

## ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТА И ФТОРИДА НАТРИЯ ГИДРОЛИЗОМ КРЕМНЕФТОРИДА НАТРИЯ, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

**Ходжамкулов Сахомиддин Зоирович**

доцент Термезского государственного университета,  
Республика Узбекистан, г. Термез  
E-mail: [saxomiddin@mail.ru](mailto:saxomiddin@mail.ru)

**Мирзакулов Холтура Чориевич**

профессор Ташкентского химико-технологического института,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент  
E-mail: [khchmirzakulov@mail.ru](mailto:khchmirzakulov@mail.ru)

**Меликулова Гавхар Эшбоевна**

ст. преп. Ташкентского химико-технологического института,  
Республика Узбекистан, г. Ташкент

**Номозов Аброр Карим угли**

преп., Термезский филиал Ташкентского государственного технического университета  
имени Ислама Каримова,  
Республика Узбекистана, г. Термез

## OBTAINING OF SILICATE AND SODIUM FLUORIDE BY HYDROLYSIS OF SODIUM SILICON FLUORIDE, SEPARATED FROM EXTRACTIONAL PHOSPHORIC ACID

**Sakhomiddin Khodjamkulov**

associate professor Termez state of university,  
Republic of Uzbekistan, Termez,

**Kholtura Mirzakulov**

professor of Tashkent institute of chemical technology,  
Republic of Uzbekistan, Tashkent

**Gavkhar Melikulova**

senior teacher of Tashkent institute of chemical technology,  
Republic of Uzbekistan, Tashkent

**Abror Nomozov**

teacher Termez branch of the Tashkent state technical university named after Islam Karimov,  
Republic of Uzbekistan, Termiz

### АННОТАЦИЯ

В статье приведены данные по разработке технологии обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов солями натрия с рециклом силиката натрия. Изучено влияние технологических параметров процесса гидролиза кремнефторида натрия выделенного из экстракционной фосфорной кислоты гидроксидом натрия с получением фторида натрия и силиката натрия. Установлены оптимальные технологические параметры процесса гидролиза, разделения твердой и жидкой фазы и рециркуляции промывных растворов силиката натрия. При этом степень гидролиза кремнефторида натрия достигает до 100 %.

### ABSTRACT

The article presents data on the development of a technology for the defluorination of extraction phosphoric acid from phosphates of the Central Kyzylkum with sodium salts with sodium silicate recycle. The influence of the technological parameters of the process of hydrolysis of sodium silicofluoride isolated from extraction phosphoric acid with sodium hydroxide to produce sodium fluoride and sodium silicate was studied. The optimal technological parameters of the process of hydrolysis, separation of solid and liquid phases and recirculation of washing solutions of sodium silicate are established. In this case, the degree of hydrolysis of sodium silicofluoride reaches up to 100%.

**Ключевые слова:** экстракционная фосфорная кислота, метасиликата натрия, фтор, кремнефторид натрия, осаждение, фильтрация, фторид натрия.

**Keywords:** extraction phosphoric acid, sodium metasilicate, fluorine, sodium silicofluoride, precipitation, filtration, sodium fluoride.

В Узбекистане ежегодно сернокислотной экстракции подвергается 716 тыс. т мытого обожженного термоконцентрата, содержащего в среднем 2,7-3,5% фтора. Около 15–20% фтора, присутствующего в составе термоконцентрата, переходит в фосфогипс, а остальные 80 - 85 % переходят в состав экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и газовую фазу, которая улавливается и используется в цикле получения ЭФК. Таким образом, потенциал фосфорнотуковой промышленности республики составляет 14-20 тыс. т фтора в виде соединений в год [1, 2, 5].

Учитывая большой спрос на фтористые соединения на мировом рынке, а также высокую биологическую активность фтора в составе минеральных удобрений, а также опасность с экологической точки зрения, были проведены исследования по осаждению фтора сульфатом и гидрофосфатом натрия в виде кремнефторида натрия [3, 6, 7, 9]. Обесфторивание ЭФК солями щелочных металлов, полученной из фосфоритов Центральных Кызылкумов (ЦК), не дает требуемой степени обесфторивания. Было показано, что обесфторивание необходимо вести в присутствии соединений кислоторастворимого кремния для максимального перевода всего фтора в кремнефторид натрия.

С целью возврата диоксида кремния обратно в начальную стадию процесса, отфильтрованный и

промытый осадок кремнефторида натрия подвергали щелочному гидролизу раствором гидроксида натрия. В результате гидролиза кремнефторид натрия переходит во фторид натрия и раствор силиката натрия [8].

Эксперименты по гидролизу кремнефторида натрия проводили в термостатируемом кварцевом реакторе, снабженном мешалкой, в который помещали оборотный раствор силиката натрия, влажный осадок кремнефторида натрия и кристаллический гидроксид натрия. После завершения реакции гидролиза суспензию переливали в термостатируемые цилиндры, где подвергали отстаиванию. После этого сгущенную часть отфильтровывали, осадок промывали на фильтре водой. Химический анализ проводили известными методами [4].

С целью определения оптимальных технологических параметров процесса проводили исследования влияния нормы гидроксида натрия, концентрации силиката натрия в оборотном растворе, температуры процесса гидролиза, времени гидролиза на степень гидролиза кремнефторида натрия.

Условия проведения эксперимента: температура процесса 40°C, продолжительность процесса – 10 мин, концентрация раствора гидроксида натрия – 40 %, влажность кремнефторида натрия – 30% (табл. 1).

*Таблица 1.*

**Влияние нормы гидроксида натрия на состав жидкой и твердой фаз и степень гидролиза**

Норма NaOH, %	Степень гидролиза, %	Ж:Т	Химический состав твердой фазы, масс. %			Химический состав жидкой фазы, масс. %		
			Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	F	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	F
100	97,35	2,78	72,92	0,69	45,57	8,16	9,10	1,46
105	98,94	2,91	73,46	0,28	45,37	8,98	8,86	1,44
110	99,21	3,05	73,55	0,21	45,34	9,88	8,50	1,43
120	99,56	3,33	73,66	0,12	45,29	11,49	7,85	1,40
130	99,76	3,62	73,73	0,06	45,27	12,87	7,28	1,38
140	99,91	3,92	73,78	0,02	45,25	14,07	6,79	1,36
150	99,99	4,22	73,81	0,01	45,24	15,11	6,35	1,35
160	100,00	4,52	73,81	–	45,24	16,04	5,96	1,33
170	100,00	4,83	73,81	–	45,24	16,86	5,62	1,32
180	100,00	5,15	73,81	–	45,24	17,59	5,31	1,31
190	100,00	5,46	73,81	–	45,24	18,24	5,04	1,30
200	100,00	5,79	73,81	–	45,24	18,83	4,79	1,29

Основное количество кремнефторида натрия гидролизуются уже при стехиометрической норме гидроксида натрия. Введение небольшого избытка гидроксида натрия (до 120% от стехиометрии) позволяет повысить степень гидролиза до 99,6%. Кроме того, введение избытка гидроксида натрия необходимо для поддержания заданного

соотношения Na<sub>2</sub>O:F при подаче щелочного раствора силиката натрия на обесфторивание ЭФК. Кроме того, избыток гидроксида натрия стабилизирует раствор силиката натрия.

Гидролиз кремнефторида натрия щелочью протекает очень быстро, что подтвердилось кинематическими исследованиями. Зависимость степени

гидролиза кремнефторида натрия гидроксидом натрия изучали при норме последнего 120 % от времени при различных температурах (рис. 1).

С повышением температуры скорость гидролиза резко ускоряется. Температура 40-50°C уже является вполне достаточной для проведения реакции

гидролиза. Подобная температура достигается при растворении гидроксида натрия в растворе силиката натрия и реакции взаимодействия кремнефторида натрия со щелочью. Оптимальным временем гидролиза являются: при 20°C – 30 мин, при 40°C – 10 мин при 60°C – 4-5 мин.

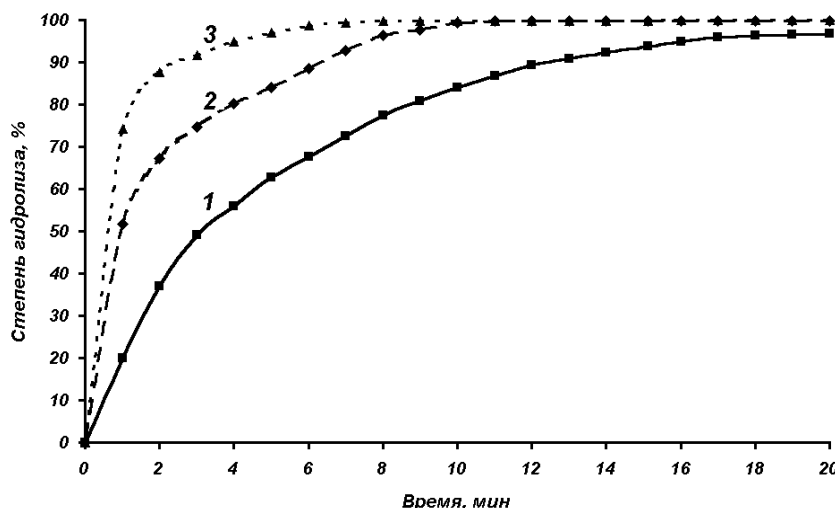


Рисунок 1. Зависимость степени гидролиза кремнефторида натрия от времени при температуре: 1 – 20°C, 2 – 40°C, 3 – 60°C

При промывке осадка фторида натрия образуются разбавленные растворы силиката натрия, которые необходимо утилизировать. В предлагаемой технологии промывные воды возвращаются на стадию гидролиза для поддержания Ж:Т системы и предотвращения потерь.

В связи с этим было изучено влияние концентрации силиката натрия в оборотном растворе на степень гидролиза и химический состав жидкой и твердой фаз (табл. 2). Условия эксперимента:

температура процесса – 40°C, продолжительность – 10 мин, концентрация раствора гидроксида натрия – 40%, влажность кремнефторида натрия – 30%.

Концентрация оборотного раствора силиката натрия влияет очень незначительно на степень гидролиза кремнефторида натрия. Снижение степени гидролиза с повышением концентрации силиката натрия можно объяснить возрастанием вязкости жидкой среды, что уменьшает подвижность ионов.

Таблица 2.

Влияние концентрации оборотного раствора силиката натрия на состав жидкой и твердой фаз и степень гидролиза

Концентрация Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , %	Степень гидролиза, %	Ж:Т	Химический состав жидкой фазы, масс. %			Химический состав твердой фазы, масс. %		
			Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	F	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	F
Норма NaOH – 100 %								
5	97,35	2,37	10,98	11,96	1,25	73,02	0,62	45,54
10	97,15	2,37	13,51	14,35	1,24	72,96	0,66	45,56
15	96,90	2,37	16,03	16,74	1,23	72,89	0,72	45,59
20	96,25	2,38	18,61	19,08	1,21	72,69	0,87	45,66
Норма NaOH – 120 %								
5	99,56	2,80	14,50	10,63	1,25	73,68	0,10	45,29
10	99,52	2,79	17,03	13,07	1,23	73,67	0,11	45,29
15	99,46	2,79	19,55	15,50	1,22	73,65	0,12	45,30
20	99,40	2,79	22,08	17,93	1,21	73,63	0,14	45,30
Норма NaOH – 150 %								
5	99,99	3,44	18,30	9,07	1,24	73,81	0,01	45,24
10	99,95	3,43	20,83	11,52	1,22	73,79	0,01	45,24
15	99,90	3,43	23,37	13,96	1,21	73,78	0,02	45,25
20	99,87	3,43	25,91	16,41	1,20	73,77	0,03	45,25

Для проведения гидролиза кремнефторидов натрия можно применять обратные растворы любых концентраций, но при повышении концентрации обратного раствора свыше 30 % возрастает вязкость образующейся пульпы.

На рис. 2 представлены данные по осветлению суспензии фторида натрия в растворе силиката натрия. Как видно из рисунка кристаллы фторида натрия оседают достаточно быстро. Степень осветления раствора увеличивается с повышением температуры.

Так, при продолжительности процесса 20 минут степень осветления составляет 57,13% при температуре 20°C, 61,21% при температуре 40°C и 72,01% при температуре 60°C. Увеличение продолжительности процесса до 35 минут повышает степень осветления до 63,08%, 58,1% и 81,12%, соответственно. При продолжительности процесса 60 минут степень осветления составляет 72,21%, 81,17% и 88,13%, соответственно.

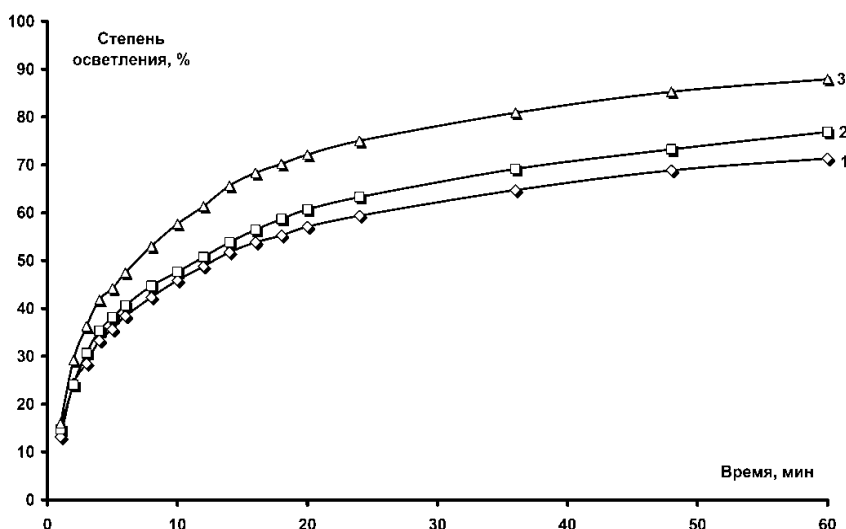


Рисунок 2. Влияние продолжительности процесса на степень осветления суспензии фторида натрия в растворе силиката натрия при температуре: 1 – 20°C, 2 – 40°C, 3 – 60°C

Рентгенофазовые исследования продукта подтверждают результаты химических анализов (рис. 3). На рентгенограммах наиболее интенсивные

межплоскостные расстояния (2,74, 2,36 и 1,635 Å) относятся к фториду натрия.

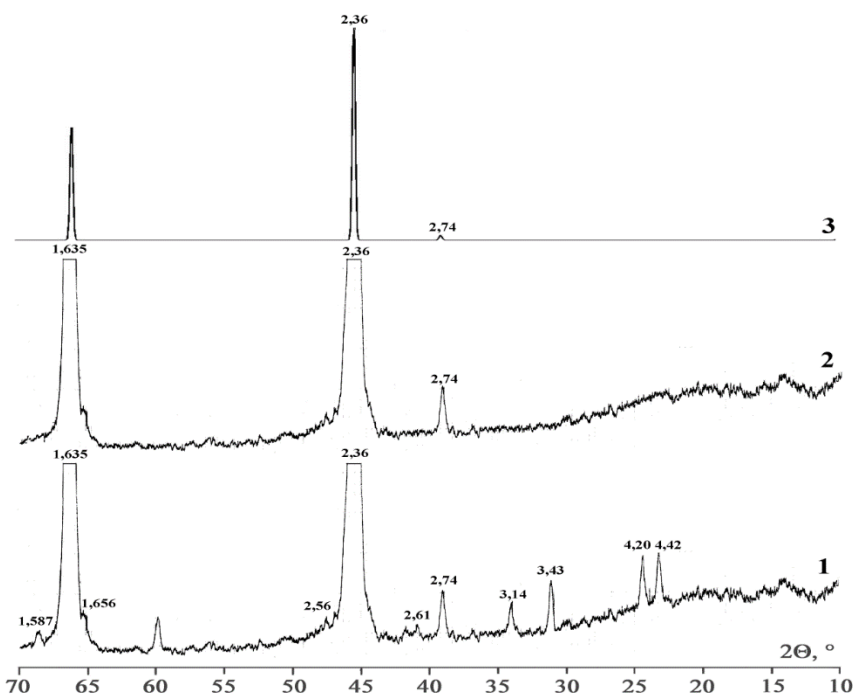


Рисунок 3. Рентгенограмма осадка, образующегося при гидролизе  $Na_2SiF_6$ : 1 – норма NaOH – 100 %, 2 – норма NaOH – 120 %, 3 – эталонная рентгенограмма NaF

При норме гидроксида натрия 100% на рентгенограмме осадка NaF наблюдаются межплоскостные расстояния (4,42; 4,20; 3,43; 3,14; 1,785; 1,656 и 1,587 Å), относящиеся к негидролизованному кремнефториду натрия и NaHF<sub>2</sub>. С увеличением нормы NaOH до 120% эти межплоскостные расстояния исчезают, что свидетельствует о чистоте полученного фторида натрия.

Таким образом, проведенные исследования гидролиза кремнефторида натрия гидроксидом

натрия в обратном растворе силиката натрия, позволили получить фторид натрия, содержащий свыше 98% основного вещества. Оптимальными условиями гидролиза являются норма гидроксида натрия не менее 100%, при температуре 40°C, продолжительности процесса не менее 10 минут. Концентрацию силиката натрия можно поднять до 40% путем проведения реакции гидролиза в среде обратного раствора силиката натрия с концентрацией 5-20%.

#### Список литературы:

1. Беглов Б.М., Намазов Ш.С. Фосфориты Центральных Кызылкумов и их переработка. – Ташкент, 2013, 460 с.
2. Волынскова Н.В., Меликулова Г.Э., Усманов И.И., Мирзакулов Х.Ч. Экстракционная фосфорная кислота из мытого, обожженного фосконцентрата Центральных Кызылкумов. // *Universum: Технические науки: электрон научн. журн.* 2019, № 1(58). С. 77-81.
3. 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.
4. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. // Винник М.М., Ермакова Л.Н., Зайцев Г.И. – М.: Химия, 1975. – 218 с.
5. Мирзакулов Х.Ч. Физико-химические основы и технология переработки фосфоритов Центральных Кызылкумов. Ташкент, 2019, 412 с.
6. 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.
7. Хужамкулов С.З., Асамов Д.Д., Бардин С.В., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты Центральных Кызылкумов солями натрия // *Журнал «Химия и химическая технология»* - Ташкент, 2008. №2. -С. 16-19.
8. Хужамкулов С.З., Асамов Д.Д., Бардин С.В., Мирзакулов Х.Ч. Разработка технологии обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты Центральных Кызылкумов с рециклом силиката натрия. // *Журнал «Химия и химическая технология»* – Ташкент, 2008. № 4. – С. 41-45.
9. Шамшидинов И.Т., Кан Н.Р., Усманов И.И., Мирзакулов Х.Ч. Исследование процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов // *«Узбекский химический журнал»* – Ташкент, 2017. № 2. -С. 47-52.