

**DOI:10.26104/NNTIK.2022.38.11.013**

**Калчаева Б.Ш., Кочкорова З.Б., Мурзубраимов Б.М.**

**КОЧКОР ТУЗ КЕНИНЕН АЛЫНГАН КАЙНАТМА ТУЗ**

**Калчаева Б.Ш., Кочкорова З.Б., Мурзубраимов Б.М.**

**ПОВАРЕННАЯ СОЛЬ ИЗ СОЛЯНОЙ ПОРОДЫ КОЧКОРСКОГО  
МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

**B. Kalchaeva, Z. Kochkorova, B. Murzubraimov**

**TABLE SALT FROM SALT ROCK OF THE KOCHKOR DEPOSIT**

УДК: 541.48.66.01

Туз эритмесинде камтылган натрий хлоридин фосфат-ионунан тазалоо үчүн кальций кычкылын колдонуу мүмкүнчүлүгү боюнча изилдөөлөр жүргүзүлдү. Туз эритмесин фосфат-ионунан тазалоо даражасына фосфор кислотасы менен кальций кычкылынын мольдук катышынын таасири изилденип, алардын туз эритмесинде оптималдуу мольдук катышынын (1:3,0÷1:3,2) болушу керек экендиги аныкталды. Щелочтуу чөйрөдө (pH=11,6) фосфат-ионунун калдык курамын тундуруу процессинин убактысы изилденип, пайда болгон фосфорду камтыган бирикменин щелочтуу чөйрөдө 30 мүнөткө чейин тундуруу процессин узартуу, эритмедеги фосфат-ионунун калдык курамынын андан ары чөкмөгө бөлүнүп чыгуусуна өбөлгө түзөөрү көрсөтүлдү. Натрий хлоридинин эритмесинен сульфат жана фосфат иондорун бир эле учурда жана өзүнчө чөктүрүү боюнча изилдөөлөр жүргүзүлдү. Сульфат жана фосфат-ионун өз-өзүнчө чөктүрүү туздуу эритмени тазалоонун натыйжалуулугун жогорулатып көрсөтүлдү.

**Негизги сөздөр:** туз теги, туздуу эритме, жаратылыш тузу, барийдин гидроксиди, фосфор кислотасы, кальцийдин оксиди, фосфат-ион.

Были проведены исследования возможности использования оксида кальция для удаления фосфат-ионов хлорида натрия, содержащегося в солевом растворе. Выявлено, что оптимальное мольное отношение фосфорной кислоты и оксида кальция (1:3,0÷1:3,2) при осаждении солевого раствора от фосфат-иона. Изучение изменение остаточного содержания фосфат-иона в зависимости от продолжительности процесса отстаивания осадка в щелочной среде (pH=11,6) показывает, что при выдержке образовавшегося фосфорсодержащего осадка в щелочной среде до 30 минут происходит извлечения остаточного содержания фосфат-иона в осадок и дальнейшее увеличение времени отстаивания не оказывает влияние на осаждения фосфат-иона. Проведены исследования по одновременному и раздельному осаждению сульфат и фосфат-ионов из раствора хлорида натрия. Показано, что эффективность очистки солевого раствора повышается при раздельном осаждении сульфат и фосфат-иона.

**Ключевые слова:** соляная порода, солевой раствор, природная соль, гидроксид бария, фосфорная кислота, оксид кальция, фосфат-ион.

The possibility of using calcium oxide for purification of sodium chloride containing saline solution from phosphate ion has

been investigated. The optimal molar ratio of phosphoric acid and calcium oxide during the precipitation of the salt solution from the phosphate ion was found out to be 1:3.0÷1:3.2. The residual content change of phosphate ion depending on the duration of the sedimentation process in alkaline medium (pH = 11.6) was studied. The result shows that when the formed phosphorus-containing sediment is kept in an alkaline medium for up to 30 minutes, the residual content of phosphate ion is extracted into the sediment and a further increase in the settling time does not affect the deposition of phosphate ion. Studies on simultaneous and separate precipitation of sulfate and phosphate ions from sodium chloride solution have been carried out. It is shown that the efficiency of salt solution purification increases with the separate deposition of sulfate and phosphate ions.

**Key words:** salt rock, salt solution, natural salt, barium hydroxide, phosphoric acid, calcium oxide, phosphate ion.

Природные соли, содержащих хлоридные и сульфатно-хлоридные соли щелочных и щелочно-земельных металлов используются в основном как сырье для производства поваренной соли [1,2]. Одним из важных этапов в технологии получения поваренной соли из соляной породы является очистка соли от примесей, таких, как сульфаты и хлориды кальция, магния. В последнее время в научной литературе описан ряд методов по усовершенствованию процесса очистки природных солей с применением фосфорсодержащего вещества. Так, в работе [3] изучена возможность совместного использования соды, тринатрий фосфата и щелочи при очистке рассолов. В работах [4-6] изучена возможность очистки рассола природной соли от сульфат-ионов путем подавления растворимости  $\text{CaSO}_4$  при помощи фосфатов. При применении фосфатов щелочных металлов (гексаметилофосфата и пиррофосфата натрия) содержание фосфат-иона должно составлять 0,6-1,0 г на 1 кг растворенного хлорида натрия. При этом одновременно рассол частично освобождается от ионов кальция. Запатентован [7-9] способ обработки рассола фосфорной кислотой, мета-, пиро-, или ортофосфатом щелочного металла при pH=10-11,5 при избытке иона

фосфата (в пересчете на  $\text{PO}_4^{3-}$ ) не менее 10 мг/л, позволяющий значительно уменьшить содержание ионов кальция. Предложен способ очистки растворов хлорида натрия [10] от кальция, включающий обработку его ортофосфатом щелочного металла с последующим отделением образовавшегося осадка. Разработана безотходная технология глубокой очистки рассола фосфатным с регенерацией фосфатов и стабилизацией сульфатов [11].

Ранее в опубликованном нами работе [12] приведены результаты научных исследований возможность применения гидроксида бария в присутствии фосфорной кислоты для осаждения сульфат-иона, при этом раствор в какой-то степени загрязняется фосфат-ионами. В связи с этим в данной работе рассматривается результаты исследований возможность использования оксид кальция для осаждения фосфат-ионов, содержащего в солевом растворе.

В качестве объекта исследования выбрана соляная порода Кочкорского месторождения. Природная соль Кочкорского месторождения расположена в Нарынской области в Кочкорском районе. Соленосные толщи представлены глинистыми песчаниками, содержащими гипс, мирабилит, глауберит и поваренную соль. Поваренная соль залегает в пластах мощностью от 2 до 5 м. Содержание поваренной соли доходит до 83,12%. В поваренной соли и в соленосных глинах встречаются мирабилит и глауберит [13].

Из технологических проб соляной породы, измельченных и просеянных через сито с размером отверстий 1мм, методом квартования были подготовлены средние пробы соляной породы. Из подготовленной соляной породы приготовлена водная вытяжка по методике, описанной в работе [13], на основе которой определен химический состав соляной породы химическими методами анализа [14,15]. Исследуемая технологическая проба соляной породы Кочкорского месторождения включает следующее содержание солей:  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  - 0,81%,  $\text{CaSO}_4$  - 6,31%,  $\text{MgSO}_4$  - 0,93%,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - 6,58%,  $\text{NaCl}$  - 77,91%. Нерастворимый в воде остаток составляет 0,43%.

В работе использован гидроксид барий, фосфорная кислота и оксид кальция марки «х.ч.».

Для проведения экспериментальных работ по осаждению примесных ионов из солевого раствора был подготовлен выщелоченный солевой раствор из соляной породы. Выщелачивание соляной породы с водой (Т: Ж=1:4) проводили в одну стадию, при этом температура в смеси была 45<sup>0</sup>С, продолжительность перемешивания 45 минут. Химический состав в водной вытяжке исследуемой соляной породы, выраженный в ионах следующее:  $\text{Ca}^{2+}$  0,35%,  $\text{Mg}^{2+}$  - 0,038%,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 5,08%,  $\text{Cl}^-$  - 44,67%.

Осаждению из солевого раствора производили

следующим образом: к выщелоченному солевому раствору, подогретому до 55-60 <sup>0</sup>С, приливали при перемешивании раствор гидроксида бария, растворенного к фосфорной кислоте, при этом в растворе весовое соотношение гидроксида бария к фосфорной кислоте  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ :  $\text{H}_3\text{PO}_4$  составляло 1:2,6 [15]. Количество гидроксида бария было взято исходя из содержания сульфат-иона, присутствующего в солевом растворе. Как показано в работе [16], оптимальное весовое соотношение иона бария к сульфат-иону в растворе должно составлять 1,36:1. При таком соотношении допустимое количество иона бария к сульфат-иону несколько меньше, чем требуется по стехиометрическому расчету, что исключает присутствие избытка иона бария в солевом растворе. После осаждения основного количество сульфат-иона, раствор с осадком в горячем виде выдерживали в течение 10-15 мин. Затем путем фильтрования отделяли образующихся осадки от очищенного солевого раствора и из него осаждали фосфат-ион. Для этого к отфильтрованному солевому раствору при помешивании добавляли расчетное количество оксида кальция и полученную суспензию выдерживали при комнатной температуре в течении 10-15 мин для укрупнения образовавшихся осадков фосфата кальция и магния. После чего путем фильтрования отделяли раствор от осадков и нейтрализовали очищенный раствор соляной кислотой до pH=6-7. В растворе определяли остаточное содержание фосфора колориметрическим методом с применением аскорбиновой кислоты по Мерфи и Райли [17].

Для установления оптимального содержания оксида кальция вводимое в солевой раствор проводили осаждение фосфат-иона при разных мольных соотношениях фосфорной кислоты и оксид кальция: 1:2,5; 1:2,7; 1:3,0; 1:3,2; 1:3,4.

Результаты исследования осаждения фосфат-иона с использованием оксида кальция представлены в табл.1. Как следует из таблицы при мольном соотношении фосфорной кислоты и оксида кальция в пределах 1:2,5÷1:2,7 в солевом растворе присутствует достаточное количество  $\text{P}_2\text{O}_5$ , превышающее требуемые нормы. Увеличение мольного содержания оксида кальция в растворе в 3,0-3,2 раза по сравнению фосфорной кислотой приводит к заметному извлечению фосфат-иона из раствора. При этом остаточное содержание  $\text{P}_2\text{O}_5$  уменьшается до 0,089-0,037 г/л, что соответствует допустимым нормам. При дальнейшем увеличении содержания оксида кальция в растворе в 3-4 раза происходит ухудшение процесса извлечения фосфат-иона. Это, по-видимому, связано с тем, что при большом количестве оксид кальция проявляет обволакивающее свойство и вследствие чего извлечение фосфат-иона из раствора затрудняется.

Таблица 1

Результаты очистки солевого раствора от фосфат-ионов с использованием оксида кальция

| Молярное соотношение<br>$\text{H}_3\text{PO}_4$ : $\text{CaO}$ | Остаточное содержание ионов $\text{Ca}^{2+}$ в<br>растворе, в г/л | Остаточное содержание $\text{P}_2\text{O}_5$ в растворе,<br>в г/л |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 1:2,5                                                          | 0,187                                                             | 0,279                                                             |
| 1:2,7                                                          | 0,211                                                             | 0,260                                                             |
| 1:3,0                                                          | 0,234                                                             | 0,089                                                             |
| 1:3,2                                                          | 0,281                                                             | 0,037                                                             |
| 1:3,4                                                          | 0,316                                                             | 0,649                                                             |

Ниже приведены данные по очистке солевого раствора при оптимальном содержании  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\text{CaO}$ .

| Примесные ионы:             | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{PO}_4^{3-}$ |
|-----------------------------|------------------|------------------|--------------------|--------------------|
| Степень осаждения ионов, %: | 93,1             | не обн.          | 96,1               | 99,6               |

Так как при осаждении фосфат-ионов образовавшийся фосфорсодержащий осадок находится в щелочной среде, то целесообразно было бы изучить изменение остаточного содержания фосфат-иона в зависимости от продолжительности процесса отстаивания осадка в щелочной среде ( $\text{pH} = 11,6$ ).

На рисунке 1 показана зависимость остаточного содержания фосфат-иона в пересчете на пятиокисный фосфор от времени выдержки осадка в щелочном солевом растворе.

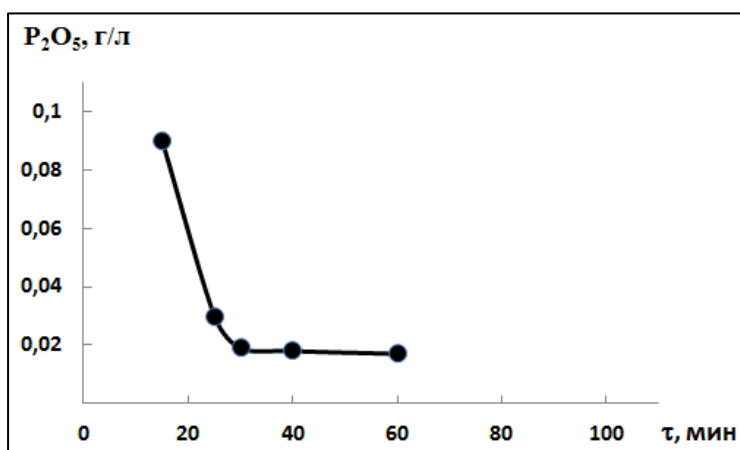


Рис. 1. Изменение содержания пятиокисного фосфора в зависимости от времени выдержки осадка в щелочной среде ( $\text{pH} = 11,6$ ).

Как следует из рисунка уменьшение остаточного содержания фосфора (в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) в солевом растворе при отстаивании образовавшихся осадков в щелочной среде в основном происходит в промежутке с 15 до 30 минут.

С целью выяснения влияния стадии осаждения сульфат и фосфат-ионов на эффективность очистки солевого раствора были проведены опыты по одновременному и раздельному их осаждению из солевого раствора. Результаты очистки солевого раствора приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты очистки солевого раствора при совместном и раздельном осаждении сульфат и фосфат-ионов.

| Стадии осаждения | Содержание примесных ионов в солевом растворе, % |                  |                    |                  |                  |                    |
|------------------|--------------------------------------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------|
|                  | До очистки                                       |                  |                    | После очистки    |                  |                    |
|                  | $\text{Ca}^{2+}$                                 | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{SO}_4^{2-}$ |
| Одновременное    | 0,35                                             | 0,038            | 5,08               | 0,012            | 0,001            | 0,80               |
| Раздельное       | 0,35                                             | 0,038            | 5,08               | не обн.          | не обн.          | 0,20               |

Примечание: не обн. - не обнаруживается

Как видно из таблицы 2 если при одновременном осаждении сульфат и фосфат-иона в солевом растворе имеются определенное остаточное содержание ионов кальция, магния и сульфат-иона, при раздельном осаждении ионов кальция и магния в очищенном солевом растворе не обнаруживаются, а содержание сульфат-иона уменьшается на 4 раза.

Таким образом, на основе вышеизложенного можно заключить, что при осаждении фосфат-иона оптимальное мольное отношение фосфорной кислоты и оксида кальция в солевом растворе должен составлять 1:3,0-1:3,2. Увеличение времени отстаивание образовавшегося осадка в растворе с щелочной средой (рН=11,6) до 30 минут приводит к дальнейшему извлечению фосфат-иона в осадок. Осаждению сульфат и фосфат-ионов лучше производить раздельно.

#### Литература:

1. Позин М.Е. Технология минеральных солей. Химия, 1974, (ч.1) 792 с., (ч.2). - 791 с.
2. Фурман А.А., Бельда М.П., Соколов И.Д. Поваренная соль производства и применения в химической промышленности. - М.: Химия, 1989. - 272с
3. Горыдский А.В., Нечаева Н.Е., Лукашевич Н.Е., Зосимович Н.Е., Стеценко В.И., Мондин Л.Я. Способ нанесения родиевого покрытия Инст. общей и неорганической химии АН Украинской ССР А.с. 606 844 СССР. С 04 в 41/14, 1972.
4. Шайхет В.А., Маткеевич И.Г., Романько Г.А. и др. Очистка фосфатно-аммиачным методом рассола хлорида натрия для производства. Деп ОНИТЕ Хим. - Черкасы, 1986. №871,9 с.
5. Махновский Я.Е., Присяжник В.А. // Труды НИО Хим, 1975. - Т. 10. С. 55-59.
6. Посторонко А.И., Приготовление рассолов с пониженным содержанием сульфата кальция в присутствии добавок фосфатов щелочных металлов. Деп. В ВИНТИ 25.07.1977. №3044-77.
7. Ямагути К., Фусея С. Способ очистки водного раствора галогенида щелочного металла для электролиза
8. Патент – 869949 Бельгия, МКИ С 25в, 1979г.
9. Патент -24006004 Франция, МКИ С 25в, 1/34, 1979 г.
10. Заявка 2854543 ФРГ, МКИ с 25в, 1/34, 1980г.
11. Боровиков А.Я., Бондаренко Н.В., Иваницкая Л.Н., Заяц В.В., Конончук Т.И., Скороход Г.А., Скрипник В.А. Способ очистки растворов хлористого натрия от кальция А. с. 1234365 СССР, МКИ с010 3/14, 1986 г.
12. Рогозовская М.З., Лукьянова И.К., Власова Н.В. // Хим. техн. - Киев, 1989. - №4. - С. 16-18.
13. Кочкорова З.Б., Калчаева Б.Ш., Бообекова С., Мурзубраимов Б.М., Сатывалдиев А.С. К вопросу технологии переработки соляной породы. Сборник победителей международной научно-практической конференции «World science: innovation». - Пенза: МЦНС «Наука и просвещение», 2016.
14. Дружинин И.Г., Кыдынов М.К., Зиновьев А.А., Лопина М.Д. Физико-химическая характеристика природных солей месторождений Тянь-Шаня. Изд.: Наука. - М., 1970.
15. Методы анализа рассолов и солей. - Л., 1965. - С. 403.
16. Фурман А.А., Шрайбман С.С. Приготовление и очистка рассола. - М.: Химия, 1966. - С. 232.
17. Мурзубраимов Б.М., Сатывалдиев А.С., Кочкорова З.Б., Калчаева Б.Ш. Применение гидроксида бария в технологии очистки рассола. Изв. НАН КР 2013. №3. - С. 28-30.
18. Ягодин Б.А., Дерюгин И.П., Жуков Ю.П., Демин В.Н., Петербургский А.В. Практикум по агрохимии. - М., Агропромиздат. 1987г. с. 134-135
19. Калчаева Б.Ш., Кочкорова З.Б., Мурзубраимов Б.М., Медетбеков М. Свойства осадка сульфата бария, осажденного из щелочной среды. Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. 2013. - №. 3. - С. 95-96.