

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОЧИЩЕННОГО МОНОГИДРАТА ДИГИДРОФОСФАТА НАТРИЯ ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Арифжанова Камола Сайфуллаевна

докторант

Ташкентского химико-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: mkskamola@mail.ru

Мирзакулов Холтура Чориевич

профессор

Ташкентского химико-технологического института

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: khchmirzakulov@mail.ru

Арифджанов Собир Зиятович

доцент

Ташкентского педиатрического медицинского института

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: mkskamola@mail.ru

Усманов Ильхам Икрамович

ст. науч. сотрудник

Ташкентского химико-технологического института,

Республика Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: ift2015@mail.ru

RESEARCH OF THE PROCESS OF OBTAINING PURIFIED SODIUM DIHYDROPHOSPHATE MONOHYDRATE FROM PHOSPHORITES OF CENTRAL KYZYLKUM

Kamola Arifdjanova

Doctoral student of Tashkent institute of chemical technology,

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Kholtura Mirzakulov

Professor of Tashkent institute of chemical technology

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Sobir Arifdjanov

Associate professor Tashkent Pediatric Medical Institute

Republic of Uzbekistan, Tashkent

Ilkham Usmanov

Senior scientific employee

of Tashkent institute of chemical technology

Republic of Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты исследований по получению очищенного от сопутствующих примесей моногидрата дигидрофосфата натрия на основе ЭФК из фосфоритов ЦК. Показана возможность глубокого обессульфачивания предварительно обесфторенной карбонатом и метасиликатом натрия и обессульфаченной мытым обожженным фосконцентратом ЭФК карбонатом бария и очистки от полуторных окислов, кальция, фтора путем аммонизации глубоко обессульфаченной кислоты газообразным аммиаком до pH 4,5-5,0.

Введение в аммонизированный раствор карбоната натрия до соотношения $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 0,42-0,45$ или pH 6,3-6,6 позволяет получить очищенные растворы натрийаммонийфосфата

ABSTRACT

The results of researchers on obtaining purified from accompanying impurities sodium dihydrogen phosphate monohydrate based on EPA from CK phosphorites are presented. The possibility of deep desulfurization of pre-defluorinated sodium carbonate and metasilicate and desulfurized with washed baked phosphoconcentrate EPA with barium carbonate and purification from one-and-a-half oxides, calcium, fluorine by ammonization of deep desulfurized acid with gaseous ammonia to pH 4.5-5.0 is shown.

The introduction of sodium carbonate into an ammonized solution to the ratio $\text{Na}_2\text{O} : \text{P}_2\text{O}_5 = 0.42-0.45$ or pH 6.3-6.6 allows to obtain purified solutions of sodium ammonium phosphate

Ключевые слова: обесфторивание, обессульфачивание, карбонат, метасиликат натрия, карбонат бария, аммиак, очистка, моногидрат, дигидрофосфата натрия.

Keywords: defluorination, desulfurization, carbonate, sodium metasilicate, barium carbonate, ammonia, purification, sodium monohydrate, dihydrophosphate.

Введение. С развитием наукоемких и нанотехнологий совершенствуются существующие производства, растет потребность в доступных, дешевых и химически чистых соединениях. В этом отношении фосфаты натрия занимают особое положение. Они потребляются в больших количествах и используются во многих областях экономика Республики.

В Узбекистане налажено производство ортофосфатов натрия на основе экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) из фосфоритов Центральных Кызылкумов (ЦК). Однако они не отвечают по содержанию примесей, особенно фтора, требованиям, предъявляемым к кормовым и тем более к пищевым фосфатам натрия [15].

ЭФК из фосфоритов ЦК сильно загрязнена сопутствующими фосфатному сырью примесями и сульфатами. Содержание серной кислоты составляет 2,5-4%, которая при переработке фосфорной кислоты сохраняется в виде растворимых сульфатных солей. В Республике отсутствуют производства термической и очищенной фосфорной кислоты. Поэтому все исследования по получению чистых фосфорных солей направлены на очистку ЭФК осадительными методами [4, 7, 13, 14].

Найдены технические решения по повышению степени обесфторивания ЭФК карбонатом натрия с 38-40% до 80-85%, обессульфачиванию кислоты кальцийсодержащими реагентами, получению ортофосфатов натрия нейтрализацией частично обесфторенной и обессульфаченной ЭФК соединениями натрия [3, 5, 6, 8, 10-12].

Выделенные из упаренных растворов кристаллы дигидрофосфатов натрия, в зависимости от гидратности соли, содержат 0,39-1,00% SO_3 , 0,021-0,049%

MgO и 0,092 -0,22% CaO . Упаренные до влажного состояния и высушенные соли содержат 1,44% SO_3 , 1,95% MgO и 0,25% CaO . Гидрофосфаты натрия при этом содержат 0,53-1,09% SO_3 , 1,61-2,90% MgO и 0,19-0,34% CaO .

Для получения более чистых солей фосфатов натрия исследовали возможность очистки исходной кислоты от сульфатов карбонатом бария, а от кальция, магния и полуторных окислов путем предварительной аммонизации кислоты.

Методы исследований. Для получения чистых солей фосфорной кислоты использовали производственную ЭФК из фосфоритов ЦК предварительно обесфторенную карбонатом и метасиликатом натрия и обессульфаченную мытым обожженным фосконцентратом состава (масс. %): P_2O_5 – 16,98; CaO – 2,09; MgO – 0,64; Al_2O_3 – 0,73; Fe_2O_3 – 0,65; SO_3 – 0,002; F – 0,34.

Очистку кислоты от сульфатов и последующую нейтрализацию газообразным аммиаком до pH 4,5-5,0 проводили на лабораторной установке состоящей из стеклянного реактора, механической мешалки и помещенного в термостат.

Разделения жидкой и твердой фаз проводили центрифугированием. Анализ исходных, промежуточных и конечных продуктов проводили известными методами химического и физико – химического анализа [1, 2, 8].

Результаты и обсуждение. Полученные результаты по аммонизации частично обесфторенной и обессульфаченной ЭФК без предварительного глубокого обессульфачивания показали, что с увеличением pH с 3,5 до 5,0 содержание CaO снижается на порядки с 0,49% до 0,17%, MgO с 0,49 до 0,39%, Al_2O_3 с 0,136% до 0,019%, Fe_2O_3 с 0,096% до 0,016% (табл. 1).

Таблица 1.

Влияние степени аммонизации ЭФК (pH) на химический состав жидкой фазы

№	pH	Химический состав, масс. %							
		P_2O_5	N	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3	F
1	3,5	14,05	2,21	0,49	0,49	0,136	0,096	0,0016	0,041
2	4,0	13,88	2,66	0,31	0,44	0,061	0,053	0,0016	0,022
3	4,5	13,82	2,73	0,21	0,41	0,032	0,028	0,0017	0,013
4	5,0	13,37	2,82	0,17	0,39	0,019	0,016	0,0018	0,012

Из таблицы видно, что содержания оксидов магния, алюминия, железа, сульфатов, а также фтора достаточно высокие.

Поэтому частично обесфторенную и обессульфаченную фосфорную кислоту подвергли глубокому обессульфачиванию карбонатом бария при стехиометрической норме бария не остаточное содержание SO_3 ,

аммонизировали газообразным аммиаком до pH 4,5-5,0, разделили жидкую и твердую фазы центрифугированием и донейтрализовали карбонатом натрия до соотношения $\text{N}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 0,42-0,45$ (pH 6,3-6,6). Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Влияние карбоната натрия на химический состав жидкой фазы глубоко обессульфаченной и аммонизированной ЭФК

$\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$	pH	Химический состав, масс. %								
		Na_2O	P_2O_5	N	SO_3	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	F
0,42	6,3	5,64	13,41	2,72	0,0009	0,007	0,14	0,0007	0,0005	0,0007
0,43	6,4	5,70	13,26	2,67	0,0007	0,006	0,12	0,0007	0,0004	0,0007
0,44	6,5	5,76	13,11	2,64	0,0006	0,005	0,11	0,0006	0,0004	0,0006
0,45	6,6	5,83	12,98	2,62	0,0005	0,004	0,10	0,0005	0,0003	0,0006

Карбонат натрия вводили до соотношения $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 0,42-0,45$. Глубокое обессульфачивание, аммонизация и введение карбоната натрия приводят к существенному изменению химического состава жидкой фазы.

Содержания сульфатов не превышает 0,0005-0,0009% SO_3 , CaO 0,004-0,007%, MgO 0,10-0,14%,

содержания оксидов алюминия, железа, а также фтора не превышают содержание SO_3 .

Для получения тетрагидрата натрийаммонийгидрофосфата жидкую фазу выпаривали при температуре 40-50°C под вакуумом, после охлаждения до температуры 25-30°C отделяли кристаллы соли. Полученные результаты в пересчете на сухое вещество приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Химический состав тетрагидрата натрийаммонийгидрофосфата

$\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$	Химический состав, масс. %								
	Na_2O	P_2O_5	N	SO_3	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	F
0,42	14,53	34,43	5,95	0,0019	0,015	0,31	0,0015	0,0011	0,0015
0,43	14,65	34,08	5,82	0,0015	0,013	0,26	0,0015	0,0009	0,0015
0,44	14,78	33,71	5,74	0,0013	0,011	0,24	0,0013	0,0009	0,0013
0,45	14,87	33,43	5,67	0,0011	0,010	0,22	0,0011	0,0007	0,0013

Содержание Na_2O в зависимости от исходного соотношения $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5$ изменяется от 14,53 до 14,87%, P_2O_5 от 34,43 до 33,43%, азота от 5,95 до 5,67%. Содержание остальных примесей составляет менее одной сотой процента, за исключением магния. Содержание

магния составляет 0,31-0,22%. По содержанию фтора тетрагидрат натрийаммонийфосфата соответствует требованиям к кормовым фосфатам.

В таблице 4 приведены реологические свойства растворов натрий-аммонийфосфатов.

Таблица 4.

Плотность и вязкость жидкой фазы натрий-аммонийфосфата

pH	Плотность, г/см ³				Вязкость, мПа·с			
	20°C	40°C	60°C	80°C	20°C	40°C	60°C	80°C
6,3	1,240	1,234	1,230	1,228	3,41	2,17	1,42	1,10
6,4	1,242	1,236	1,232	1,230	3,50	2,23	1,49	1,14
6,5	1,244	1,238	1,234	1,232	3,71	2,37	1,59	1,20
6,6	1,246	1,240	1,236	1,234	3,96	2,55	1,68	1,29

С повышением pH растворов плотности и вязкости снижаются незначительно и составляют при температуре 20°C 1,240-1,246 г/см³ и 3,41-3,96 мПа·с.

Повышение температуры растворов приводит к снижению плотности и вязкости растворов. При pH 6,3 повышение температуры с 20 до 80°C плотность снижается с 1,240 г/см³ до 1,230 г/см³, а вязкость при

этих условиях снижается с 3,41 мПа·с до 1,10 мПа·с. Это указывает на приемлемые реологические свойства растворов натрийаммонийфосфата.

Путем сушки растворов тетрагидрата натрийаммонийфосфата при температуре 90°C получен моногидрат дигидрата натрия, химический состав которого приведен в таблице 5.

Таблица 5.

Химический состав моногидрата дегидрофосфата натрия

Na ₂ O/ P ₂ O ₅	Химический состав, масс. %								
	Na ₂ O	P ₂ O ₅	N	SO ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	F
0,42	21,91	52,23	0,44	0,0029	0,023	0,47	0,0023	0,0017	0,0022
0,43	22,13	51,79	0,40	0,0024	0,020	0,42	0,0023	0,0015	0,0021
0,44	22,41	51,38	0,35	0,0020	0,017	0,37	0,0021	0,0014	0,0020
0,45	22,68	50,93	0,31	0,0017	0,015	0,33	0,0020	0,0012	0,0020

По химическому составу моногидрат дегидрофосфата натрия содержит 0,44-0,31 % азота, 0,47-0,33 % MgO, 0,023-0,015% CaO и тысячные проценты других примесей, в том числе и сульфатных.

Выводы. Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения очищенного от сульфатов, полуторных окислов, кальция и фтора моногидрата дегидрофосфата натрия на основе ЭФК

из фосфоритов ЦК путем использования для обессульфачивания карбоната бария из расчета стехиометрической нормы бария на остаточное содержание сульфат ионов и аммонизации обессульфаченной кислоты газообразным аммиаком до pH 4,5-5,0 с последующей нейтрализацией аммонизированного раствора кальцинированной содой до соотношения Na₂O:P₂O₅ = 0,42-0,45.

Список литературы:

1. Винник М.М., Ермакова Л.Н., Зайцев Г.И. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. – Москва: Химия, 1975. – 218 с.
2. ГОСТ 24596.4-81. Фосфаты кормовые. Методы определения кальция. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. – 3 с.
3. Злобина Е.П. Очистка экстракционной фосфорной кислоты от сульфат ионов соединениями стронция. Дисс. ... канд. техн. наук. – М.: РХТИ, 2004.
4. 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.
5. Мирмусаева К.С., Асамов Д.Д., Мирзакулов Х.Ч., Садыков Б.Б., Волынскова Н.В. Исследование процесса нейтрализации очищенной экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Ташкура карбонатом натрия // Химическая технология. Контроль и управления. – Ташкент, 2011. – № 2. – С. 14-20.
6. Патент № 2128623 (РФ). МПК С 01 В 25/234. Способ получения очищенной ортофосфорной кислоты. А.В. Гриневич, С.П. Кочетков, Е.П. Парфенов, В.И. Лембриков, Н.Н. Малахова, В.Г. Никитин, А.В. Катунина. Оpubл. 10.04.1999. Бюл. № 10.
7. Патент № 2492142 (РФ). МПК С01В33/10. Способ получения кремнефторида натрия. Т.В. Шарипов, А.Г. Мустафин, Д.И. Шаяхметов; Оpubл. 10.09.2013. Бюлл. № 33.
8. Патент № IAP 04968 (UZ). МПК 8 С 01 В 25/00. Способ получения фосфата натрия. Х.Ч. Мирзакулов, Д.Д. Асамов, И.И. Усманов, Б.Б. Садыков, Н.В. Волынскова, Б.С. Бардин, К.С. Мирмусаева, Г.Э. Меликулова. - Оpubл. 28.11.2014. - Бюл. № 11.
9. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. – Москва: Госхимиздат, 1967. – 30 с.
10. Райкович Б.М., Владиславич Т.Г., Чирич С.И. Очистка фосфорной кислоты от примесей серной кислоты // Журнал прикладной химии. – Ленинград, 1997. – Т. 70. – № 11. – С. 1897.
11. Усербаева Д.К., Тоиров З.К., Эркаев А.У., Каипбергенов А.Т. Обессульфачивание и очистка от примесей экстракционной фосфорной кислоты. // Химия и химическая технология. 2010. № 2. – С. 2-4.
12. Хужамкулов С.З., Меликулова Г.Э., Мирмусаева К.С., Мирсаидов М.Х., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса осаждения кемнефторида натрия из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов Централных Кызылкумов // Журнал «Химическая технология. Контроль и управление». – Ташкент, 2016. № 1. – С. 34-40.
13. Шамшидинов И.Т. Разработка усовершенствованной технологии производства экстракционной фосфорной кислоты и получения концентрированных фосфорсодержащих удобрений из фосфоритов Каратау и Централных Кызылкумов. Дисс. ... докт. техн. наук, Ташкент, 2017. 193 с.
14. Шарипов Т.В. Переработка фосфоритов Каратау в гексафторсиликат натрия. Дисс. ... канд. тех. наук, Уфа, 2014. -180 с.
15. TSh 6.6-16:2008. Технические условия. Натрий фосфорнокислый технический из экстракционной фосфорной кислоты. Ташкент-Алмалык, 2009. – 10 с.