

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИПОЛИФОСФАТА НАТРИЯ
ИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФОРИТОВ
ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ**

Хужамбердиев Шерзод Мусурмонович

преподаватель Термизского государственного университета
190100, Республика Узбекистан, г. Термиз, улица Навои, 43
E-mail: samadiy@inbox.ru

Мирзакулов Холтура Чориевич

профессор Ташкентского химико-технологического института
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 32

Арифджанова Камола Сайфуллаевна

старший преподаватель Ташкентского химико-технологического института
100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 32

**RESEARCH OF PROCESSES OF RECEPTION OF SODIUM THREEPOLYPHOSPHATE
FROM EXTRACTION PHOSPHORIC ACID ON THE BASIS
OF PHOSPHORITES CENTRAL KYZYLKUM**

Sherzod Khujamberdiev

Teacher of Termiz state university
190100, Republic of Uzbekistan, Termiz, Navoi st., 43

Kholtura Mirzakulov

Professor of Tashkent institute of chemical technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32

Kamola Arifdjanova

Senior teacher of Tashkent institute of chemical technology,
100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 32

АННОТАЦИЯ

В статье приводятся результаты получения полифосфатов натрия из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов Центральные Кызылкумов. Показано, что обессульфачивания и обесфторивания продукционной ЭФК мытым обожженным фосфатном концентратом, карбонатом и метасиликатом натрия содержание сульфатов снижается с 2,32% до 0,74%, фтора с 1,25% до 0,36%.

При упарке предварительно обессульфаченной и обесфторенной кислоты до концентрации 40-55% P₂O₅ содержание сульфатов снижается до 0,084-0,115%, а фтора до 0,001%.

Путем аммонизации упаренных кислот до pH 3,2-3,5 и последующей распульповкой и отделением жидкой фазы получены растворы с содержанием 25% P₂O₅ и 0,12-0,15% CaO, 0,64-0,86% MgO, 0,14-0,19% Fe₂O₃, 0,19-0,26% Al₂O₃, 0,05% SO₃.

Нейтрализацией очищенных растворов карбонатом натрия до соотношения Na₂O:P₂O₅ = 0,73, упарки до влажного состояния, сушки и прокалки получен триполифосфат натрия. Установлены оптимальные технологические параметры процесса дегидратации – температура 400 °С и продолжительность процесса 2 часа. При этом триполифосфат натрия на основе экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральные Кызылкумов содержит не менее 54,0% P₂O₅.

ABSTRACT

In article results of reception of sodium polyphosphates from extraction phosphoric acid on the basis of phosphorites Central Kyzylkum are resulted. It is shown, that desulfonation and defluorination of product EFA washed burnt phosphatic concentrate, sodium carbonate and metasilicate of the contents of sulphates decreases from 2,32 % to 0,74 %, fluorine from 1,25 % to 0,36 %.

At evaporation preliminary desulfonation and defluorination acids to concentration of 40-55 % P_2O_5 the contents of sulphates decreases to 0,084-0,115 %, and fluorine to 0,001 %.

By ammonization of evaporated acids to pH 3,2-3,5 both the subsequent pulping and branch of a liquid phase solutions with the contents of 25 % P_2O_5 and 0,12-0,15 % CaO, 0,64-0,86 % MgO, 0,14-0,19 % Fe_2O_3 , 0,19-0,26 % Al_2O_3 , 0,05 % SO_3 are received.

By neutralization of the cleared solutions by sodium carbonate of to ratio $Na_2O:P_2O_5 = 0,73$, evaporation to damp condition, drying and calcinate it is received sodium threepolyphosphat. Optimum technological parameters of process dehydration - temperature of 400 °C and duration of process are established 2 hours. Thus sodium threepolyphosphat on the basis of extraction phosphoric acid from phosphorites of Central Kyzylkum contains not less 54,0 % P_2O_5 .

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, обессульфачивание, обесфторивание, упарка, аммонизация, репульпация, фильтрация.

Keywords: extraction phosphoric acid, desulfonation, defluorination, evaporation, ammonization, pulping, filtration.

Экономическое развитие страны предусматривает дальнейшую модернизацию и диверсификацию промышленности путем перевода ее на качественно новый уровень, производство готовой продукции с высокой добавленной стоимостью на базе глубокой переработки местных сырьевых ресурсов, освоение выпуска принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение на этой основе конкурентоспособности отечественных товаров на внешних и внутренних рынках [4].

Орто и полифосфаты натрия широко используются в различных отраслях экономики. Широкое использование полифосфатов натрия основано на их способности умягчать воду и повышать моющие свойства поверхностно-активных веществ [3].

Химическая промышленность Республики перерабатывает фосфатное сырье Центральных Кызылкумов (ЦК), содержащее 16-18% P_2O_5 [6]. Получаемая из фосфоритов ЦК экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) сильно загрязнена магнием, полуторными окислами, сульфат ионами, фтором и используется только для производства минеральных удобрений.

Несмотря на широту использования и большую потребность в чистых фосфатах натрия в Республике отсутствует их производство. Это в первую очередь связано с использованием бедного фосфатного сырья и отсутствием производства органических растворителей для очистки ЭФК. В этом аспекте представляется интересным получение чистых фосфатов натрия путем упарки ЭФК и ее отчистки в процессе получения фосфорных солей высокой квалификации.

Представляет интерес получение полифосфатов натрия, и в частности, триполифосфата натрия, из ЭФК минуя стадии о получения полифосфорной кислоты или ортофосфатов натрия путём аммонизации ЭФК, упаренной до содержания 40-55% P_2O_5 . Для этих целей, в основном, используют ЭФК из апатитового концентрата, характеризующуюся малым содержанием примесей, в частности магния. ЭФК из фосфоритов ЦК характеризуется относительно низким содержанием примесей магния и железа, что создаёт

определённые предпосылки для её концентрирования.

Для определения возможности получения концентрированных ЭФК и их последующей переработки на полифосфаты натрия необходимы сведения о составе и свойствах концентрированных кислот, содержании примесей и в особенности фтора.

В качестве исходной ЭФК использовали кислоту производства АО «Аммофос – Максам», полученную в дигидратном режиме из мытого обожженного фосконцентрата ЦК состава (масс. %): $P_2O_5 - 18,31$; CaO – 0,31; 0,40% MgO, $SO_3 - 2,32$; $Al_2O_3 - 0,77$; $Fe_2O_3 - 0,68$; F – 1,25; As – $3,25 \cdot 10^{-4}$; Pb – $1,3 \cdot 10^{-5}$.

Предварительную очистку от сульфатов и фтора проводили мытым обожжённым фосконцентратом (МОФК), карбонатом и метасиликатом натрия при их массовом соотношении 1,4 [1; 2].

Анализ кислоты, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами химического анализа [5; 7; 8].

Введение карбоната, метасиликата натрия и МОФК позволяет существенно снизить содержание фтора с 1,25% до 0,36% и сульфатов с 2,32% до 0,74%. При этом увеличивается содержание в кислоте CaO до 2,92%, содержание остальных компонентов изменяется незначительно. В связи с тем, что степень осаждения сульфатов при этом составляет около 70%, доочистку проводили карбонатом бария из расчёта стехиометрической нормы на остаточное количество SO_3 после обессульфачивания МОФК. Химический состав ЭФК после очистки имел состав (масс. %): $P_2O_5 - 19,06$; CaO – 0,90; MgO – 0,42; $SO_3 - 0,04$; $Al_2O_3 - 0,72$; $Fe_2O_3 - 1,21$; F – 0,22; As – $1,9 \cdot 10^{-4}$; Pb – $2,3 \cdot 10^{-6}$. Обесфторенная и обессульфаченная ЭФК содержит значительные количества кальция и полуторных окислов, содержание которых при концентрировании кислоты увеличивается в разы. Поэтому концентрирование ЭФК проводили без предварительной очистки от кальция и полуторных окислов.

С целью повышения содержания основного компонента в готовом продукте частично очищенные

растворы кислоты выпаривали до концентраций 40%, 45%, 50% и 55% P₂O₅. Полученные данные приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы с повышением концентрации кислоты количество сульфатных соединений повышается и составляет 0,084-0,115%.

Таблица 1.

Химический состав концентрированных растворов экстракционной фосфорной кислоты

Компоненты	Содержание компонентов, %			
	40 % P ₂ O ₅	45 % P ₂ O ₅	50 % P ₂ O ₅	55 % P ₂ O ₅
SO ₃	0,084	0,094	0,105	0,115
CaO	1,88	2,13	2,36	2,59
MgO	0,88	0,99	1,10	1,21
Fe ₂ O ₃	2,54	2,85	3,17	3,49
Al ₂ O ₃	1,51	1,70	1,88	2,07
As	1,7·10 ⁻⁴	2,1·10 ⁻⁴	2,5·10 ⁻⁴	2,7·10 ⁻⁴
Pb	8,7·10 ⁻⁶	10,35·10 ⁻⁶	12·10 ⁻⁶	13·10 ⁻⁶
F	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

Содержание фтора во всех концентраций ЭФК значительно уменьшается и не превышает 0,001%. Содержание других примесей кислоты повышается по мере концентрирования кислоты. Содержание окиси кальция составляет 1,88-2,59%, окиси магния 0,88-1,21%, окиси железа 2,54-3,49%, окиси алюминия 1,51-2,07%. Содержание мышьяка изменяется от 1,7·10⁻⁴ до 2,7·10⁻⁴, а свинца от 8,7·10⁻⁶ до 13·10⁻⁶.

Упаренные до содержание 40-55% P₂O₅ предварительно обесфторенные и обессульфаченные кислоты содержат значительные количества алюминия и

железа. Для снижения содержания алюминия и железа, упаренные кислоты аммонизировали до pH 3,2-3,5. При pH выше 2 заметно повышается вязкость аммонизированной пульпы. Поэтому для получения растворов, пригодных для фильтрации, пульпу распульповывали в воде до концентрации 25% P₂O₅, отделяли нерастворимый остаток и анализировали на содержание основных компонентов (табл. 2).

Таблица 2.

Химический состав аммонизированных, распульпованных и отфильтрованных растворов на основе концентрированных кислот

Компоненты	Содержание компонентов, %			
	40% P ₂ O ₅	45% P ₂ O ₅	50% P ₂ O ₅	55% P ₂ O ₅
CaO	0,12	0,13	0,14	0,15
MgO	0,64	0,65	0,67	0,86
Fe ₂ O ₃	0,14	0,16	0,18	0,19
Al ₂ O ₃	0,19	0,20	0,24	0,26
As	1,3·10 ⁻⁴	1,35·10 ⁻⁴	1,40·10 ⁻⁴	1,54·10 ⁻⁴
Pb	5,98·10 ⁻⁶	0,63·10 ⁻⁶	0,66·10 ⁻⁶	8,6·10 ⁻⁶
F	сл.	сл.	сл.	сл.
SO ₃	0,05	0,05	0,05	0,05

Как видно из таблицы после нейтрализации кислот газообразным аммиаком значительно снизилось содержание в осветлённой части пульпы содержание практически всех примесей за исключением сульфатов. Однако, с повышением концентрации P₂O₅ с 40% до 55% содержание примесей увеличивается. Так, при аммонизации кислоты до pH – 3,2-3,5 количество MgO в 40% растворе уменьшается до 0,64%, Fe₂O₃ – до 0,14%, Al₂O₃ – до 0,19%, Pb – до 5,98·10⁻⁶.

То же самое можно наблюдать и в растворах на основе 50 и 55% ЭФК. Количество MgO в растворе на основе 50% фосфорной кислоты уменьшается до 0,67%, Fe₂O₃ – до 0,18%, Al₂O₃ – до 0,24%, Pb – до 0,66·10⁻⁶. Количество MgO в растворе на основе 55% фосфорной кислоты уменьшается до 0,86%, Fe₂O₃ – до 0,19%, Al₂O₃ – до 0,26%, Pb – до 8,6·10⁻⁶.

Очищенные от полуторных окислов и кальция растворы нейтрализовали карбонатом натрия до соотношения Na₂O:P₂O₅ = 0,73, упаривали до влажного состояния и сушили. Далее изучено влияние продолжительности процесса и температуры прокалки на изменения химического состава высушенной соли. Полученные данные приведены в таблицах 3 и 4.

В процессе дегидратации смеси солей при 400°C в зависимости от продолжительности процесса от 0,5 часов до 2,5 часов содержание общей формы P₂O₅ повышается с 53,15% до 54,16%, полностью отсутствуют водные и усвояемые ортоформы P₂O₅. Содержание полиформ P₂O₅ незначительно повышается и составляет 52,94-53,95% усвояемая и 49,68-52,76% водная.

Таблица 3.

Влияние продолжительности процесса дегидратации на изменение содержания различных форм P_2O_5 при соотношении $Na_2O/P_2O_5 = 0,73$ и температуре $400^\circ C$

№	τ , час	Химический состав, масс. %			
		Na_2O	P_2O_5 общ.	P_2O_5 сув. (поли+орто)	P_2O_5 водн. (поли+орто)
1	0,5	39,52	53,15	52,94	49,68
2	1,0	39,75	53,61	53,40	51,22
3	1,5	39,97	53,93	53,72	51,84
4	2,0	40,20	54,14	53,93	52,69
5	2,5	40,45	54,16	53,95	52,76

Содержание Na_2O повышается с 39,52% до 40,45%. Оптимальной является продолжительность процесса прокалики 2 часа при температуре $400^\circ C$.

Исследования по влиянию температуры дегидратации на изменение содержания различных форм P_2O_5 триполифосфата натрия проводили при продолжительности процесса 2 часа. Полученные результаты приведены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что для получения полиформы P_2O_5 необходима температура $400^\circ C$ и более. Повышение температуры до 500 и $600^\circ C$ не оказывает существенного влияния на изменение форм P_2O_5 продуктов дегидратации.

Таблица 4.

Влияние температуры процесса дегидратации на изменение содержания различных форм P_2O_5 при мольном соотношении $Na_2O/P_2O_5=0,73$ и продолжительности процесса 2 часа

№	T, $^\circ C$	Химический состав, масс. %			
		Na_2O	P_2O_5 общ.	P_2O_5 сув. (поли+орто)	P_2O_5 водн. (поли+орто)
1	300	39,54	53,25	53,04	49,86
2	400	40,20	54,14	53,93	52,69
3	500	40,22	54,16	53,95	53,05
4	600	40,31	54,17	53,96	52,93

Таким образом, показана возможность получения триполифосфата натрия из ЭФК на основе фосфоритов ЦК. Для этого необходимо обесульфаченную и обесфторенную ЭФК упаривать до содержания 50-55% P_2O_5 , аммонизировать до pH 3,2-3,5, распульповать до содержания 25% P_2O_5 , разделить жидкую и твердую фазы, жидкую фазу нейтрализовать карбонатом натрия до соотношения $Na_2O:P_2O_5 = 0,73$,

выпарить до влажного состояния, высушить и дегидратировать при температуре не ниже $400^\circ C$ в течение 1,5-2 часов. При этом получается триполифосфат натрия с содержанием не менее 54,0% общей формы P_2O_5 и соответствующий первому сорту по ГОСТ 13493-86, предназначенный для горнорудной промышленности. Для получения более высоких сортов триполифосфата натрия необходима дополнительная очистка от сопутствующих примесей.

Список литературы:

1. Исследование процессов получения кремнефторида натрия из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов / С.З. Хужамкулов, Г.Э. Меликулова, К.С. Мирмусаева и др. // Химическая технология. Контроль и управление. – 2016. – № 1. – С. 34-40.
2. Кельман Ф.Н., Бруцкус Е.Б., Ошеревич Р.И. Методы анализа при контроле производства серной кислоты и фосфорных удобрений. – М.: Госхимиздат, 1982. – 352 с.
3. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов / Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.И. и др. – М.: Химия, 1974. – 218 с.
4. Способ получения фосфата натрия / Х.Ч. Мирзакулов, Д.Д. Асамов, И.И. Усманов и др. // Патент № IAP 04968, UZ, МПК⁸ С 01 В 25/00. Оpubл. 28.11.2014. Бюл. № 11.
5. Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 07.02.2017. «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» // Собрание законодательства Республики Узбекистан. – 2017. – № 6. – С. 70-73.
6. Фосфоритная продукция Ташкура (O'z.DSt 2825:2014). Общие технические условия. – Ташкент: 2014. – 7 с.
7. Химическая технология неорганических веществ: В 2-х кн. – Кн. 1 / Под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высшая школа, 2002. – 688 с.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М.: Химия, 1970. – 360 с.