

Г. С. ПОЛИМБЕТОВА, Р. Р. АБДРЕИМОВА, А. К. БОРАНГАЗИЕВА

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОРА И ОТХОДОВ ФОСФОРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Рассмотрены каталитические способы переработки желтого фосфора и отходов его электротермического производства в ценные неорганические и органические соединения.

Фосфорная промышленность Казахстана имеет законченный технологический цикл от добычи фосфоритной руды до электротермического производства фосфора. В конце 1960-х гг. для переработки богатейших месторождений фосфоритов и угля в Казахстане были построены три фосфорных завода и республика занимала третье место в мире по выпуску желтого фосфора и его соединений. Фосфор является одним из важнейших промышленных продуктов с обширной областью применения (синтетические моющие средства, минеральные удобрения, экстрагенты, основа лекарственных препаратов и др.).

Производство желтого фосфора связано с образованием большого количества токсичных отходов, таких, например, как печной газ в объеме до 3 тыс. м³ на тонну фосфора, фосфорные шлаки – 9–12 т/т Р₄ и фосфорные шламы – 30% от товарной продукции (рис. 1).

Печной газ состоит в основном из оксида углерода и водорода (85–95 об. %), а также включает небольшое количество (0,1–2,0 об. %) токсичных, пожаро- и взрывоопасных коррозионно-активных примесей фосфор-, серо-, фторсодержащих соединений. Он имеет высокую теплотворную способность ~ 3000 ккал/м³ и может

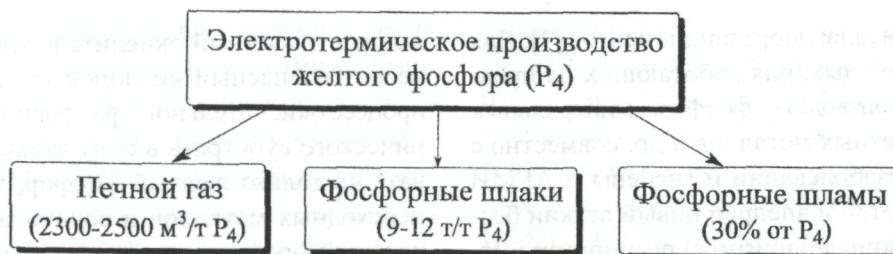


Рис. 1. Крупнотоннажные отходы электротермического производства желтого фосфора

применяться в качестве технологического топлива и сырья для синтеза разнообразных органических соединений. Однако из-за наличия указанных выше вредных примесей печной газ не используется, а сжигается на «свеча».

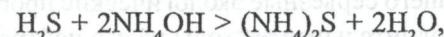
Электротермофосфорные шлаки (ЭТФ-шлаки) близки по составу к металлургическим шлакам и благодаря высокому содержанию оксидов кальция и кремния могут быть использованы в производстве строительных материалов. Однако наличие в составе ЭТФ-шлака микроконцентраций фосфида кальция (~10 мг/кг), разлагающееся влагой воздуха до фосфина, затрудняет процесс его утилизации:



В связи с этим шлаки фосфорного производства не используются, а скапливаются в отвалах. Фосфорные шламы – устойчивые трудно-разделимые системы из оксида кремния, фосфора и воды [1]. Извлечение фосфора из шламов – весьма трудоемкая и опасная операция, сопровождающаяся усиленным коррозионным износом аппаратов и арматуры. Переработка шламов обычно осуществляется путем разрушения их природными минеральными сорбентами, разбавленной азотной кислотой или хромовой смесью с выделением чистого желтого фосфора, окислением P_4 азотной кислотой до H_3PO_4 , разложением P_4 в шламе едким натром до NaH_2PO_2 с выделением смеси газов PH_3 и H_2 и др. Такие способы утилизации отходов фосфорной промышленности приводят к интенсивному загрязнению атмосферы, поверхностных стоков и водоносных горизонтов вредными выбросами, что ухудшает экологию южных регионов РК, где сосредоточены фосфорные заводы. Несмотря на резкое снижение производства желтого фосфора в годы перестройки, проблема эффективной утилизации его высокотоксичных отходов остается актуальной.

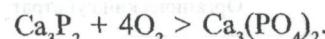
Ученые лаборатории каталитических реакций в растворах ИОКЭ им. Д.В.Сокольского, основанной доктором химических наук, профессором, лауреатом Государственной премии РК Я.А. Дорфманом, в течение ряда лет разрабатывают теоретические и прикладные аспекты реакций с участием соединений низковалентного фосфора, а также каталитические способы превращения желтого фосфора и отходов его производства в ценные неорганические и органические соединения [2–6].

В 1991 г. на Жамбылском АО «Химпром» была испытана каталитическая технология получения чистого оксида углерода и аммофоса из печного газа фосфорного производства. Примеси S-, F- содержащих соединений улавливались щелочным раствором, а фосфор и фосфин окислялись в каталитическом медноаммиачном растворе до неорганических фосфатов:



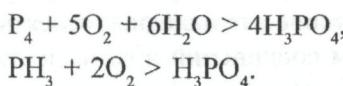
После очистки печной газ может быть использован как альтернативное нефти химическое сырье в синтезе органических соединений и как технологическое топливо [2].

Совместно с НИИстремпроектом РК и КазНИИ профзаболеваний и гигиены МЗ РК в лаборатории разработана низкотемпературная механохимическая каталитическая технология очистки фосфорных шлаков от микропримесей фосфида кальция, основанная на окислении Ca_3P_2 кислородом воздуха до безвредных фосфатов в присутствии оксидов переходных металлов:



Технология была внедрена на цементных заводах РК для получения бесцементных шлако-

вых вяжущих и шлакопортландцементов [3]. Для защиты органов дыхания работающих на предприятиях по производству фосфора, минеральных удобрений, цветных металлов и др. совместно с КазНИИ профзаболеваний и гигиены и АГМИ МЗ РК разработан и внедрен новый легкий бесклапанный газопылезащитный респиратор «Лепесток-В» (ТУ-88-КазССР-1-86). Кислые газы, содержащиеся в воздухе производственных помещений, улавливаются щелочным компонентом каталитического сорбента респиратора, а примеси фосфора и фосфина окисляются кислородом воздуха до фосфорной кислоты, обладающей низкой упругостью паров:

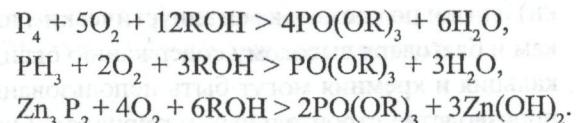


Респиратор «Лепесток-В» выпускался специализированным предприятием Минобороны СНГ в объеме 5 млн штук в год и использовался при ликвидации аварии на Чернобыльской АЭС [4].

Традиционная технология фосфороганических соединений (ФОС) основана на окислении желтого фосфора хлором с последующим фосфорилированием органического субстрата хлоридами, оксихлоридами фосфора. Многостадийный технологический процесс сопровождается выделением большого количества хлороводорода, вызывающего серьезные экологические проблемы и дополнительные расходы на его нейтрализацию (рис. 2).

В лаборатории разработана новая катализическая технология получения ФОС из элементного фосфора и отходов фосфорного производства [5, 6]. Применение катализаторов позволяет за-

менить токсичный окислитель хлор на экологически безопасный кислород воздуха, провести процесс окислительного фосфорилирования органического субстрата в одну стадию и использовать не только желтый фосфор, но и фосфиры переходных металлов и водорода, полимерный красный фосфор, гипофосфиты, ареновые экстракты бедных фосфорных шламов (рис. 2). Изъятие хлора из промышленного процесса существенно повышает экологическую безопасность производства ФОС. При использовании в качестве органического субстрата алифатических C_1-C_5 спиртов в катализическом процессе с высоким выходом и селективностью образуются эфиры фосфорной кислоты:



Триалкилфосфаты являются ценными ФОС, которые широко применяются в качестве пластикаторов, присадок к горюче-смазочным материалам, антиприенов и экстрагентов, необходимых для комплексной переработки руд редких, благородных и радиоактивных металлов. Укрупненные лабораторные испытания каталитического способа получения ФОС из желтого фосфора и спиртов позволили предложить принципиальную технологическую схему и провести пилотные испытания на опытно-промышленной базе ИОКЭ. В ходе испытаний показана возможность безопасного осуществления прямого катализического синтеза трибутилфосфата из P_4 и бутанола в мягких условиях на стандартном химическом оборудовании.

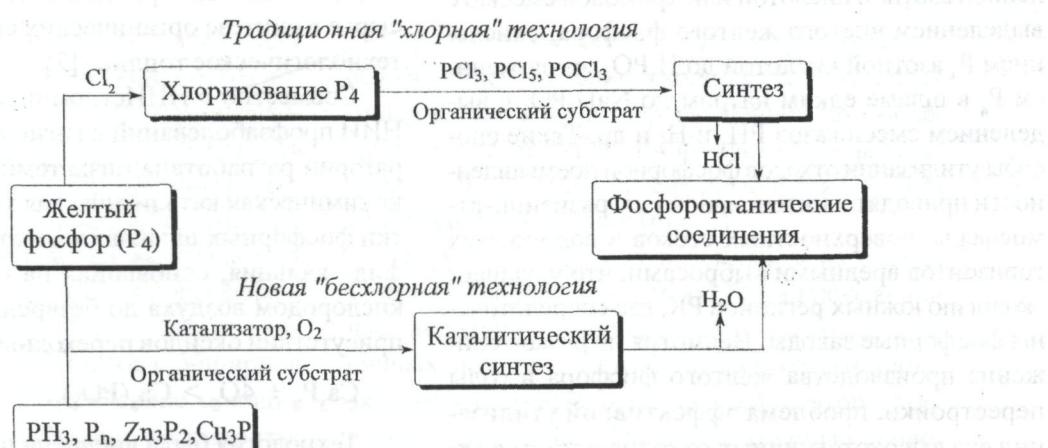
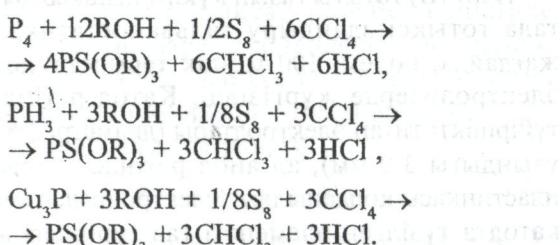


Рис.2. Синтез ФОС по традиционной и катализической технологиям

Тенгизские нефтегазовые месторождения характеризуются огромными запасами нефти и газа, содержащих высокое количество соединений серы. В связи с этим Казахстан, как и США, Канада, Франция и другие страны, имеет ряд экологических и технологических проблем, связанных с образованием серы и серосодержащих соединений при переработке и очистке нефти. Фосфор и сера, производимые в Казахстане, являются потенциальным сырьем для получения триалкилтионфосфатов $PS(OR)_3$, которые используются в различных отраслях промышленности как инсектициды, гербициды, экстрагенты редких и радиоактивных металлов, ингибиторы горения полимеров и др. В последнее время нами разрабатываются новые прямые каталитические синтезы триалкилтионфосфатов из желтого фосфора, фосфидов, элементной серы и спиртов:



Исследование реакций двойного окислительного $P-O$ и $P-S$ сочетания соединений низковалентного фосфора со спиртом и элементной серой является научной основой для разработки инновационных каталитических процессов получения ценных элементоорганических соединений непосредственно из доступных продуктов (отходов) фосфорной и нефтехимической промышленности РК.

Развиваемое нами новое научное направление – функционализация неорганических соединений

нений элементного и низковалентного фосфора – вызывает большой интерес научного сообщества, о чем свидетельствует успешное выполнение совместно с учеными России, Италии, Франции, Германии международных проектов, поддержанных фондами Сороса (MY1000, 1994-1995), USAID (TA-MOU-CA13-041, 1993-1996), INCO-Copernicus (ERB IC15-CT96-0746, 1997-2000), INTAS (00-00018, 2001-2004), ISTC (K-754 p, 2001-2002; K-1284, 2006-2007).

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология фосфора / Под ред. Ершова В.А., Белова В.Н. Л.: Химия, 1979. 336 с.
2. Дорфман Я.А., Петрова Т.В., Абдреимова Р.Р., Сагандыкова Р.Р., Фаизова Ф.Х. // Ж. прикл. химии. 1994. Т.67, вып.5. С.722.
3. Сулейменов С.Т., Дорфман Я.А., Полимбетова Г.С., Куракбаева Р.Р., Куатбаев К.К. Способ получения фосфорно-шлакового вяжущего: А. с. СССР. № 1392829. 1987.
4. Дорфман Я.А., Полимбетова Г.С., Юхт И.М., Козловский В.А., Рузуддинов С.Р., Надырова Г.М., Борангазиева А.К. Состав противогазового фильтра для универсального фильтрующего элемента респиратора: А. с. СССР. № 1241555. 1984.
5. Дорфман Я.А., Алешкова М.М., Полимбетова Г.С., Левина Л.В., Абдреимова Р.Р., Петрова Т.В., Дорошевич Д.М. // Успехи химии. 1993. Т. 62, № 9. С. 928.
6. Bianchini C., Peruzzini M., Abdreimova R.R., Akbaeva D.N., Polimbetova G.S. Processo per la preparazione di esteri degli acidi fosforico e fosforoso da fosforo bianco ed alcoli alifatici ed aromatici: Italian Patent F1 2000 A000021. 2000.

Резюме

Сары фосфорды және оның электротермиялық өндірісінің калдықтарын бағалы бейорганикалық және органикалық қосылыстарына өндеудің каталитикалық әдістері қарастырылды.

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского МОН РК,
г. Алматы*

Поступила 2007 г.