

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФОСФАТНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ МОЮЩИХ СРЕДСТВ И ЖИДКИХ КОМПЛЕКИСНЫХ УДОБРЕНИЯ

Мирзамудродова Д Д
Эркаева Н.А

Для получения триполифосфата натрия использовалась экстракционная фосфорная кислота из фосфоритов Центральных Кызылкумов дигидратным методом.

Исследование химического состава экстракционной фосфорной кислоты спектральным анализом методом МС индукционно-связанной плазмы показало, что в ЭФК содержится 14,0 % P₂O₅, количество SO₃ достигает 1,9 %. Наличие оксидов MgO, Fe₂O₃ и Al₂O₃ незначительно и составляет 0,35; 0,86 и 2,09 % соответственно.

Наличие фтора в кислоте определяли при помощи иономера с селективными электродом «F-».

Химический состав экстракционной фосфорной кислоты, полученной из фосфоритов Центральных Кызылкумов, (масс.%): P₂O₅ -14; SO₃ -1,9; CaO -0,15; MgO -0,35; Fe₂O₃ -0,86; Al₂O₃ -0,71; SiO₂ - 0,2; As -0,000325; Pb-0,000013; F-1,21.

В ЭФК имеются ряд ядовитых примесей, наличие которых недопустимо для производства фосфатов. Количество As – 0,000325 %; Pb - 0,000013%; F –1,21%.

С целью очистки от соединений фтора к ЭФК (10 л) добавляли фосфорит Центральных Кызылкумов в количестве 250 г. Химический состав фосфорита определяли методом индукционно-связанной плазмы, наличие фтора - при помощи иономера с селективными электродом «F-».

Химический состав фосфорита Центральных Кызылкумов, используемого для получения ЭФК, (масс.%): P₂O₅-10; CaO -51; MgO-0,42; Fe₂O₃-2,09; Al₂O₃ - 2,36; SiO₂-1,07; As-0,00073; Pb-0,0002425; F-2,0.

Кислота содержит 1,9% SO₃. Наличие соединений серы также недопустимо в кислоте, поэтому в экстракционную фосфорную кислоту, полученную из фосфоритов Центральных Кызылкумов (10 л), добавляли кальцинированную соду в количестве 156 г.

Синтезированный раствор перемешивали в течение 2 часов при температуре 70°C. После вышеуказанных стадий очистки, раствор отфильтровывали и далее анализировали изменение химического состава фосфорной кислоты методом индукционно-связанной плазмы; наличие фтора определяли при помощи иономера с селективными электродом «F-».

Химический состав экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов, полученной после очистки (масс.%): P₂O₅-23; SO₃-

0,04; CaO-0,9; MgO-0,42; Fe₂O₃-1,2; Al₂O₃-0,72; SiO₂-0,03; As-0,00019; Pb-2,3•10⁻⁶; F-0,2;

После очистки содержание основного компонента (P₂O₅) в растворе значительно увеличилось до 23 %. Содержание фтора уменьшилось в 6 раз (было 1,21% - стало 0,2%); содержание оксида серы уменьшилось почти в 10 раз (было 1,9% - стало 0,04%). Это говорит о том, что достигнута высокая степень очистки:

от соединений фтора: $x_F = 84\%$;

от серосодержащих соединений: $x_{SO_3} = 98\%$.

Данный раствор после очистки от соединений сульфатов и фтора, может быть в дальнейшем использован в технологии получения триполифосфата натрия.

С целью повышения содержания основного компонента в готовом продукте полученный раствор после разделения на три части упаривали до трёх концентраций: 40%, 50% и 55% в расчете на P₂O₅.

После процесса упаривания для определения химического состава растворы анализировали методом индукционно-связанной плазмы и при помощи иономера с селективными электродами.

Полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав концентрированной экстракционной фосфорной кислоты

Компоненты	Концентрация очищенной ЭФК, %		
	40	50	55
Содержание компонентов, масс. %			
SO ₃	0,02	0,015	0,05
CaO	0,27	0,76	0,92
MgO	0,83	1,0	1,35
Fe ₂ O ₃	1,4	2,0	2,27
Al ₂ O ₃	1,55	2,1	2,27
SiO ₂	$5,136 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
As	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Pb	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$12 \cdot 10^{-6}$	$13 \cdot 10^{-6}$
F	<0,001	<0,001	<0,001

Как видно из таблицы 1, содержание основного вещества (P₂O₅) увеличилось. Так, если в исходной экстракционной фосфорной кислоте, полученной из фосфоритов Центральных Кызылкумов, содержание P₂O₅ достигало 19%, то в частично очищенной и упаренной ЭФК, этот показатель увеличился до 40 - 55%.

Содержание серосодержащих соединений значительно уменьшилось. Количество SO₃ достигло 0,02-0,05% в зависимости от концентрации упаренных растворов.

Содержание фтора, как видно из таблицы 1, во всех концентрированных ЭФК значительно уменьшилось и не превышает предельно допустимую концентрацию.

Содержание свинца с увеличением концентрации ЭФК увеличивается незначительно.

Важное значение в технологических процессах имеет транспортировка промежуточных продуктов. С этой целью были изучены реологические свойства упаренных растворов экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов.

Было изучено влияние температуры в пределах от 20°C до 60°C на свойства упаренных кислот.

Реологические свойства упаренных растворов показаны в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость плотности от температуры и концентрации упаренных растворов, г/см³

Температура, °C	Концентрация очищенной ЭФК, %		
	40	50	55
20	1,49	1,70	1,85
40	1,48	1,69	1,84
60	1,47	1,68	1,82

Изучение реологических свойств упаренных растворов при различных температурах показало, что с ростом их концентрации плотность растворов увеличивается. Так, например, если при температуре 20°C 40%-ный раствор имеет плотность 1,49 г/см³, то повышение концентрации растворов до 55% привело к ее увеличению до 1,85 г/см³. Такая же закономерность наблюдается и при увеличении температуры до 40 и 60°C. Установлено, что с ростом температуры плотность вышеуказанных растворов уменьшается. Так, например, при 20°C 40%-ный раствор имеет плотность 1,49 г/см³, а с увеличением температуры до 60°C плотность данного раствора уменьшилась до 1,47 г/см³.

Наличие в готовом продукте примесей тяжелых металлов и полуторных оксидов также недопустимо. С целью очистки ЭФК от соединений тяжелых металлов и полуторных оксидов упаренные до 40, 50, 55% в пересчете на P2O5 кислоты аммонизировались до pH 3,2–3,5 газообразным аммиаком.

После процесса аммонизации полученные плавы полифосфата аммония (ПФА) анализировали методом индукционно-связанной плазмы и при помощи иономера с селективными электродом «F-». Полученные данные приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, количество основного компонента (P2O5) после процесса аммонизации увеличилось до 55,61; 58,53 и 61,93% в зависимости от концентрации плавов, полученных на основе 40, 50 и 55% ный экстракционной фосфорной кислоты соответственно.

Таблица 3

Химический состав плавов ПФА после процесса аммонизации

Компоненты	Концентрация очищенной ЭФК, %		
	40	50	55
Содержание компонентов в плавах, масс. %			
P ₂ O ₅ общ	55,61	58,53	61,93
P ₂ O ₅ орто.	47,81	51,48	46,20
P ₂ O ₅ поли.	1,79	7,02	15,73
P ₂ O ₅ поли./ P ₂ O ₅ общ	3,6	12	25,4
N	8,26	8,60	8,30
SO ₃	0,1	0,14	0,21
CaO	0,12	0,13	0,15
MgO	0,64	0,67	0,86
Fe ₂ O ₃	0,34	0,55	1,11
Al ₂ O ₃	0,53	1,0	1,56
SiO ₂	8,96·10 ⁻⁴	0,00164	0,018
As	1,3·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁴	1,54·10 ⁻⁴
Pb	5,98·10 ⁻⁶	0,66·10 ⁻⁵	8,6·10 ⁻⁶
F	-	-	-

Значительно уменьшилось количество примесей в растворах различной концентрации. Количество MgO в 40%-ном растворе уменьшилось до 0,64%, Fe₂O₃ - до 0,34%, Al₂O₃ - до 0,53%, Pb - до 5,98·10⁻⁶.

То же самое можно наблюдать и в плавах на основе 50 и 55-ной ЭФК. Количество MgO в плаве на основе 50-ной фосфорной кислоты уменьшилось до 0,67%, Fe₂O₃ - до 0,55%, Al₂O₃ - до 1,0%, Pb - до 0,66·10⁻⁵.

Количество MgO в плаве на основе 55%-ной фосфорной кислоты уменьшилось до 0,86%, Fe₂O₃ - до 1,11%, Al₂O₃ - до 1,56%, Pb - до 8,6·10⁻⁶.

Количество Nобщ. с увеличением концентрации также увеличивается и достигает 8,26; 8,60; 8,30 % в зависимости от концентрации плавов, полученных на основе 40%-й, 50%-й и 55%-й экстракционной фосфорной кислоты соответственно.

Таким образом, в результате аммонизации упаренной экстракционной фосфорной кислоты были получены соединения с содержанием вредных примесей в границах предельно допустимой концентрации.

После аммонизации ЭФК образовались кристаллы, растворимость которых изучалась при температуре 80°C. С этой целью растворением веществ в воде были приготовлены их насыщенные растворы.

Образовавшуюся суспензию разделяли фильтрованием на твердую и жидкую фазы. Твердая и жидкая фазы исследовались на содержание в них P₂O₅общ., P₂O₅орто. и фтора. Полученные данные приведены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что с увеличением концентрации упаренных растворов количество твердой фазы уменьшается, а содержание P₂O₅общ. уменьшается, а P₂O₅орто. же, наоборот относительно увеличивается. Так, при увеличении концентрации упаренного раствора с 40 до 55%, количество P₂O₅ общ. увеличивается почти в 1,33 раза. Так у 40%-ного упаренного раствора оно равно 13,6, а у 50%-ного 10,2, т.е. уменьшается на 3,4%.

На рис.1 показана линия растворимости аммонийных солей в зависимости от концентрации исходной очищенной экстракционной фосфорной кислоты. Необходимо отметить, что с увеличением концентрации очищенной экстракционной фосфорной кислоты количество твердой фазы уменьшается.

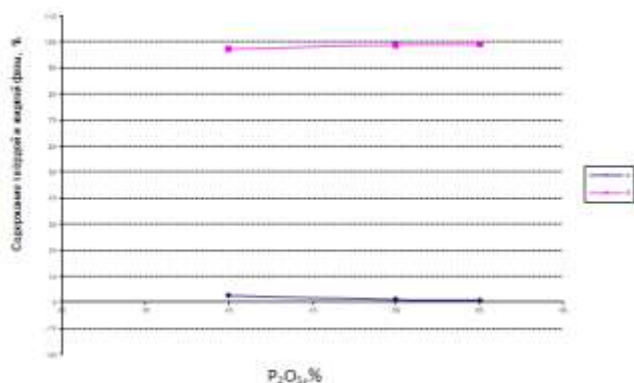


Рис 1. Растворимость аммонизированных солей в зависимости от концентрации очищенной экстракционной фосфорной кислоты:

а- содержание твердой фазы в растворе; б- содержание жидкой фазы в растворе.

Таблица 4

Химический состав твердой фазы ПФА после растворения аммонийных солей

Компоненты	Концентрация очищенной ЭФК, %		
	40 (1)	50 (2)	55 (3)
P ₂ O ₅			
Содержание компонентов в твердой фазы, масс. %			
SO ₃	2,55	2,47	1,63
CaO	0,16	0,11	-
MgO	0,35	-	-
Fe ₂ O ₃	0,022	0,025	-
Al ₂ O ₃	0,06	0,15	0,055
SiO ₂	2,45	2,1	1,62
As	-	-	-
Pb	9,4·10 ⁻⁴	1,13·10 ⁻⁵	-
F	<0,001	<0,001	<0,001

С целью определения химического состава твердой фазы образцы также анализировали методом индукционно-связанной плазмы. Полученные данные приведены в таблице 4.

Хелатная способности полифосфатов используют в технологии производство жидких комплексных удобрения для предотвращения образования осадков железа магния и других элементов, а также в производство синтетических моющих средств (СМС).

Таким образом в результате был получен полифосфата аммония, отвечающий требованиям, предъявляемым к СМС, т.е. содержание вредных примесей не превышает предельно допустимые концентрации.

При исследовании свойств веществ и разработке специфической технологии методы идентификации целевых, промежуточных и конечных веществ на каждой стадии и в целом по технологической схеме приобретают весьма важное значение.

Среди новых методов исследования необходимо отметить метод ИК-спектроскопии, который на протяжении многих лет применяется в неорганической технологии. Поэтому твердую фазу анализировали на ИК-спектрометре «NICOLET Magna 560 IR».

На рис. 2 представлены ИК-спектры твердой фазы растворенных фосфатов аммония.

В ИК-спектрах твердой фазы растворенного фосфата аммония, приготовленного на основе 40%-ной экстракционной фосфорной кислоты (рис. 2), наблюдаются следующие полосы поглощения: 1091, 1403, 1645, 2372 см⁻¹.

Полоса пропускания 1091 см⁻¹ указывает на наличие небольшого количества ионов HPO_4^{2-} .

Полоса 1403 см⁻¹ может быть отнесена к деформационным колебаниям группы POH .

Полоса 1645 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям воды, но поскольку это исследуемый образец находится в твердофазном состоянии и количество влаги в нем незначительно, поэтому интенсивность пиков не велика.

В ИК-спектрах твердой фазы растворенного фосфата аммония, приготовленного на основе 50%-й экстракционной фосфорной кислоты (рис. 2), наблюдаются следующие полосы поглощения: 1112, 1402, 1638, 2375 см⁻¹. В отличие от предыдущего интенсивность перечисленных полос поглощения значительно выше. Это свидетельствует об увеличении в исследуемом образце количества ионов HPO_4^{2-} и POH соответственно.

Как и в предыдущих примерах, в ИК-спектрах твердой фазы растворенного фосфата аммония, приготовленного на основе 55%-й экстракционной фосфорной кислоты (рис. 2), наблюдаются полосы поглощения в областях 1401, 1654, 2366 см⁻¹, интенсивность которых увеличилась с повышением концентрации исходной ЭФК.

В отличие от предыдущих, в данном случае обнаружена полоса пропускания 756 см⁻¹, относящаяся к деформационным колебаниям иона H_2PO_4^- .

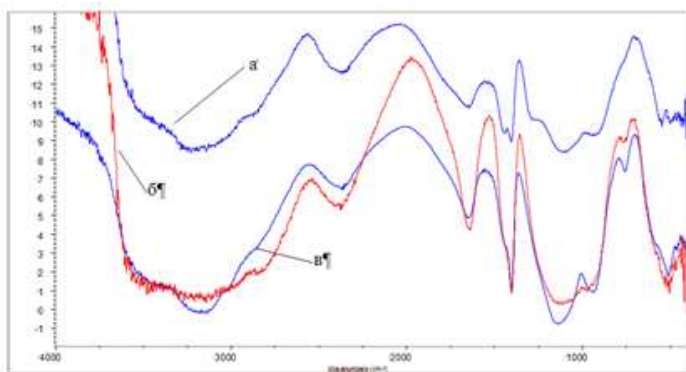


Рис. 2. ИК –спектры твердой фазы, полученной из плавов различных концентраций: а – 40%; б – 50%; в – 55%.

Во всех образцах ПФА имеются валентные колебания иона $P2O7^{4-}$.

Из сравнения спектров фосфатов аммония следует, что все они содержат анионы $H_2PO_4^-$, $HP_2O_7^{4-}$, PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$.

Полосу 1122 см^{-1} можно отнести к валентным колебаниям иона $P_3O_{10}^{5-}$.

Полоса 1686 см^{-1} относится к деформационным колебаниям воды.

Микроскопический анализ применяют для прямого и косвенного исследования самых различных процессов. Наиболее часто его используют для изучения формы и размеров кристаллов; процессов роста кристаллов и их разрушения, идентификации минералов путем измерения их оптических констант, установления некоторых кристаллохимических особенностей строения кристаллов, фазовых превращений в веществах, процессов диффузии и т.д. Полученные продукты рассматривались под микроскопом при увеличении $\times 1000$ и $\times 4000$.

Микроскопический и рентгенографический анализ твердой фазы на основе плавов, полученных из экстракционной фосфорной кислоты различной концентрации, показал, что с увеличением концентраций исходной ЭФК, структура кристаллов меняется и переходит от кристаллического в аморфную форму. Это говорит о том, что с увеличением концентрации также увеличивается наличие полифосфатов аммония.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Л., Химия, 1970. Ч. 2.
2. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск, Наука и техника, 1969.
3. Штюпель Г. Синтетические моющие средства. М., Госхимиздат. 1960.