

Ш.Н. КУБЕКОВА

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФОСФАТА НАТРИЯ НА ОСНОВЕ АЩИКОЛЬСКОЙ СОЛИ

Рассмотрен процесс получения полимерных фосфатов натрия на основе галургического сырья Казахстана – натриевой соли озера Ащиколь и предложена технологическая схема процесса. Изучен химический состав и свойства продуктов взаимодействия ащикольской соли с экстракционной фосфорной кислотой. Кинетические исследования показали, что константа скорости первой стадии в 13,66-17,6 раз больше константы второй стадии процесса разложения ащикольской соли.

Казахстан располагает богатейшими запасами галургического сырья, представленного соляными озерами и соляными месторождениями самых различных типов. Соляные озера классифицируются на хлорид-сульфатные, бессульфатные и содовые. Большинство озер (свыше 95% по числу) относится в основном к хлорид-сульфатному типу, содержащих, главным образом, хлориды и сульфаты натрия и магния. Бессульфатные озера, как правило, характеризуются ничтожно малыми количествами сульфат-ионов. Основным компонентом содовых озер является карбонаты и гидрокарбонаты натрия и калия, хотя возможно содержание в меньших количествах хлоридов и сульфатов. Оценка качества и современного состояния отдельных соляных месторождений дана в работе /1/. Комплексная переработка природных солей позволит получать продукты многоцелевого назначения, способные удовлетворить растущие потребности в химической, металлургической, текстильной, фармацевтической и других отраслях промышленности. Несмотря на необходимость использования местного галургического сырья, переработка его до сих пор не осуществляется из-за отсутствия технологических схем и производств.

В литературе имеются сведения об использовании природных солевых месторождений для получения полимерных фосфатов натрия /2, 3/. Наиболее перспективным и гибким по отношению к составу исходного сырья способом получения полифосфатов является кислотно-термический. Сырье смешивается с фосфорной кислотой, полученные пульпы высушиваются до получения безводного полупродукта, который затем подвергается плавлению с последующей

резкой закалкой плава для фиксации стеклообразного состояния:



Известна /4/ методика синтеза полимерных фосфатов путём обменной реакции между хорошо растворимой натриевой солью Грэма ( $NaPO_3$ ) и хлоридами соответствующих металлов:



При охлаждении данного раствора до 0-5°C из него выпадают в осадок плохо растворимые соединения  $Me^{n+}(PO_3)_n$ , который отделяется от маточного раствора.

В данной работе рассмотрена возможность использования в качестве сырья экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и природной соли Ащикольского месторождения (Жамбылская обл.), которую можно отнести к хлорид-сульфатному типу для процесса получения полифосфата натрия. Состав Ащикольской соли в основном представлен (мас. %):  $NaCl$  – 93,015;  $MgSO_4$  – 1,63;  $Ca(HCO_3)_2$  – 0,243;  $Mg(HCO_3)_2$  – 0,146.

Синтез полифосфата натрия на основе ащикольской соли проводили по вышеуказанной методике, согласно которой исходную шихту готовили путём смешения компонентов в рассчитанном соотношении, высушивали при 200-300°C, а затем плавили в интервале температур от 800 до 1300°C. При этом полученные продукты анализировались на содержание основных компонентов, определялась средняя степень полимеризации, строение (ИКС). Результаты исследований представлены в таблице 1.

Как следует из таблицы 1, в процессе термообработки не наблюдается полного удаления

Таблица 1. Химический состав и свойства продуктов взаимодействия ацикольской соли и экстракционной фосфорной кислоты

Температура, °C	Содержание основных компонентов, мол. %				$R = \frac{Na_2O}{P_2O_5}$	Средняя степень полимеризации, $n$	Зашитный эффект, Z (%)
	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
800	48,5	47,3	следы	0,17	1,02	69	65,6
900	50,7	49,2	–//–	0,15	1,03	67	68,3
1000	52,1	47,75	–//–	0,13	1,09	22	72,0
1100	53,82	46,05	–//–	0,11	1,17	12	75,4
1200	56,64	43,25	–//–	0,12	1,31	8	71,3
1300	58,65	42,23	–//–	0,1	1,42	5	70,8

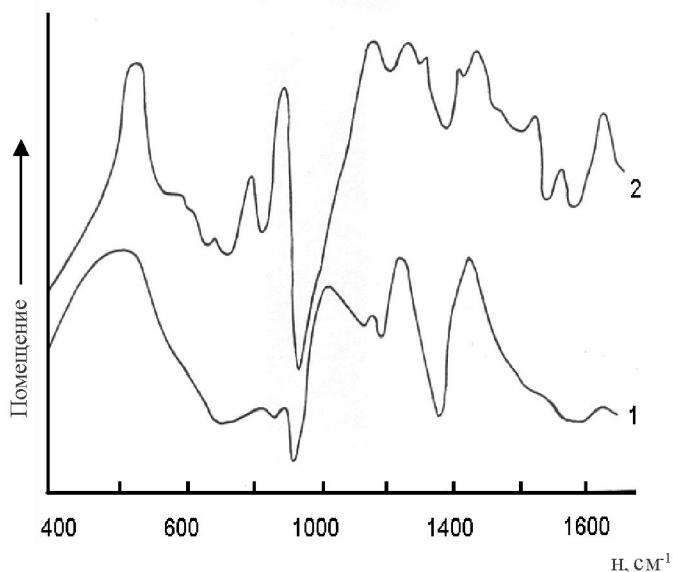


Рис. 1. ИК-спектры полифосфата натрия  
1 – NaPO<sub>3</sub>, полученный из реактивной соли NaCl и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 2 – соль Грэма (NaPO<sub>3</sub>), полученная при плавлении ацикольской соли и ЭФК

серы, а выделение хлора происходит при длительном выдерживании плава при высоких температурах (800–1300°C). Было установлено, что все полученные стекла гомогенны и хорошо растворяются в воде. Было также показано, что синтезированные полифосфаты отличаются от соли Грэма, полученной из реактивной соли NaCl и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Из сравнения ИК-спектров видно, что спектральная картина NaPO<sub>3</sub>, полученного из ацикольской соли (рисунок 1, кривая 2), не вполне идентична чистому стеклообразному натриевому полифосфату (рисунок 1, кривая 1). Искажения в спектрах полифосфата следует связывать, вероятно, с присутствием SO<sub>3</sub> в продуктах. Выход конечного продукта из смеси природной соли и фосфорной кислоты составляет 89%.

Кинетические исследования процесса разложения ацикольской соли ЭФК в изотермических условиях показали, что исходное сырье более интенсивно разлагается за первые 5 минут (до 96 %) в зависимости от температуры процесса, затем разложение замедляется (рисунок 2).

При этом процесс описывается уравнениями (4) и (5):

$$1 - \sqrt[3]{1-\alpha} = K \cdot t, \quad (4)$$

$$\alpha = 1 - e^{-k n t}, \quad (5)$$

где  $\alpha$  – степень разложения исходного образца;  $t$  – время;  $k$  и  $n$  – кинетические параметры;  $K$  – константа скорости.

О применимости уравнений (4) и (5) свидетельствует линейная зависимость в координатах (рисунок 3):

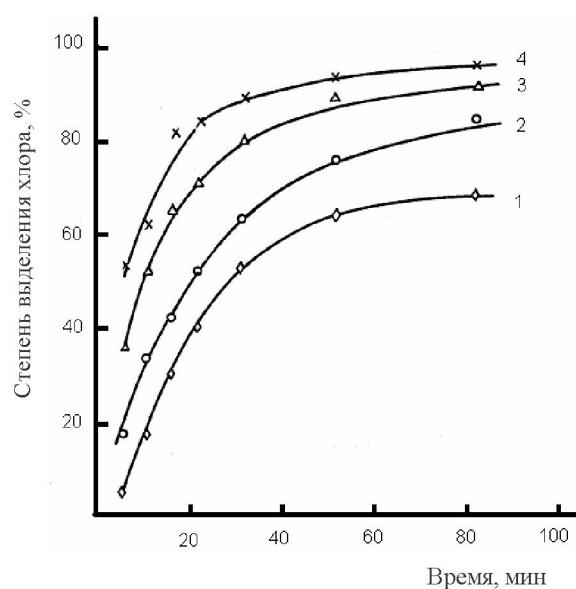


Рис. 2. Кинетические кривые разложения апатольской соли экстракционной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при соотношении компонентов 1:1

Обозначения кривых : температура – 900°C (1); 1100°C (2); 1200°C (3); 1300°C (4)

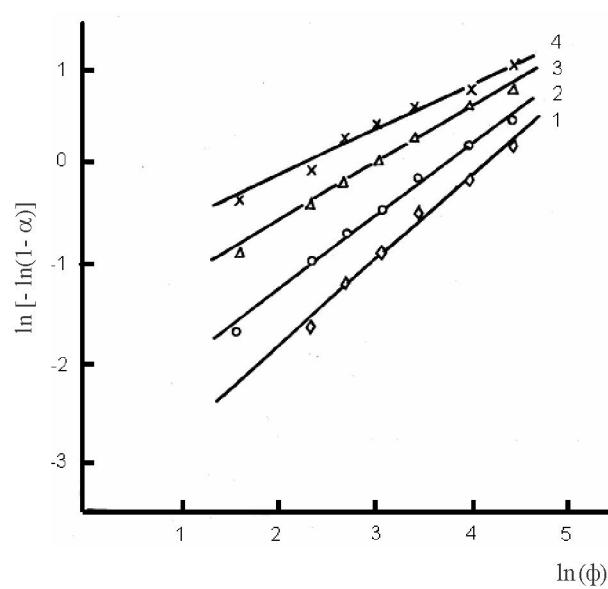
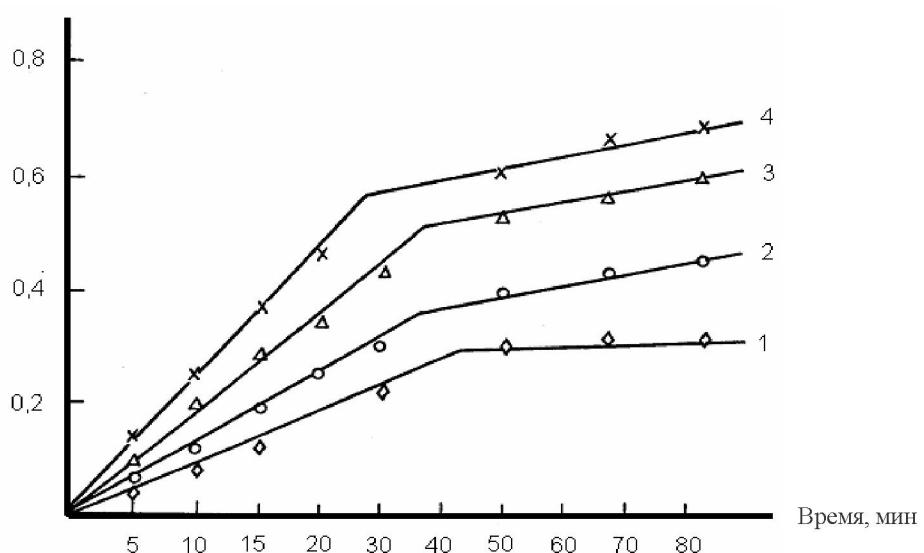


Рис. 3. Кинетика взаимодействия в системе  $\text{NaCl}-\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1) при температуре



Обозначения кривых : температура – 900°C (1); 1100°C (2); 1200°C (3); 1300°C (4)

Рис. 4. Кинетический анализ взаимодействия в системе  $\text{NaCl}-\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1) при температуре

$$\ln [- \ln (1 - \alpha)] - \ln (t). \quad (6)$$

Кинетический анализ, проведенный с помощью уравнения (4) в виде зависимости  $1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}$  от  $t$ , показал, что процесс состоит из 2 стадий (рисунок 4). Величина констант скоростей первой (быстрой) стадии в 13,66-17,6 раз больше констант второй стадии (таблица 2).

Линейная зависимость константы скорости от величины обратной температуры в аррениусских координатах позволила определить кажущиеся энергии активации обеих стадий процесса разложения апатольской соли ЭФК – 42,27 и 38,05 кДж/моль. Более высокая энергия активации быстрой стадии свидетельствует о боль-

Таблица 2. Соотношение скоростей быстрой и медленной стадий взаимодействия ашкельской соли с ЭФК в зависимости от температуры

Температура, °C	$K_1 \cdot 10^{-2}$	$K_2 \cdot 10^{-3}$	$K_1 / K_2$
900	0,56	0,41	13,66
1100	1,1	1,0	11,0
1200	1,8	1,5	12,0
1300	3,0	1,7	17,6

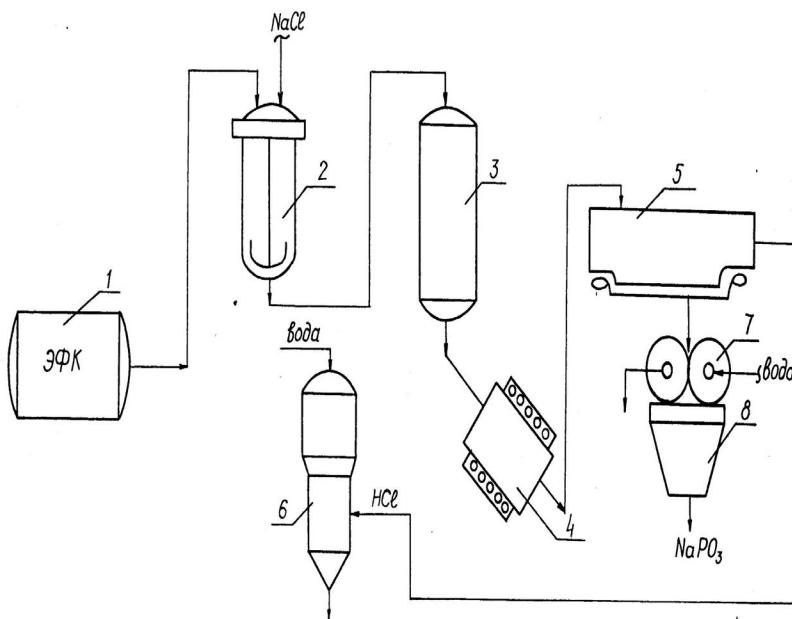


Рис. 5. Технологическая схема получения полифосфата натрия на основе ашкельской соли

шем влиянии температурного фактора на скорость этой стадии процесса.

Проведенные исследования позволили предложить технологическую схему процесса получения полифосфата натрия на основе ашкельской соли и экстракционной фосфорной кислоты (рисунок 5), согласно которой растворение ашкельской соли происходит при  $T:J=1:1$  и температуре 75-80°C. Подача ЭФК из сборника (1) осуществляется с одновременной подачей соли в реактор-нейтрализатор (2). Полученная пульпа подается в концентратор раствора монофосфата (3), затем в сушильный барабан (4), где в течение 2 часов обрабатывается водяным паром при температуре 200°C. Полупродукт направляется в ванную печь (5), где при 900°C происходит реакция полимеризации. Далее проходя через водоохлаждаемые валки (7) полифосфат натрия охлаждается и поступает в бункер готового продукта (8). В абордере (6) образовавшиеся пары соляной кислоты поглощаются с образованием разбавленной  $\text{HCl}$ , которая с добавлением инги-

битора могла бы быть использована для травления стальных изделий.

Таким образом, показана возможность получения полимерных фосфатов натрия, которые широко используются в производстве синтетических моющих средств, в пищевой, фармацевтической промышленности, в водоподготовке на основе местного галургического и фосфатного сырья, что, несомненно, будет способствовать расширению ассортимента продукции, выпускаемой фосфатными заводами Казахстана, снижению ее себестоимости и импортозамещению.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алимбеков Ж.С., Крученко С.С., Бишимбаева Г.К., Куанышбаев Т.Д. Комплексная переработка природных натриевых солей на материалы. Алматы, 2000. – 140 с.

2. Кубекова Ш.Н. Перспективы использования галургического сырья Казахстана для получения полимерных фосфатов // Труды Республиканской научной конференции молодых ученых, посвящ. Дню химика. – Алматы, 1998. С. 62-63.

3. Исина А.С. Термическое взаимодействие фосфатов в технологии переработки техногенных отходов и галургического сырья Казахстана. – Дисс. ... канд. тех. наук. – Алматы, 1999. – 120 с.

4. Gushikem Y., Giestrechf E., Serra O.A. The condensed phosphoric acids and their salts // J. Inorg. Nucl. Chem.- 1972.- Vol.34, № 7. - P.2179-2187.

### **Резюме**

Қазақстанның галургиялық шикізаты – Ашықөл өзенінің натрий тұзының негізінде полимерлі натрий фосфаттарының алынуы көрсетілген және үрдістің технологиялық сыйбасы ұсынылған. Экстракциялық фосфор қышқылымен Ашықөл тұзының әрекеттесу өнімдерінің қасиеттері мен химиялық құрамы анықталған. Кинетикалық зерттеулер бойынша Ашықөл тұзының ыдырау

үрдісіндегі бірінші сатының жылдамдық тұрақтысы екінші жылдамдық тұрақтысынан 13,66-17,6 есе көп екендігі көрсетілген.

### **Summary**

The process of the obtaining of polymer sodium phosphate based of the Kazakhstans galurgic raw - sodium salts of the lake Aschikol was investigated and proposed technological scheme of the process. The chemical composition and properties of products of interaction aschikol salt with phosphoric acid are studied. Kinetic investigations showed that the rate constant of the first stage in 13,66-17,6 times more constant second stage of the decomposition aschikol salt.

*КазНТУ им.К.И.Саппаева,  
г.Алматы*

*Поступила 01.03.2010 г.*