

УДК

Костанов И.М., Сибирякова И.Б. Почиталкина И.А.

ОЧИСТКА МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА МЕТОДОМ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОТ ИЗОМОРФНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРИМЕСЕЙ

Костанов Илья Максимович, магистрант 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

Сибирякова Ирина Борисовна, магистрант 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва;

Почиталкина Ирина Александровна, д.т.н., профессор кафедры технологий неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, e-mail: pochitalkina@list.ru; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Были рассмотрены различные, потенциально способные ионы к изоморфному замещению в структуре монокальцийфосфата, а также способы очистки вещества от изоморфнозамещенных примесей. Также был кристаллизован монокальцийфосфат, полученный по рециркуляционному способу из бедного фосфатного сырья, а также определено количество стадий процесса очистки вещества.

Ключевые слова: фосфатное сырье, разложение, изоморфизм, монокальцийфосфат, перекристаллизация.

PURIFICATION OF MONOCALCIUM PHOSPHATE BY RECRYSTALLIZATION FROM ISOMORPHICALLY SUBSTITUTED IMPURITIES

Kostanov I.M, Sibiryakova I.B, Pochitalkina I.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia 125047, Moscow, Miusskaya sq., 9.

Various potentially capable ions for isomorphic substitution in the structure of monocalcium phosphate were considered, as well as methods for purifying the substance from isomorphically substituted impurities. The monocalcium phosphate obtained by the recirculation method from poor phosphate raw materials was also crystallized, and the number of stages of the substance purification process was determined.

Key words: phosphate feedstock, decomposition, isomorphism, monocalcium phosphate, recrystallization.

Монокальцийфосфат ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) – является сравнительно дешевым и эффективным удобрением, которое применяется в сельском хозяйстве для повышения плодородия почв. Так же подготовленный МКФ может использоваться как кормовая добавка для обогащения и балансирования рационов питания сельскохозяйственных животных.

Монокальцийфосфат получают методом кислотной экстракции фосфатных руд. Эти руды являются полиминеральным сырьем и кроме фосфатного минерала содержат примеси карбонатов, железа, алюминия, редкоземельных элементов и тяжелых металлов. В процессе кислотной переработки руды примеси, содержащиеся в сырье и кислоте, взятой на разложение, могут переходить в состав продукта, что приводит к его загрязнению.

Кормовые фосфаты, такие как монокальцийфосфат, дикальцийфосфат и трикальцийфосфат выпускают в меньших количествах, по сравнению с удобрениями. Кормовые фосфаты зачастую используются в качестве минеральной добавки к животным сельскохозяйственным кормам. Поэтому Данные продукты не должны включать в себя большое

количество примесей, в таблице 1 приведены требования к кормовым фосфатам [1].

Таблица 1 – Требования к кормовым фосфатам кальция [2].

Наименование показателя	P_2O_5 , %	Ca^{2+} , %	F^- , %
Монокальцийфосфат (1-й сорт)	55-56	не более 18	не более 0,2
Монокальцийфосфат (2-й сорт)	50-51	не более 18	не более 0,2

Целью нашего исследования является определение степени очистки продукта методом перекристаллизации, полученного из бедного фосфорита по рециркуляционной технологии.

Задачами исследования являлись:

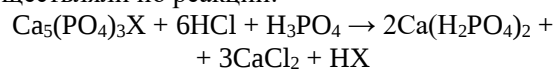
1. Получение монокальцийфосфата из модельных растворов, которые соответствуют. Реальному раствору;
2. Изучение процесса перекристаллизации;
3. Применение методов химического и инструментального анализа для получения характеристик исходного сырья и итогового продукта;
4. Определение количества стадий перекристаллизации МКФ.

Исходным сырьём послужил бедный фосфорит Вятско-Камского месторождения. Методом ситового анализа фосфорит был разделен на 7 фракций. И по результатам химического анализа было определено, что Вятско-Камский фосфорит представляет собой полиминеральное сырьё. В таблице 2 представлен химический состав ВКФ, полученный экспериментальным путем.

Получение монокальцийфосфата (МКФ) из бедного сырья осуществляли по рециркуляционной технологии. Достоинством процесса с рециклом является то, что оформление процесса позволяет обеспечить ресурсосберегающую технологию и

снизить себестоимость продукции. Недостатком такой технологии является накопление примесей и необходимость своевременного их выведения из процесса [3].

Получение МКФ из бедного сырья осуществляли по реакции:



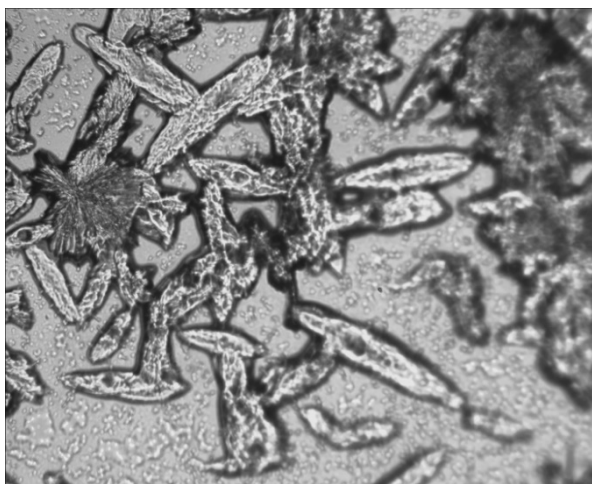
Структура монокальцийфосфата, который был получен по рециркуляционной технологии представлена ниже на рисунке 1. Данные кристаллы получены при нормальных условиях в неизотермическом режиме.

Таблица 2. Анализ бедного фосфорита Вятско-Камского месторождения

	P ₂ O ₅	Fe ³⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	CO ₂	Прочие примеси
Процентное содержание компонентов, %	23,8	5,4	2,9	34,9	0,45	3,4	10	19,2



а.



б.

Рисунок 1. Кристаллы монокальцийфосфата после кристаллизации

а) – Увеличение 4х, б) – Увеличение 10х.

Изоморфное замещение — это процесс образования твердых растворов замещения, способных замещать друг друга в структуре кристалла. Очистка от сорбированных примесей осуществляется с помощью промывки продукта, а для очистки от изоморфнозамещенных примесей необходимо использовать метод перекристаллизации [4].

Для изоморфного замещения ионов должны выполняться следующие условия: правило

Гольдшмидта, согласно которому изоморфизм возможен только между ионами, размер которых различается не больше, чем на 10-15 %, однако необходимо еще учитывать и электроотрицательность элементов, которая не должна различаться более чем на 0,4. Ниже приведена таблица 2 с данным электроотрицательности и радиусами ионов.

Таблица 2. Значения электроотрицательности и радиуса ионов Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ [5].

	Электроотрицательность (по Л. Полингу)	Радиус иона, Å (по Гольдшмиду)
Ca ²⁺	1,00	1,06
Mg ²⁺	1,31	0,78
Fe ²⁺	1,83	0,67
Al ²⁺	1,61	0,57

Как следует из таблицы этим условиям удовлетворяет только Mg^{2+} , поэтому имеется возможность изоморфного замещение ионов Ca^{2+} , на ионы Mg^{2+} . Поскольку замещение ионов Ca^{2+} на ионы Fe^{3+} и Al^{3+} в структуре МКФ невозможно, следовательно, эти примеси будут находиться в диффузионном слое маточного раствора, который можно успешно очистить промывкой холодной водой. А для удаления изоморфнозамещенных ионов Mg^{2+} необходимо применять перекристаллизацию монокальцийфосфата, которая заключается в растворении полученного продукта и его дальнейшей кристаллизации. Поскольку примеси магния находятся не на поверхности вещества, а в структуре получаемого продукта, то простой промывкой очистить монокальцийфосфат от изоморфных примесей не представляется возможным.

Основываясь на теоретических представлениях, очистка монокальцийфосфата позволяет снизить концентрацию примесей, однако одной ступени перекристаллизации будет недостаточно, согласно техническим представлениям, необходимо будет провести как минимум две ступени с целью получения продукта заданного качества.

Стоит отметить, что помимо веществ, приведенных в работе, также к изоморфному

замещению подвержены и другие ионы, такие как: Na^+ и K^+ , которые могут встречаться в рудах и фосфоритах, используемых для получения монокальцийфосфата других месторождений.

Список литературы:

1. Позин М. Е. Технология минеральных удобрений: Учебник для вузов. 6-е изд., перераб. – Л.: Изд. Химия, 1989. – 352 с.
2. ГОСТ 23999-80 Кальция фосфат кормовой. Технические условия. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам. 1980. – 9 с.
3. Анализ процесса накопления примесей Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} в рециркуляционном растворе при получении монокальцийфосфата / И. Б. Сибирякова, И. М. Костанов, И. А. Почиталкина, Д. Ф. Кондаков // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 4(227). – С. 61-62.
4. Зайцев О.С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции. Учеб. Пособие для вузов. – М.: Изд. Химия, 1990. – 177 с.
5. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. Издание четвертое, переработанное и дополненное. – М.: Изд. Химия, 1971. – 456 с.