перспективи: збірник тез доповідей міжнародної науково-практичної конференції*. Київ: Вид-во НПУ ім. М.П. Драгоманова, 2011. С.58–60.
8. 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.
9. Pollan Michael. *The Omnivore's Dilemma: A Natural History of Four Meals*. Penguin Press, 2006.

10. Lewis Leo. Scientists warn of lack of vital phosphorus as biofuels raise demands. Times Online. Архів оригіналу за 23 липня 2011.
11. Cordell Dana, Drangert Jan-Olof, White, Stuart. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*. 2009. Vol. 19, no. 2. P. 292–305. DOI:10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009.
12. Ahokas K. Finland's phosphorus resources are more important than ever (Geological Survey of Finland). 2015. Архів оригіналу за 6 травня 2019.
13. Jasinski, S. M. Mineral Commodity Summaries. *U.S. Geological Survey*. 2017.
14. Мусич О.Г., Верховцев В.Г. Фосфорвімісні руди України. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*. Київ. 2017. Вип. 27. 190 с.
15. Тошинский В.И., Ракша Н.В. Биохимическая технология биоминеральных удобрений на основе природной и техногенной сырьевой базы Украины. <https://waste.ua/eco/2009/wastewater/fertiliser.pdf> (дата звернення 10.09.23).
16. Поповченко С.Е., Корниенко П.К. Квалификационные признаки карбонат-ультрабазитовых массивов Украинского щита. *Вісник Дніпропетр.ун-ту. Геологія, географія*. 2014. Вип. 3(2), т. 22. С. 1–16.
17. Кривдик С.Г., Дубина А.В., Гуравский Т.В. Петрохимические и минералогические критерии рудоносности (фосфор, титан) габброидов анортозит-рапакивигранитных плутонов Украинского Щита. *Геологический вестник*. 2007. С.129–132.
18. Зима С.Н. Рудные минералы Федоровского и Крапивницкого месторождений Украинского щита. *Геолого-мінералогічний Вісник Криворізького національного університету*. 2015. № 2 (34). С. 4–18.
19. Погребной В.Т. Редкоземельные руды крандаллитового типа в эпигенетически измененной коре выветривания карбонатитов Ново-Полтавского массива Украинского щита. Приазовье, 2013. С. 375–378.
20. Шекера С. «Изюмские фосфориты» будут возрождать на Харьковщине добычу фосфоритов. Украина промышленная: <http://www.mediaport.ua/print/12438> (дата звернення 11.09.23).

21. Каталенец А.И. К стратификации Приазовского блока Украинского щита. *Наукові праці ДНТУ. Сер. Гірничо-геологічна*. 2013. Вип. 2. С. 202–211.
22. Ю. Сеньковский, В. Глушко. Фосфорити Заходу України. Київ, 1989. 152 с.
23. Виржиківський Р. Геологічна мапа України. Планшети XXVI-6 і XXVII-6 (Наддністрянщина: Могилів–Ямпіль). К.: Укр.геолого.-розв. трест, 1933. 226 с.
24. Вещицький В.А. Ресурси українських родовищ фосфоритів в аспекті сталого розвитку в агроєкосистемах. *Фосфор і калій у землеробстві: проблеми мікробіологічної мобілізації*: мат. міжнар. наук. – практичної конф. (Чернігів, 12-14 липня 2004 р.). Чернігів-Харків, 2004. С.10-20.
25. Бардась В. А. Освоєння українських родовищ фосфоритів. *Хімічна промисловість України*. 1998. № 1. С. 5–7.
26. Брагін Ю. М. Зернисті фосфорити України. Сімферополь: ВПП «Таврія», 2000. 246 с.
27. Вещицький В.А. Ізюмське родовище фосфоритів. Енциклопедія Сучасної України. К. : Інститут енциклопедичних досліджень НАН України, 2011. Режим доступу: <https://esu.com.ua/article-13862>
28. Закон України «Про затвердження Загальнодержавної програми розвитку мінерально-сировинної бази України на період до 2030 року» від 21 квітня 2011 року № 3268-VI. *Відомості Верховної Ради України (ВВР)*, 2011, № 44, С. 457.
29. Сасюк В. Т. Біганське алуніт-барит-золото-поліметалеве родовище. *Наукові праці Інституту фундаментальних досліджень*. К.: Знання України, 2001. С. 136–140.
30. Словотенко Н. Співвідношення алуніту і бариту в гідротермальних жилах Березівського рудного району. *Мінерал. Збірник*. 2011. № 61, вип. 1–2. С. 52–62.
31. Регіональна доповідь про стан навколишнього середовища в Дніпропетровській області в 2021 році. Режим доступу:

https://www.if.gov.ua/storage/app/sites/24/documentu_2021/regionalnadopovid-2018.pdf.

32. Перекупко Т.В., Грухола Х.І. Дослідження процесу випарювання розчину хвостосховища калійного виробництва. *Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2012. № 726. С. 32–34.
33. Яворский В.Т. Получение поваренной соли из растворов хвостохранилищ калийных производств. *Современные проблемы и пути их решения в науке, транспорте, производстве и образовании 2011: сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции*. Т. 8. Технические науки. Одесса, 2011. С. 49–51.
34. Мальований М.С., Ятчишин Ю.Й., Мараховська С.Б. Метод виморожування. Застосування для виділення сульфату натрію із розсолів Стебницького ДГХП «Полімінерал». *Хімічна промисловість України*. 2004. № 6. С. 11–14.
35. А. Фецюх, Л. Буньо, О. Пацула, О. Терек. Екологічні проблеми, спричинені розробкою прикарпатського родовища полімінеральних калійних руд у м. Стебник. *Біологічні Студії*. 2018. Том 12, № 2. С.157–166.
36. Білоніжка П., Дяків В. Хімічний та мінеральний склад відходів збагачення калійних руд Стебницького родовища та їхній вплив на довкілля. *Вісник Львів. Унів. Серія Геологія*. 2009. Вип. 23. С. 162–174.
37. Koelemau та ін. Фосфор на краю галактики: спостереження PN і PO на RGC~23 кпк. 242-е засідання Американського астрономічного товариства, Альбукерке. 8.06.23<https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%BE%D1%81%D1%84%D0%BE%D1%80>.
38. Яворський В.Т. Загальні хімічні технології. Львів: Львівська політехніка, 2005. 552 с.
39. Крикливий Д.І., Петрук Г.Д. Одержання сульфідів фосфору та скляних шихт в процесі газовідновної переробки висококремнистих фосфатних руд. *Хімічна промисловість України*. 1999. №6. С.13–16.

40. Ковальчук О.В., Крикливий Д.І., Худоярова О.С. Розклад глауконітвмісних фосфатних мінералів. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: матеріали III української науково-технічної конференції*, Дніпропетровськ, 2006. С. 65.
41. Ковальчук О.В., Крикливий Д.І., Худоярова О.С. Фізико-хімічні особливості розкладу глауконітвмісних фосфатних мінералів. *Структурна релаксація в твердих тілах: матеріали міжнародної науково-практичної конференції*. ВДПУ, Вінниця, 2006. С. 150–151.
42. Крикливий Д.І., Василінич Т.М., Худоярова О.С. Дослідження переробки забалансових фосфатних руд. *Сучасні проблеми технології неорганічних речовин: матеріали III української науково-технічної конференції*, Дніпропетровськ, 2006. С. 62–63.
43. 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.
44. О. Ковальчук, Д. Крикливий, Борсук Р. Одержання фосфору та його сполук термофосфатів. *Вісник державного університету "Львівська політехніка"*. 1996. Т.298. С. 135–136.
45. В. Яворський, О. Ковальчук, Р. Буклів. Дослідження процесу одержання лужних термофосфатів. *Хімічна промисловість України*. 2001. № 2 (43). С. 49–54.
46. Н. Волікова. Азотнокислотна переробка фосфоритів Ратнівського родовища. *Вісник Тернопільського державного технічного університету*. 2002. Том 7, № 2. С.128–134.
47. Худоярова О.С., Крикливий Д.І. Методи одержання сульфідів фосфору. *Актуальні питання географічних, хімічних та біологічних наук: основні наукові проблеми та перспективи дослідження збірник наукових праць природничо-географічного факультету, ВДПУ/ за заг. ред. О.В. Ковальчука, О.А. Блажка*. Вінниця: Видавництво «Едельвейсі К», 2008, С. 99–101.

48. Опейда Й., Швайка О. Глосарій термінів з хімії. Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Донецький національний університет. Донецьк : Вебер, 2008. 758 с.
49. Худоярова О. С., Чорна О.М. Фізико-хімічні дослідження сульфідів фосфору. *Хімічна та екологічна освіта: стан і перспективи розвитку*: збірник наукових праць Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції / за заг. ред. О. А. Блажка. Вінниця: ТОВ «Нілан-ЛТД», 2017. С. 203–205.
50. Астрелін І.М., Богачов В.Г., Гладушко В.І. Золотарьов О.Є., Маркелов І.С. Стан і перспективи розвитку виробництва фосформвмісних добрив в Україні. *Хімічна промисловість України*. 1996. №3. С. 69–72.
51. Гладушко В.І., Астрелін І.М. Фосфорні добрива: Екологічні аспекти виробництва і використання в Україні. *Хімічна промисловість України*. 1996. №6. С.37–42.
52. Хабер М.В., Костів І.Ю. Калійні добрива, стан і перспективи розвитку виробництва в Україні. *Хімічна промисловість України*. 2004. № 6. С. 5–9.
53. Марусяк Р.О. Калійні добрива України, стан і перспектива. *Хімічна промисловість України*. 1995. № 2. С. 3–9.
54. Ширикалова А. О., Бурдіна Я.Ф., Косінська Г.П. Фізико-хімічні основи термодинаміки: навчально-методичний посібник. Одеса: Астропринт. 2022. 52 с.
55. Сегеда А. С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. Якісний аналіз: навчальний посібник для студ. хіміч. спец. вищ. пед. навч. закладів. Київ : Фітосоціоцентр. 2002. 429 с.
56. Худоярова О.С., Крикливий Д.І., Поліщук Ю.О. Дослідження системи сульфідів фосфору– CH_4 – H_2O . *Вопросы химии и химической технологии*. 2008. №6. С. 142–144.
57. Худоярова О.С., Крикливий Д.І. Дослідження впливу середовища на умови одержання та застосування сульфідів фосфору. *Вісник Львівського*

- політехнічного університету «Хімія і технологія речовин та їх застосування»*. Львів. 2005. № 529. С. 46–49.
58. Набиванець Б. Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. К.: Либідь, 1996. 299 с.
59. Жаровський Ф. Г., Пилипенко А.Т., П'ятницький І.В. Аналітична хімія. К.: Вища школа, 1982. 544 с.
60. Більченко М.М. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз: навчальний посібник. Суми: ВТД «Університетська книга». 2007. 142 с.
61. Худоярова О.С., Уретій А.І. Нові технологічні рішення в переробці газових відходів фосфорних виробництв. *Сталий розвиток: Захист навколишнього середовища. Енергоощадність, Збалансоване природокористування*: збірник матеріалів VIII Міжнародного молодіжного конгресу, 2-3 березня 2023 р., Львів, Національний університет «Львівська політехніка». С. 26.
62. Худоярова О.С., Уретій А.І. Використання газових відходів фосфорних виробництв для одержання сульфідів фосфору. *Проблеми та перспективи розвитку науки та освіти України в особливих умовах євроінтеграції*: збірник тез конференції і статей Міжнародної науково-практичної конференції, м. Вінниця, ВКІ, Академія прикладних наук ім. проф. Едварда Ліпінського в Кельце (Польща). С.17 – 19.
63. Худоярова О.С., Крикливий Д.І. Спосіб одержання сульфідів фосфору. Пат. 33488 України, МПК С01В 25/14., № u 2008 01918; Заявл. 14.02.2008; Опубл. 25.06.2008 Бюл. № 12. 4 с.
64. Крикливий Д.І., Левченко М.В. Спосіб переробки калій, натрій, магній, кальцієвих важкорозчинних сульфатних мінералів. Пат. 25568А України, МПК 6 С 05D1/04. № 97041858; Заявл. 18.05.1996; Опубл. 25.12.1998. Бюл. №.6.