

МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПО ОЧИСТКЕ ФОСФОРА ОТ МЫШЬЯКА

Джумагулова Кумар Мейрамбековна

магистрант, КазНУ, РК, г. Алматы

Аннотация. Модернизация технологии очистки фосфора от мышьяка на производственной площадке ЖФ ТОО «Казфосфат» (НДФЗ), целью предлагаемого изобретения является повышение производительности процесса и снижение примесей в целевом продукте.

Ключевые слова: желтый фосфор, очистка фосфора, мышьяк.

Вступительная часть:

Фосфор – элемент главной подгруппы пятой группы третьего периода. Порядковый номер – 15, относительная атомная масса – 31. Электронная конфигурация атома: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Характерные степени окисления: -3 (фосфин PH_3 , фосфиды металлов: Na_3P , Ca_3P_2 , и др.) 0 (простое вещество фосфор P). +3 (оксид фосфора (III) P_2O_3 , фосфористая кислота H_3PO_3 , и ее соли – фосфиты; галогениды и сульфиды фосфора (III)). +5 (оксид фосфора (V) P_2O_5 , фосфорная кислота H_3PO_4 , и ее соли – фосфаты, галогениды и сульфиды фосфора (V)). Наиболее устойчива для фосфора степень окисления +5. [1]

В настоящее время фосфор желтый технический товарный, содержит порядка 350 ppm мышьяка. Во всем мире к химической продукции предъявляются все более жесткие требования по содержанию вредных веществ, в том числе и мышьяка. Так как значительная часть желтого фосфора перерабатывается в конечном итоге на соли, используемые для выработки моющих средств и пищевых добавок, требования к продукции по содержанию мышьяка становятся все жестче.

Источником мышьяка в фосфоре является фосфатное сырье, с использованием фосфоритов Каратау более глубоких горизонтов содержанием мышьяка в сырье нарастает [2]. При восстановлении фосфора в руднотермических печах практически весь мышьяк, имеющийся в руде, восстанавливается вместе с фосфором и конденсируется также вместе с ним. Так как химические свойства фосфора и мышьяка (элементы одной группы таблицы Менделеева) очень близки, разделить их трудно, это требует больших затрат.

Разработка способа очистки фосфора от мышьяка позволит расширить рынок сбыта фосфора на мировом рынке, повысить отпускную цену на фосфор и его производные (фосфорную кислоту, триполифосфат натрия и др.)

Кроме того, расширяется ассортимент продукции на базе фосфора где мышьяк нормирован.

Основная часть.

Что касается очистки собственно фосфора, предложено большое число способов по следующим направлениям.

Проведенные исследования удаление мышьяка при агломерации фосфатного сырья [3], [4] показали, что в следствии ряда приемов можно удалить до 50% исходного количества мышьяка, однако требуемой степени очистки без ухудшения качества агломерата не достичь.

В процессе спекания изучали влияние количества и времени просасываемого через слой шихты пара, накатываемого топлива на гранулы шихты, а также содержания топлива в шихте и степень удаления мышьяка из аглоспека. Содержание мышьяка определяли в исходной руде, в агломерате по высоте слоя аглоспека (верх, середина и низ) и в пыли отходящих газов [5]. Известно, что при обычной технологии спекания фосфоритовой мелочи степень удаления мышьяка составляет 15-20%.

Предложен способ очистки фосфора от примеси мышьяка путем его ректификации в токе водяного пара, в котором используют водяной пар с температурой 111-119,5°C при наружном обогреве емкости с исходным фосфором теплоносителем с температурой 127°C. Производительность предлагаемого способа, т.е. выход очищенного фосфора, составляет 80-90. Исходный фосфор очищается до содержания Р4 99,9999% и As до 1·10⁻⁵%, что соответствует фосфору особой чистоты.

Известен способ очистки фосфора от примеси As с использованием ионообменных смол, заключающийся в использовании пара, рафинированного фосфора, очищенного катионита. [6] Дистилляционная очистка. Описано в основном две разновидности – вакуумдистилляция в присутствии расплавленных металлов и ректификация под вакуумом или с водяным паром. Представляется, что физические способы должны иметь преимущество перед всеми прочими, так как основаны на бесспорном различии фосфора и мышьяка – разница в молекулярном весе и свойствах паровой фазы. Проведенные в ООО «ЛЕННИИГИПРОХИМ» исследования подтвердили, что наиболее эффективным способом очистки фосфора от мышьяка, дающий стабильные результаты, является его ректификация.

Как показали научные исследовательские работы, наиболее эффективным способ очистки фосфора, дающим стабильные результаты, является его дистилляция. Вследствие более высокой летучести пара фосфора по сравнению с мышьяком при нагревании исходного фосфора, в пар переходит относительно меньше мышьяка. Разделение смеси соединений основано на различной летучести ее компонентов при одной температуре: все компоненты смеси переходят в парообразное состояние пропорционально их давлению пара в чистом виде. В случае бинарной смеси пар содержит больше легколетучего компонента, и при конденсации состав возгона будет отличаться от состава исходного вещества. Эта разница тем больше, чем больше последовательных испарений и конденсации проходят смесь; процесс многократного частичного испарения жидкости и конденсации паров и называется ректификацией.

Основные технологические решения

Технический фосфор поступает на установку в емкость, и выпариватель. В газоход емкости подается топочный газ с газовой горелки для нагрева и испарения фосфора из емкости, а в выпариватель, топочные газы подаются в межтрубное пространство для создания движения фосфора (во избежание образования красного фосфора в испарителях). Газовые горелки выполнены для горения газа пропан- бутан.

Паровая фаза фосфора из емкости поступает в колонну, которая смонтирована прямо на крышку емкости. Колонна на половину заполнена кольцами Рашига. Вверху колонны установлен дефлегматор в виде спирали высотой 1 м. После колонны пары фосфора попадают в теплообменник. После теплообменника жидкий фосфор стекает во вторую емкость. В качестве охлаждающей воды к теплообменнику подведена горячая вода температурой в пределах 60-70°C. При подаче в теплообменник воды ниже 40°C, происходит налипание холодного фосфора внутри трубного пространства теплообменника. Вакуум в системе создает водокольцевой вакуумный насос. Он подключен в систему через вторую емкость.

При работе с дефлегматором в виде спирали на колонне и подачей холодной воды внутрь дефлегматора, происходило следующее: фосфор достигал температуры кипения, но парообразный фосфор не достигал теплообменника, оседая и конденсируясь на дефлегматоре, закрывая проход парообразному фосфору с потерей вакуума на емкости. При подаче горячей воды существенных положительных изменений не было. Было решено заглушить дефлегматор. После отглушения дефлегматора процесс дистилляции проходил положительно, со стабильным результатом во время проведения всего эксперимента. Результаты анализов в таблице 1.[8]

Таблица 1.**Результат анализа**

	Массовая доля, %		
П1	P4	Н.О.	Мышьяк
исходный			0,028
приемник	99,97	0,03	0,014
остаток			0,032
П2	P4	Н.О.	Мышьяк
исходный			
приемник	99,76	0,24	0,011
остаток	99,9	0,1	0,033
П3	P4	Н.О.	Мышьяк
исходный			
приемник	99,95	0,05	0,01
остаток			

Заключение

В ходе проведения опытно-промышленных испытаний массовая доля мышьяка в фосфоре значительно снизилась. Содержание мышьяка в очищенном фосфоре варьировалась в диапазоне от 0,01 до 0,013%. В исходном фосфоре массовая доля мышьяка была в диапазоне 0,027-0,036%(не более 150 ppm).

Список литературы:

1. Бродский А.А. Бланкштейн В.А. Ершов В.А. Таланов Н.Д. Переработка фосфора/Л. – Химия, 1985, - с.11-15.
2. Прошлякова Н.Г., Романов В. П., Смирнова Н.А. /Труды ЛНГХ, - Л, 1985, 46-55.
3. А.С. 1608113 СССР Способ агломерации фосфатного сырья. /Мигутин Г.В., Ковалев В.И., Шкарупа Ю.В. и др., Барлыбаев М.Р., Опубл Б.И., 1990. - № 43.
4. Семенов В.Н., Смирнова В.А., Ковалев В.Н., Сб. научн. тр. ЛНГХ 1987 с.110-115.
5. Потапова А.И., Судьенков Ю.Н., Абжанова Р.Д. . Фосфор его органические соединения на его основе // Сб. Научн. Тр. НИИТЭХИМ . — 1985. –С. 35-43.
6. Барлыбаев М.Р., Мигутин Г.В., Шкарупа Ю.В., и др. О возможностях удаления мышьяка при агломерации фосфоритовой мелочи. /Комплексное использование минерального сырья. – Алматы, 1990. - № 2. – 18-22 с.
7. Таланов Н.Д., Астахова Г.В., Щигарева Ж.Т. /ЖПХ, 1970, - т. 43, 4. с. 820-823.
8. ссылка// МКА 28-01/, - МВИ фосфор желтый. методы определения мышьяка, железа, серы и органических веществ.