

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ СГУЩЕННОГО ОСАДКА КРЕМНЕФТОРИДА НАТРИЯ ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Ходжамкулов Сахомиддин Зоирович

*доцент Термезского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: saxomiddin@mail.ru*

Меликулова Гавхар Эшбоевна

*ст. преподаватель
Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: melikulova@mail.ru*

Мирзакулов Холтура Чориевич

*профессор
Ташкентского химико-технологического института
Республика Узбекистан, г. Ташкент
E-mail: khchmirzakulov@mail.ru*

RESEARCH OF THE PROCESS OF PROCESSING THICKENED SEDIMENT OF SODIUM SILICON FLUORIDE FROM PHOSPHORITES OF CENTRAL KYZYLKUM

Sakhomiddin Khodjamkulov

*Associate professor Termez state of university,
Republic of Uzbekistan, Termez,*

Gavkhar Melikulova

*Senior teacher of Tashkent institute of chemical technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

Kholtura Mirzakulov

*Professor of Tashkent institute of chemical technology,
Republic of Uzbekistan, Tashkent*

АННОТАЦИЯ

Статья посвящена переработке сгущенного осадка кремнефторида натрия, полученного осаждением из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов смесью метасиликата и карбоната натрия и переработке на кремнефториды натрия более высокой чистоты, кремнефторид и фторид аммония, белую сажу. Установлены оптимальные технологические параметры разложения сгущенного осадка кремнефторида натрия, при которых достигается степень выделения фтора в газовую фазу 96,64% улавливания фтора растворами гидроксидов натрия и аммония. Показано, что при этом чистота кремнефторида натрия превышает 90%. Нейтрализацией растворов кремнефторида и фторида аммония получен оксид кремния.

ABSTRACT

The article is devoted to the processing of thickened sodium silicofluoride precipitate obtained by precipitation from extraction phosphoric acid based on phosphorites of Central Kyzylkum with a mixture of metasilicate and sodium carbonate and processing into higher purity sodium silicofluorides, silicon fluoride and ammonium fluoride, white soot. The optimal technological parameters of the decomposition of the thickened precipitate of sodium silicofluoride, at which the degree of fluorine release into the gas phase of 96.64% of fluorine capture by solutions of sodium and ammonium hydroxides is achieved. It is shown that the purity of sodium silicofluoride exceeds 90%. Silicon oxide was obtained by neutralizing solutions of silicon fluoride and ammonium fluoride.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, обесфторивание, кремнефториды натрия, аммония, фторид аммония, оксид кремния.

Keywords: extraction phosphoric acid, defluorination, sodium silicofluorides, ammonium, ammonium fluoride, silicon oxide.

В мире большое внимание уделяется охране от загрязнения окружающей среды различными техногенными продуктами, в том числе и фтористыми соединениями [5]. Низкая растворимость фторсодержащих минералов в значительной мере препятствует выносу фтора из почв талыми и дождевыми водами, а так же усвояемости растительными организмами, что позволяет поддерживать в природе экологическое равновесие. Однако оно может существенно измениться в случае появления в гидросфере, литосфере и атмосфере легкоусвояемых растений и животными форм фтора, образующихся в результате деятельности человека. По данным специалистов фтористые соединения оказывают самое вредное воздействие на растительный мир. Достаточно отметить, что для растений безопасной концентрацией фтористых соединений является $0,00017-0,00023 \text{ мг/м}^3$ в пересчете на фтор, что значительно ниже ПДК ($0,005 \text{ мг/м}^3$) [7, 8]. Основное количество фтора в природе сосредоточено в фосфатном сырье – апатитах и фосфоритах, которые перерабатываются на экстракционную фосфорную кислоту и фосфорные удобрения [1, 4, 11]. Апатиты и фосфориты в среднем содержат 2,7-3% фтора, а получаемая из них фосфорная кислота содержит до 15% различных примесей, из которых содержание фтора составляет 1,2-1,5% [2]. Фтористые соединения присутствуют в виде фтористоводородной, кремнефтористоводородной кислот и сложных соединений.

Одним из перспективных способов утилизации фтора при производстве фосфорных удобрений является обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты солями натрия или калия с одновременным получением ценных продуктов – кремнефторидов натрия или калия. [6, 10, 12]. Кремнефторид натрия является ценным химическим сырьем для получения оксида кремния и фторида аммония. Несмотря на большой спрос в кремнефториде натрия и фториде аммония они не производятся в Республике. Это связано с отсутствием приемлемой технологии получения кремнефторида натрия и фторида аммония при переработке фосфатного сырья Центральных Кызылкумов (ЦК).

Методы исследований. Для обесфторивания использовали экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК), полученную на основе фосфоритов ЦК следующего химического состава (масс. %): $\text{P}_2\text{O}_5 - 20,89$; $\text{CaO} - 0,24$; $\text{MgO} - 0,87$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,33$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,65$; $\text{F} - 1,21$; $\text{SO}_3 - 3,46$; $\text{Na} - 0,12$; $\text{SiO}_2 - 0,13$.

Очистку ЭФК проводили метасиликатом и карбонатом натрия из расчета 40% метасиликата и

60% карбоната натрия на связывание фтора в кремнефторид натрия [9]. Сгущенный осадок кремнефторида натрия подвергали термообработке при температуре $200-300^\circ\text{C}$, а выделяющиеся газы абсорбировали растворами гидроксидов натрия и аммония. Кремнефторид натрия, полученный после фильтрации сгущенного осадка, содержит без промывки в пересчете на сухое вещество (масс. %): $\text{CaO} - 10,58$; $\text{MgO} - 0,44$; $\text{Na}_2\text{O} - 28,63$; $\text{P}_2\text{O}_5 - 29,4$; $\text{SO}_{3\text{общ}} - 2,25$; $\text{F} - 38,70$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,5$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,35$.

Опыты проводили на лабораторной установке, состоящей из кварцевого трубчатого реактора, снабженного винтовой мешалкой и помещенного в электрическую печь. Скорость вращения электродвигателя регулировали реостатным устройством и измеряли тахометром ТМ-3м с использованием датчика Д-1 мм. Температуре электропечи, нагревающей реактор, поддерживали с помощью контактного термометра ТК-300 и электронного реле РТ-230 с точностью до $+1^\circ\text{C}$. В реактор загружали расчетное количество ЭФК и кремнефторида натрия. К реактору присоединяли последовательно поглотительные системы, состоящие из склянок Дрекселя, заполненных 10%-ым раствором гидроокиси натрия или аммония для поглощения выделяющихся из зоны реакции HF , SiF_4 . Для смещения равновесия процесса в сторону образования продуктов разложения из сферы реакции отводили газообразные продукты, протягивая через всю систему воздух вакуумным насосом, создавая при этом в реакторе слабое разрежение порядка $3,1 - 4,2 \cdot 10^3 \text{ Па}$. После опытов в поглотительных системах и в продуктах разложения определяли содержание фтора и по нему рассчитывали степень выделения фтора в газовую фазу. Химический анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами анализа [3].

Результаты и их обсуждение. Разложение кремнефторида натрия (сгущенного фторсодержащего осадка) при низких массовых соотношениях ЭФК: осадок (2,4-3,4):1 не приводит к интенсивному выделению фтора в газовую фазу. Реакционная масса при температурах $160 - 180^\circ\text{C}$ загустевает, затем происходит комкообразование, в результате чего реакция между ЭФК и кремнефторидом натрия протекает не до конца. Это обстоятельство объясняется отрицательным влиянием примесей, в частности, соединений магния, железа и алюминия.

Исходя из вышеизложенного опыты по разложению осадка кремнефторида натрия ЭФК проводили при массовых соотношениях ЭФК: осадок (3,5-8,5):1. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1.

**Химической состав продуктов разложения фторсодержащего, сгущенного осадка ЭФК
в зависимости от соотношения ЭФК: осадок и температуры**

| № обр. | Массовое соотношение ЭФК : осадок | Состав продуктов разложение, % | | | | P ₂ O ₅ поли | Степень удаления фтора, % |
|---------------------|-----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|-------|-------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| | | P ₂ O ₅ общ. | P ₂ O ₅ сорго. | F | Na ₂ O | P ₂ O ₅ общ % | |
| Температура – 200°C | | | | | | | |
| 1 | 3,5:1 | 36,86 | 17,02 | 0,600 | 2,15 | 53,82 | 93,80 |
| 2 | 4,7:1 | 38,01 | 16,59 | 0,456 | 1,73 | 56,34 | 94,01 |
| 3 | 6,0:1 | 38,97 | 17,41 | 0,364 | 1,47 | 55,31 | 94,19 |
| 4 | 6,7:1 | 39,97 | 18,42 | 0,328 | 1,38 | 53,91 | 94,40 |
| 5 | 7,3:1 | 40,52 | 20,05 | 0,308 | 1,31 | 50,51 | 94,51 |
| 6 | 8,5:1 | 41,38 | 22,79 | 0,26 | 1,20 | 44,91 | 94,70 |
| Температура – 225°C | | | | | | | |
| 7 | 3,5:1 | 38,26 | 15,90 | 0,443 | 2,27 | 50,50 | 95,70 |
| 8 | 4,7:1 | 40,33 | 15,53 | 0,329 | 1,84 | 61,50 | 95,91 |
| 9 | 6,0:1 | 40,93 | 16,36 | 0,254 | 1,55 | 60,04 | 96,14 |
| 10 | 6,7:1 | 41,84 | 18,21 | 0,222 | 1,45 | 58,40 | 96,38 |
| 11 | 7,3:1 | 42,24 | 18,60 | 0,180 | 1,37 | 55,97 | 96,64 |
| 12 | 8,5:1 | 43,95 | 22,05 | 0,166 | 1,27 | 49,81 | 96,81 |
| Температура – 250°C | | | | | | | |
| 13 | 3,5:1 | 40,03 | 13,21 | 0,419 | 2,33 | 67,00 | 96,01 |
| 14 | 4,7:1 | 40,76 | 13,41 | 0,308 | 1,86 | 67,10 | 96,21 |
| 15 | 6,0:1 | 41,70 | 14,64 | 0,220 | 1,57 | 64,90 | 96,71 |
| 16 | 6,7:1 | 42,90 | 15,87 | 0,190 | 1,49 | 63,01 | 97,00 |
| 17 | 7,3:1 | 44,45 | 17,87 | 0,160 | 1,44 | 59,80 | 97,32 |
| 18 | 8,5:1 | 44,67 | 21,16 | 0,130 | 1,3 | 52,80 | 97,57 |
| Температура – 275°C | | | | | | | |
| 19 | 3,5:1 | 41,38 | 7,55 | 0,412 | 2,41 | 81,74 | 96,21 |
| 20 | 4,7:1 | 42,22 | 6,63 | 0,295 | 1,92 | 84,30 | 96,49 |
| 21 | 6,0:1 | 42,47 | 5,32 | 0,210 | 1,6 | 83,70 | 96,91 |
| 22 | 6,7:1 | 43,79 | 8,01 | 0,180 | 1,52 | 81,71 | 97,21 |
| 23 | 7,3:1 | 45,38 | 8,89 | 0,150 | 1,47 | 80,40 | 97,48 |
| 24 | 8,5:1 | 45,80 | 12,14 | 0,120 | 1,3 | 73,51 | 97,84 |
| Температура – 300°C | | | | | | | |
| 25 | 3,5:1 | 41,78 | 4,20 | 0,380 | 2,43 | 89,94 | 96,50 |
| 26 | 4,7:1 | 42,74 | 3,68 | 0,280 | 1,9 | 91,04 | 96,70 |
| 27 | 6,0:1 | 43,64 | 4,06 | 0,220 | 1,64 | 90,7 | 96,85 |
| 28 | 6,7:1 | 44,45 | 4,85 | 0,170 | 1,54 | 89,09 | 97,29 |
| 29 | 7,3:1 | 46,20 | 5,59 | 0,150 | 1,48 | 87,9 | 97,65 |
| 30 | 8,5:1 | 46,70 | 8,17 | 0,110 | 1,35 | 82,5 | 97,92 |

Как видно из данных таблицы процесс разложения кремнефторида натрия ЭФК, в значительной степени зависит от температуры и массовых соотношений ЭФК : осадок. Результаты химического анализа продуктов разложения ЭФК при ее избытки от стехиометрии и повышенных температурах показывают, что происходит практически полное удаление фтора в газовую фазу и образуются полифосфаты натрия. Фосфатная часть плава практически полно-

стью растворяется в воде, т.е. после отделения сульфата кальция (фосфогипса) жидкая фаза представляет собой фосфорнокислые растворы фосфатов натрия.

Результаты опытов показывают, что при ведении процесса разложения кремнефторида натрия ЭФК при соотношения ЭФК:осадок 7,3:1 и температура 225°C степень выделения фтора в газовую фазу достигает 96,64%, а полученные плавы кислых продуктов обладают хорошей текучестью. Дальнейшее увеличение массового соотношения ЭФК:осадок

выше 7,3:1 является не целесообразным, поскольку оно не приводит к ощутимому возрастанию степени разложения Na_2SiF_6 .

На рисунке представлены результаты влияния температуры разложения сгущенного осадка для со-

отношений 3,5:1 и 7,3:1, из которого видно, что увеличение соотношения в два с лишним раза не приводит к существенному повышению степени удаления фтора из осадка.

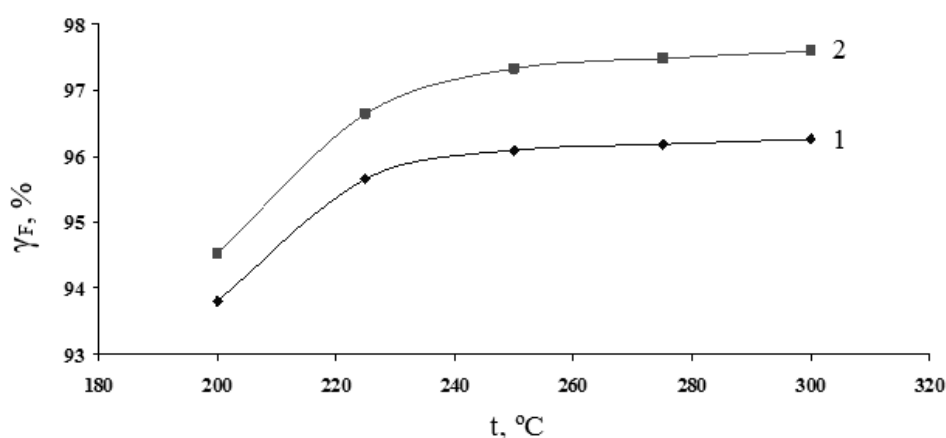
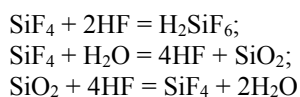


Рисунок. Влияние температуры и соотношения Ж:Т на степени удаления фтора и сгущенного осадка: 1 - Ж:Т=3,5:1, 2 - Ж:Т=7,3:1

Для получения фторида аммония, кремнефторида натрия и аморфного оксида кремния проведены исследования по улавливанию выделяющихся фтористых газов при термическом разложении кремнефторида натрия ЭФК растворами гидроксида натрия и аммония.

В газовой фазе с изменением технологических параметров могут протекать различные сложные химические реакции. При разложении фтористых солей фосфорной кислотой в газовую фазу выделяются HF , SiF_4 , H_2O и при этом могут протекать реакции:



При улавливании фтористых газов растворами гидроксида натрия наблюдаем образование в твердой

фазе кремнефторида натрия с чистой более 90% основного вещества и раствора фторида натрия.

Выделяющиеся при разложении кремнефторида натрия фтористые газы улавливали растворами гидроксида аммония в растворе образуются кремнефторид аммония и фтористый аммоний. Образующиеся растворы для выделения оксида кремния дополнительно нейтрализовали, а аморфный осадок оксида кремния фильтровали, промывали и высушивали. Маточный раствор выпаривали до выделения фторида аммония. При улавливании фторсодержащих газов после их поглощения растворами гидроксидов натрия или аммония целесообразно использовать воду. При этом суммарная степень улавливания фтора достигает 98-99%. В таблице 2 проведены результаты химического анализа продуктов термического разложения сгущенного осадка кремнефторида натрия в ЭФК после отмытки ацетоном и водой.

Таблица 2.

Химический состав продуктов разложения и отмытых осадков

| Номера из табл. 1 | Содержание компонентов, масс. % | | | | | | | |
|--|---------------------------------|--------------|--------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|---------------|------|
| | Na_2O | CaO | MgO | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | P_2O_5 | SO_3 | F |
| 7 | 2,286 | 9,15 | 3,54 | 1,93 | 1,99 | 39,26 | 13,57 | 0,44 |
| 11 | 1,367 | 5,05 | 3,74 | 1,95 | 1,92 | 42,24 | 7,77 | 0,18 |
| 23 | 1,468 | 5,43 | 4,01 | 2,10 | 2,06 | 45,38 | 8,34 | 0,15 |
| Продукты разложения отмыты ацетоном | | | | | | | | |
| 7 | 6,39 | 10,64 | 4,12 | 2,24 | 2,31 | 36,04 | 15,78 | 0,56 |
| 11 | 3,92 | 6,56 | 4,86 | 2,53 | 2,49 | 37,22 | 10,01 | 0,23 |
| 23 | 3,86 | 6,46 | 4,77 | 2,59 | 2,45 | 42,78 | 9,93 | 0,20 |
| После отмытки продуктов разложения водой | | | | | | | | |
| 23 | 0,11 | 40,14 | - | - | - | 0,31 | 57,4 | 0,01 |

Из таблицы видно, что в водную вытяжку, после промывки ацетоном твердой фазы, переходит

97,15% Na_2O , 99,28% P_2O_5 , 95,00% фтора и полностью соединения магния, алюминия и железа.

Твердая фаза представлена, в основном, гипсом с примесью на значительных количествах Na_2O , P_2O_5 и фтора.

Таким образом, при улавливании фторсодержащих газов после их поглощения растворами гидроксидов натрия или аммония целесообразно использовать воду. При разложении кремнефторида натрия

ЭФК при соотношении ЭФК:осадок 7,3:1 и температуре 225°C степень выделения фтора в газовую фазу достигает 96,64%. Проведенные исследования показали принципиальную возможность получения растворов кремнефторидов натрия, аммония, фторида аммония, белой сажи.

Список литературы:

1. Беглов Б.М., Намазов Ш.С. Фосфориты Центральных Кызылкумов и их переработка. Ташкент, 2013, 460 с.
2. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты: Монография / ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. -Иваново, 2007. 304 с.
3. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов // Винник М.М., Ербакова Л.Н., Зайцев Г.И. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
4. Мирзакулов Х.Ч. Физико-химические основы и технология переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов. - Ташкент, изд. «Наврўз», 2019, 412 с.
5. Национальный доклад о состоянии окружающей среды и использовании природных ресурсов в Республике Узбекистан – 2008. (Ретроспективный анализ за 1988-2007 гг.). / Под. ред. Алиханова Б.Б. – Ташкент: Chinor ENK, 2008. – 298 с.
6. Пат. 2492142 Российская федерация, МПК С01В33/10. Способ получения кремнефторида натрия. Т.В. Шарипов, А.Г. Мустафин, Д.И. Шаяхметов; Опубл. 10.09.2013. Бюлл. № 33.
7. Степень и экономические последствия фторидного загрязнения. Обзорная информация. Вып. 1. Обнинск, 1983. 55 с.
8. Халитов А.Х., Розин В.И. О необходимости исключения фтора из состава минеральных удобрений / В кн.: Интенсификация сельскохозяйственного производства и проблемы защиты окружающей среды. – М.: Наука, 1980. – 296 с.
9. Хужамкулов С.З., Асамов Д.Д., Бардин С.В., Мирзакулов Х.Ч. Обесфторивание экстракционной фосфорной кислоты Центральных Кызылкумов в присутствии силиката натрия. Журнал. «Химия и химическая технология». – Ташкент 2008. № 4. – С. 6-9.
10. Хужамкулов С.З., Меликулова Г.Э., Мирмусаева К.С., Мирсаидов М.Х., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса осаждения кремнефторида натрия из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов // Журнал «Химическая технология. Контроль и управление». – Ташкент, 2016. № 1. С. 34-40.
11. Шамшидинов И.Т. Разработка усовершенствованной технологии производства экстракционной фосфорной кислоты и получения концентрированных фосфорсодержащих удобрений из фосфоритов Каратау и Центральных Кызылкумов. Дисс. ... докт. техн. наук, - Ташкент, 2017. 193 с.
12. Шарипов Т.В. Переработка фосфоритов Каратау в гексафторсиликат натрия. Дисс. канд. тех. наук, - Уфа, 2014. 180 с.