

2020

RESEARCH OF THE PROCESS OF DEFORMATION OF EXTRACTATIONAL PHOSPHORIC ACID FROM PHOSPHORITES OF CENTRAL KYZYLKUM

KHODJAMKULOV Sakhomiddin

Tashkent Chemical-Technological Institute, saxomiddin@mail.ru

MIRZAKULOV Kholtura

Tashkent Chemical-Technological Institute, khchmirzakulov@mail.ru

MELIKULOVA Gavkhar

Tashkent Chemical-Technological Institute, melikulova@mail.ru

USMANOV Ilkham

Tashkent Chemical-Technological Institute, ift2015@mail.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

 Part of the [Materials Science and Engineering Commons](#)

Recommended Citation

Sakhomiddin, KHODJAMKULOV; Kholtura, MIRZAKULOV; Gavkhar, MELIKULOVA; and Ilkham, USMANOV (2020) "RESEARCH OF THE PROCESS OF DEFORMATION OF EXTRACTATIONAL PHOSPHORIC ACID FROM PHOSPHORITES OF CENTRAL KYZYLKUM," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 18 , Article 7.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol18/iss2/7>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

RESEARCH OF THE PROCESS OF DEFORMATION OF EXTRACTATIONAL PHOSPHORIC ACID FROM PHOSPHORITES OF CENTRAL KYZYLKUM

Sakhomiddin Zoirovich KHODJAMKULOV (saxomiddin@mail.ru), Kholtura Chorievich MIRZAKULOV (khchmirzakulov@mail.ru), Gavkhar MELIKULOVA (melikulova@mail.ru), Ilkham USMANOV (ift2015@mail.ru)
Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan

The purpose of this research was to determine the optimal technological parameters for the purification of extraction phosphoric acid based on phosphorites of Central Kyzylkum from fluorine by precipitation with sodium salts. The influence of the norm of sodium silicate and the total norm of sodium carbonate and sodium metasilicate salts on the chemical composition and degree of precipitation of sodium silicofluoride was research. It is shown that the optimal norm of sodium metasilicate is the stoichiometric norm for binding fluorine present in the extraction phosphoric acid to silicofluoride and the total norm of sodium salts is 120-140%, the temperature is 70°C. Separation of the liquid and solid phases by settling is preferably carried out at a temperature of 30°C and a process duration of 120 minutes.

Keywords: extraction phosphoric acid, metasilicate, sodium carbonate, defluorination, settling, degree of defluorination, sodium silicofluoride

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБЕСФТОРИВАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ

Сахомиддин Зоирович ХОДЖАМКУЛОВ (saxomiddin@mail.ru), Холтура Чориевич МИРЗАКУЛОВ (khchmirzakulov@mail.ru), Гавхар Эшбоевна МЕЛИКУЛОВА (melikulova@mail.ru), Ильхам Икрамович УСМАНОВ (ift2015@mail.ru)
Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

Целью данного исследования было установление оптимальных технологических параметров очистки экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов от фтора методом осаждения солями натрия. Проведены исследования влияния нормы силиката натрия и суммарной нормы солей натрия – карбоната и метасиликата натрия на химический состав и степень осаждения кремнефторида натрия. Показано, что оптимальной нормой метасиликата натрия является стехиометрическая норма на связывание имеющейся в экстракционной фосфорной кислоте фтора в кремнефторид и суммарная норма солей натрия 120-140%, температура 70°C.

Разделение жидкой и твердой фаз методом отстаивания желательнее проводить при температуре 30°C и продолжительности процесса 120 минут.

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, метасиликат, карбонат натрия, обесфторивание, отстаивание, степень обесфторивания, кремнефторид натрия

MARKAZIY QIZILQUM FOSFORITLARIDAN EKSTRAKTSION FOSFORIK KISLOTA DEFTORIVATSIYASI JARAYONINI O'RGANISH

Saxomiddin Zoirovich XODJAMKULOV (saxomiddin@mail.ru), Xoltura Choriyevich MIRZAKULOV (khchmirzakulov@mail.ru), Gavhar Eshboyevna MELIKULOVA (melikulova@mail.ru), Ilxom Ikramovich USMANOV (ift2015@mail.ru)
Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

Ushbu tadqiqotning maqsadi Markaziy Qizilqum fosforitlaridan olingan ekstraksiyon fosfor kislotasini natriy tuzlari bilan cho'kirtirish usulida flordan tozalashning optimal texnologik parametrlarini aniqlash. Natriy silikat me' yori, natriy karbonat va metasilikat natriy tuzlarining umumiy me' yorining kimyoviy tarkibi va natriy kremniyftoridning cho'kish darajasiga ta'siri bo'yicha tadqiqotlar o'tkazildi. Ekstraksiyon fosfor kislotasidagi ftorning kremniyftorid bilan bog'lanish uchun stexiometrik jihatdan natriy metasilikatning optimal me' yori va natriy tuzlarining umumiy me' yori 120-140%, harorat 70°C ekanligini ko'rsatdi.

Suyuq va qattiq fazalarni tindirish usuli bilan ajratish 30°C haroratida va jarayonning davomiyligi 120 daqiqada amalga oshirildi.

Kalit so'zlar: ekstraksiyon fosfor kislotasi, metasilikat, natriy karbonat, ftorsizlantirish, tinitish, ftorsizlantirish darajasi, natriy kremniyftorid

Введение

Фосфор и его соединения играют важную роль в жизнедеятельности всех живых организмов и растительного мира наряду с углеродом, кислородом, азотом, водой [1-3]. В природе фосфор находится в виде апатитовых и фосфоритовых руд, которые перерабатываются в экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК) и фосфорсодержащие удобрения [4-6]. До 90 % добываемых природных фосфатов перерабатывается на ЭФК. Апатиты и фосфориты содержат в среднем 2,7-3% фтора, а получаемая кислота содержит до 15% примесей, из которых основными являются ионы фтора, сульфатов, катионы железа, алюминия, кальция, магния и др. Фтористые соединения присутствуют в фосфорной кислоте в виде фтористоводородной, кремнефтористоводородной кислот и в виде сложных соединений [7-10]. Несмотря на все возрастающие потребности мировой экономики в соединениях фтора в настоящее время он практически не извлекается и остается в составе минеральных удобрений. Фтористые соединения оказывают самое вредное воздействие на растительный мир. Достаточно отметить, что для растений безопасной концентрацией фтористых соединений является 0,00017-0,00023 мг/м³ в пересчете на фтор,

что значительно ниже ПДК – 0,005 мг/м³ [11]. В присутствии минеральных NPK удобрений количество поглощаемого растениями фтора возрастает [12].

В научно-технической литературе имеется множество публикаций по очистке фосфорнокислых растворов - экстракционная очистка органическими растворителями, ионный обмен, перекристаллизация, метод осаждения и электрохимический метод [7]. Однако не все перечисленные направления пригодны для очистки ЭФК в условиях Узбекистана. Метод ионного обмена неприемлем из-за высокого содержания примесей в исходной кислоте, метод перекристаллизации из-за низкой концентрации P₂O₅, неэффективен и электрохимический метод. Экстракционная очистка ЭФК требует специальных органических растворителей, которых нет в республике и которые, пожаро- и взрывоопасны. Наиболее подходящим и приемлемым методом очистки ЭФК от фтора и сопутствующих примесей является метод осаждения.

Наиболее простым и дешевым способом обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты является осаждение фтора в виде кремнефторидов щелочных металлов [13-15]. Однако, предыдущие исследования показали, что содержание кислоторастворимого кремния в ЭФК недостаточно

для полного перевода всего фтора в кремнефторид натрия, что и обуславливает низкую степень обесфторивания [14-16]. В связи с этим были поставлены эксперименты по обесфториванию ЭФК солями натрия в присутствии силиката натрия, с целью коррекции соотношения $\text{SiO}_2 : \text{F}$ в ЭФК.

Методы исследований.

Для экспериментов использовали ЭФК, полученную на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов (ЦК), следующего химического состава (масс. %): $\text{P}_2\text{O}_5 - 20,89$; $\text{CaO} - 0,24$; $\text{MgO} - 1,2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1,33$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,90$; $\text{F} - 1,21$; $\text{SO}_3 - 3,60$; $\text{Na} - 0,12$. Анализы исходной и обесфторенной ЭФК, а также осадка кремнефторида натрия на P_2O_5 , CaO , F , SO_4 и др. проводили по стандартным методикам [17]. Опыты по обесфториванию ЭФК проводили на лабораторной установке, состоящей из стеклянного кварцевого реактора, помещенного в термостат. Реактор был снабжен мешалкой, обеспечивающей интенсивное перемешивание. Скорость вращения электродвигателя регулировали реостатом и измеряли тахометром.

В ходе экспериментов варьировали норму силиката натрия на образование кремнефторида натрия, суммарную норму ионов натрия, температуру и продолжительность процесса.

Результаты и их обсуждение

Эксперименты проводили силикатом натрия с концентрацией 20%, продолжительности процесса 30 мин, при температуре 70°C , продолжительности отстаивания 120 мин. Суммарную норму солей натрия варьировали от 100 до 200%, а норму силиката натрия поддерживали 100, 102 и 105%. Полученные результаты приведены в таблице 1.

При увеличении нормы ионов натрия до 140% с шагом 10% прирост степени обесфторивания в среднем составляет 7,33, 6,00 и 7,00% для нормы силиката натрия 100, 102 и 105%, соответственно. Это объясняется увеличением концентрации фосфат ионов, образующихся при реакции гидроксида натрия с ЭФК. Дальнейшее увеличение нормы суммы ионов натрия существенного влияния на степень обесфторивания не оказывает. С увеличением нормы на каждые 10% прирост степени обесфторивания в среднем составляет 0,39, 0,23 и 0,137% для нормы силиката натрия 100, 102 и 105%, соответственно.

С увеличением суммарной нормы ионов натрия сверх стехиометрической на осаждение фтора степень обесфторивания повышается, причем наиболее резко она увеличивается до нормы 120-130%. С увеличением нормы силиката натрия сверх стехиометрической на полное осаждение фтора степень обесфторивания снижается. В среднем с увеличением нормы силиката натрия сверх стехиометрической на каждый 1% степень обесфторивания уменьшается на 0,86%. Это явление можно объяснить увеличением степени пересыщения ЭФК кремнефторидом натрия, в результате чего образуется мелкодисперсный осадок, который не отстаивается в течение более

Таблица 1
Влияние нормы Na_2SiO_3 и Na_2CO_3 на состав ЭФК и степень обесфторивания (γ_{F})

Норма ионов Na, %	Состав очищенной ЭФК, масс. %			γ_{F} , %
	P_2O_5	F	Na_2O	
Норма SiO_2 на образование $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - 100\%$				
100	20,187	0,422	0,263	63,43
110	20,198	0,338	0,280	70,70
120	20,210	0,255	0,297	77,97
130	20,201	0,231	0,346	79,99
140	20,193	0,208	0,396	82,01
150	20,179	0,199	0,453	82,72
160	20,166	0,191	0,511	83,43
200	20,103	0,185	0,755	83,93
Норма SiO_2 на образование $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - 102\%$				
100	20,174	0,400	0,248	65,33
110	20,179	0,335	0,275	70,92
120	20,184	0,271	0,303	76,52
130	20,176	0,245	0,351	78,76
140	20,169	0,219	0,399	81,00
150	20,155	0,212	0,457	81,56
160	20,141	0,206	0,516	82,12
200	20,076	0,205	0,762	82,12
Норма SiO_2 на образование $\text{Na}_2\text{SiF}_6 - 105\%$				
100	20,130	0,441	0,266	61,71
110	20,137	0,371	0,21	67,74
120	20,144	0,302	0,316	73,77
130	20,137	0,272	0,362	76,38
140	20,131	0,242	0,408	79,00
150	20,116	0,239	0,468	79,23
160	20,101	0,236	0,528	79,46
200	20,038	0,233	0,773	79,65

2 часов. При увеличении нормы силиката натрия образуется гелеобразный осадок, который очень плохо отделяется.

Таким образом, в технологическом процессе следует избегать увеличения нормы силиката натрия сверх стехиометрической. Оптимальной суммарной нормой ионов натрия следует считать 120-140%.

Эксперименты по определению зависимости степени обесфторивания, ЭФК от продолжительности взаимодействия щелочного раствора силиката натрия с ЭФК проводили при концентрации раствора силиката натрия – 20%, норме силиката натрия – 100%, суммарной норме ионов натрия – 130%, температуре – 70°C . С увеличением продолжительности процесса степень обесфторивания увеличивается, что объясняется большей полнотой протекания реакции с увеличением продолжительности контакта между компонентами (табл. 2).

Реакция обесфторивания завершается уже в течение 30 мин. При этом через 10 мин. достигается степень обесфторивания, составляющая 95,75% от достигаемой за 60 мин., через 20 мин. – 97,73% и через 30 мин. – 99,13%. Данные экспериментов по определению влияния температуры на степень обесфторивания ЭФК, приведенные в таблице 3, показали,

Таблица 2

Влияние продолжительности процесса на состав обесфторенной ЭФК и степень обесфторивания (γ_F) Na_2SiO_3

Время, мин	Состав очищенной ЭФК, масс. %			γ_F , %
	P_2O_5	F	Na_2O	
10	20,191	0,262	0,332	77,31
20	20,197	0,244	0,322	78,91
30	20,201	0,231	0,315	80,04
40	20,203	0,225	0,312	80,51
50	20,204	0,224	0,311	80,62
60	20,204	0,223	0,311	80,74

Таблица 4

Влияние продолжительности процесса отстаивания на химический состав ЭФК и степень обесфторивания

Время, мин.	Химический состав ЭФК, масс. %			γ_F , %
	P_2O_5	F	Na_2O	
30	20,17	0,32	0,37	72,21
60	20,20	0,23	0,32	80,03
90	20,21	0,20	0,30	82,56
120	20,21	0,19	0,30	83,34
150	20,22	0,19	0,30	83,69

что с повышением температуры процесса степень обесфторивания повышается практически линейно.

При повышении температуры на каждые 10°C степень обесфторивания в среднем увеличивается на 1,74%. Следовательно, этот процесс более выгодно вести при относительно высоких температурах, но для этого необходимо подогревать поступающую на обесфторивание ЭФК, а это требует затрат энергоресурсов. Поэтому процесс целесообразно вести при

Таблица 3

Влияние температуры процесса на состав ЭФК и степень обесфторивания

Температура, $^\circ\text{C}$	Состав очищенной ЭФК, масс. %			γ_F , %
	P_2O_5	F	Na_2O	
Обесфторивание				
40	20,185	0,280	0,341	75,75
50	20,193	0,257	0,329	77,76
60	20,199	0,238	0,319	79,41
70	20,201	0,231	0,315	80,04
80	20,205	0,221	0,310	80,90

температуре кристаллизации и отстаивания гипса из ЭФК $60-70^\circ\text{C}$.

Эксперименты по определению влияния времени отстаивания на состав ЭФК и степень обесфторивания при суммарной норме ионов натрия – 130%, продолжительности процесса 30 мин., температуре 70°C , температуре отстаивания 30°C показали, что оптимальным временем отстаивания является 120 мин. (табл. 4). При этом содержание P_2O_5 в составе ЭФК составляет 20,21%, фтора 0,19% и Na_2O 0,30%. Степень обесфторивания составляет 83,34%.

Заключение

Проведенные исследования по обесфториванию ЭФК из фосфоритов Центральные Кызылкумов показали возможность очистки кислоты от фтора в присутствии килоторастворимого метасиликата натрия. Оптимальной нормой метасиликата натрия является стехиометрическое количество на образование кремнефторида натрия при суммарной норме солей натрия 120-140%.

REFERENCES

1. Fosfor – «element zhizni», yego vozrastayushchaya rol' dlya chelovechestva. Fosfaty na rubezhe XXI veka [Phosphorus is the "element of life", its growing role for humanity. Phosphates at the turn of the 21st century] Moscow-Almaty, Zhanatas Publ., 1996. 108 p.
2. Fosfaty v XXI veke [Phosphates in the 21st century]. Almaty-Taraz, Zhanatas Publ., 2006. 201 p.
3. Adrianov S.N., Sushenitsa B.A. Rol' fosfora v sovremennom zemledelii Rossii. [The role of phosphorus in modern agriculture in Russia]. *Plodorodiye*. 2004, № 3, pp. 13-15.
4. Beglov B.M., Namazov Sh.S. Fosfority Tsentral'nykh Kyzylkumov i ikh pererabotka [Phosphorites of the Central Kyzylkum and their processing]. Tashkent, 2013. 460 p.
5. Mirzakulov Kh.Ch. Fiziko-khimicheskiye osnovy i tekhnologiya pererabotki fosforitov Tsentral'nykh Kyzylkumov [Physico-chemical fundamentals and phosphorite processing technology of the Central Kyzylkum]. Tashkent, 2019. 412 p.
6. Wang H., Li R., Fan C., Feng J., Jiang Sh., Han Zh. Removal of fluoride from the acid digestion liquor in production process of nitrophosphate fertilizer. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2015, vol. 180, pp. 122-129. doi: 10.2016/j.jflchem.2015.09.009.
7. Bushuev N.N. Tekhnologiya glubokoy ochistki EFK – odno iz prioretitnykh napravleniy malotonnazhnoy khimii. Trudy NIUIF. 85 let. [The deep purification technology of EPA is one of the priority areas of small-tonnage chemistry. Transactions of NIUIF. 85 years old]. Moscow, 2004, pp. 96-104. (In Russ.)
8. Kopylev B.A. Tekhnologiya ekstraktsionnoy fosfornoy kisloty [Technology of extraction phosphoric acid]. Moscow, Khimiya Publ., 1981. 224 p.
9. Kochetkov S.P., Smirnov N.N., Ilin A.P. Konsentrirovaniye i ochistka ekstraktsionnoy fosfornoy kisloty [Concentration and purification of phosphoric acid extraction]. Ivanovo. 2007. 304 p.
10. El Guendouzi M., Skafi M., Rifai A. Hexafluorosilicate Salts in Wet Phosphoric Acid Processes: Properties of $\text{X}_2\text{SiF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ with $\text{X} = \text{Na}^+$, K^+ , or NH_4^+ in Aqueous Solutions at 353.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2016, no. 4, pp. 1-8. doi: 10.1021/acs.jced.5b00866.
11. Gromov B.V., Zaytsev V.A. Vozdeystviye flora na sel'skokhozyaystvennyye kul'tury [The impact of fluoride on crops]. *Khimiya i zhizn'*, 1971, no. 9. pp. 38-40.
12. Halitov A.Kh., Rozin V.I. [About the need to exclude fluoride from the composition of mineral fertilizers] *Sbornik materialov konferentsii «V kn. Intensifikatsiya sel'skokhozyaystvennogo proizvodstva i problemy okruzhayushchey sredy»* [Collection of materials Conference "Intensification of agricultural production and environmental problems"]. Moscow, 1980. pp. 89-90.
13. Zaytsev V.A., Novikov A.A., Rodin V.I. Proizvodstvo fluoridnykh soedineniy pri pererabotke fosfatnogo syr'ya. [Production of fluoride compounds in the processing of phosphate raw materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1982. 247 p.
14. Khujamkulov S.Z., Melikulova G.E., Mirmusayeva K.S., Mirsaidov M.Kh., Mirzakulov Kh.Ch. Issledovaniye protsessa osazhdeniya kemneflorida natriya iz ekstraktsionnoy fosfornoy kisloty na osnove fosforitov Tsentral'nykh Kyzylkumov [Investigation of processes obtaining sodium fluosilicate from extraction phosphoric acid on the base of phosphorites of Central Kyzylkum]. *Khimicheskaya tekhnologiya. Kontrol' i upravleniye*, 2016, no. 1. pp. 34-40.
15. Khodjamkulov S.Z., Khayitov Sh.M., Mirzakulov Kh.Ch., Melikulova G.E. Issledovaniye protsessa obesfloviraniya ekstraktsionnoy fosfornoy kisloty Tsentral'nykh Kyzylkumov solyami kaliya [Investigation of the process of defluorination of extraction phosphoric acid in Central Kyzylkum with potassium salts]. *Razvitiye nauki i tekhnologii*, 2019, no. 3. pp. 41-45.
16. Khodjamkulov S.Z., Nomofov A.K., Melikulova G.E., Mirzakulov Kh.Ch. Issledovaniye obesfloviraniya ekstraktsionnoy fosfornoy kisloty Tsentral'nykh Kyzylkumov v prisutstviy oksida kremniya [The research of defluorination of extraction phosphoric acid of the Central Kyzylkum in the presence of silicon oxide]. *Universum: Technical sciences*, 2019, no. 2. (In Russ.) Available it: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/6952>. (accessed 26.02.2019).
17. Vinnik M.M., Urbanov L.N. e a. Metodi analiza fosfatnogo sir'ya, fosfornix i kompleksnix udobreniy, kormovix fosfatov [Methods of analysis of phosphate raw materials, phosphate and complex fertilizers, feed phosphates]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 218 p.