

2000-139

На правах рукописи

НАЗАРОВ КОСИМЖОН МАДЖИТОВИЧ

**ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКИЕ И
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОЧИСТКИ
ТЕХНИЧЕСКОГО ХЛОРИДА НАТРИЯ**

(02.00.04 – физическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

ДУШАНБЕ – 2000

Работа выполнена в лаборатории «Комплексной переработки минерального сырья и отходов» Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Научные руководители: доктор химических наук, старший научный сотрудник
Пулатов М. С.

кандидат технических наук
Исупов С. Д.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Юсупов З. Н.
кандидат технических наук,
Рузиев Д. Р.

Ведущая организация – Таджикский технический университет
им. М. Осими.

Защита состоится «17» мая 2000 года в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета К 013.02.02 при Институте химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан (734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2).
E-mail: guli@academy.td.silk.org

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан «13» апреля 2000 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Касоф

КАСЫМОВА Г. Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Таджикистан по запасам поваренной соли занимает одно из ведущих мест в мире. Использование хлорида натрия в различных отраслях народного хозяйства общеизвестно. Одним из основных потребителей хлорида натрия высокой степени чистоты, является фармацевтическая промышленность.

Хлорид натрия используется для получения физиологических и гипертонических растворов, а также для приготовления различных лекарственных средств.

Имея огромные запасы каменной соли, Таджикистан завозит из других стран медицинскую соль, в связи с отсутствием в Республике технологических способов получения хлорида натрия фармакопейной чистоты.

В связи с изложенным, изучение диаграмм растворимости с участием хлорида натрия, в присутствии примесей, имеющихся в технических солях природной поваренной соли месторождений Таджикистана, необходимо для создания способов их глубокой очистки и получения хлорида натрия высокой степени чистоты.

Исследование водно-солевых систем для направленного поиска эффективных способов очистки поваренной соли является несомненно актуальной задачей.

Цель работы заключается в разработке способов получения хлорида натрия высокой степени чистоты из природных месторождений Ходжа-Мумин, для пищевой и фармацевтической промышленности, на основе исследования диаграмм растворимости и физико-химических свойств солевых систем.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследование химического состава каменной соли месторождений Ходжа-Мумин;
- изучение диаграмм растворимости водно-солевых систем, с участием хлорида натрия при повышенных температурах;
- разработка способов очистки технических сортов поваренной соли месторождений Ходжа-Мумин с использованием химических, ИК - спектральных и РФ- методов анализа;

- разработка технологической схемы и получения медицинской и йодированной соли хлорида натрия.

Научная новизна работы. Изучены фазовые равновесия водно-солевых систем насыщенных растворов поваренной соли, в присутствии примесей хлоридов - и сульфатов кальция и магния при температурах 100-108,5⁰С и найдены области кристаллизации хлорида натрия. Разработаны способы очистки хлорида натрия и получены препараты, отвечающие требованиям государственной фармакопеи X издания (ГФ).

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения фазовых равновесий водно-солевых систем насыщенных растворов хлорида натрия при температурах 100-108,5⁰С;
- разработанные бариево - карбонатный, солянокислотный, безреактивный и бариево-щелочной способы получения хлорида натрия высокой степени чистоты;
- результаты идентификации чистого хлорида натрия химическим, ИК - спектроскопическим и РФ методами.

Практическое значение работы. Полученные результаты обогащают сведения по растворимости хлорида натрия в водно-солевых системах в интервале температур 100-108,5⁰С.

Разработанная технологическая схема получения хлорида натрия высокой степени чистоты соответствует требованиям ГФ и апробирована с положительным заключением на базе Душанбинской фармацевтической фабрики (Акт от 29.04.1997 г.).

Технологический регламент получения порошка хлорида натрия утвержден 01.09.1995 Институтом химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан и 07.09.1995г. согласован с Главным Управлением государственного контроля качества лекарственных средств и медицинской техники Минздрава Республики Таджикистан.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 5 статей и 2 тезиса докладов.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на научной конференции, посвященной 50-летию Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 1996г.), на Международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию со дня рождения, одного из основателей Таджикского технического университета, Сулейманова А.С. (Душанбе, 1998г.).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы и приложения. Диссертация изложена на 113 страницах машинописного текста, иллюстрирована 21 рисунком и 19 таблицами. Список использованной литературы включает 99 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Использование хлоридов натрия, - калия, - кальция, - магния и других неорганических веществ, для изготовления лекарственных препаратов во многих государствах общеизвестно. Таджикистан закупает эти препараты из России, Казахстана, Индии, Ирана и других государств, в связи с отсутствием своей эффективной технологии очистки и получения этих веществ.

Наша республика обладает неисчислимыми запасами сырья для получения многих неорганических веществ, используемых в фармацевтической промышленности.

Разработка безотходной технологии получения хлорида натрия высокой степени чистоты для медицины и йодированной пищевой соли "Экстра" актуальна.

1. ДИАГРАММЫ РАСТВОРИМОСТИ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМ, С УЧАСТИЕМ ХЛОРИДА НАТРИЯ

1.1. Исходные вещества. Аппаратура и методика исследований.

В работе были использованы NaCl (ч.д.а), KCl и CaCl₂ дважды перекристаллизованные, BaCO₃ (осч), ТУ 6-09-351-76 Донецкий завод химреактивов, BaCl₂ (ч) ГОСТ 4108-48 Бондюжский завод имени Л.Я.Карпова, Na₂CO₃ (чда) ГОСТ 83-79, NaOH (чда), Na₂SO₄ (чда), MgSO₄ (х.ч.), CaSO₄ (осч), MgCl₂ (х.ч.), HCl (чда).

Равновесие в растворах устанавливали в 2^х л., пятигорлой круглодонной колбе, снабженной термометром, обратным холодильником, мешалкой с ртутным затвором. Колбу помещали в масляную баню с терморегулятором и термометром. Нарработку хлорида натрия высокой

степени чистоты, по разработанным нами методикам, проводили в 5" - л. эмалированных кастрюлях при выпаривании на 4-х комфорных бытовых плитах. Химический анализ исходных веществ, растворов и твердых веществ проводили методами комплексонометрии, весовым методом, аргентометрией, пламенной фотометрией, а также методиками, принятыми для характеристики готового продукта в ГФ. ИК - спектры солей снимали на приборе SPECORD IR - 20, в виде суспензий в вазелиновом масле. Рентгенофазовый анализ технической и очищенной поваренной соли выполнен на дифрактометре УРС - 50 ИМ, с использованием рентгеновской трубки с медным излучением.

1.2. Диаграмма растворимости $H_2O - NaCl$

Для очистки и выделения $NaCl$ в индивидуальном состоянии необходимо знание растворимости $NaCl$ в широком интервале температур.

Знание характера и прочности гидратов, а также границ области существования негидратированных веществ, является основой для разработки направленного способа очистки и выделения продуктов высокой степени чистоты.

Результаты изучения растворимости $NaCl$ в H_2O в широком интервале температур, представлены в табл. 1. Линия ликвидуса системы состоит из 3^х участков. Первый - очень короткий, по-видимому, отвечает кристаллизации чистой H_2O , второй - в интервале 0,1-13,5 масс%, соответствует кристаллизации чистого $NaCl$. Третий - в интервале 14-28,3 масс%, отвечает за кристаллизацию дигидрата $NaCl \cdot 2H_2O$.

Данные наших экспериментов несколько отличаются от данных Здановского А. Б., Ляховского Е. И. и Шлеймовича Р. Э. приведенных в литературе.

1.3. Изотерма растворимости в системе $NaCl - Na_2SO_4 - H_2O$ при $108,5^\circ C$.

Для всех соляных массивов и соляных источников Южного Таджикистана характерно наличие примесей Na_2SO_4 , $CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, $CaHCO_3$ в различных количественных соотношениях. В связи с этим, представляет интерес исследовать диаграммы растворимости

насыщенных растворов поваренной соли, в присутствии вышеназванных примесей.

Кроме того, одним из методов получения чистого хлорида натрия является, как известно, метод выпаривания растворов поваренной соли. Поэтому, для теоретического обоснования метода очистки NaCl, нами изучены диаграммы растворимости хлорида натрия, с участием Na_2SO_4 , MgCl_2 , CaCl_2 , MgSO_4 , при повышенных температурах.

Изотерма растворимости в системе $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ изучена при температуре насыщенного раствора хлорида натрия - $108,5^\circ\text{C}$.

Таблица 1

Данные визуально – политермического и дифференциально – термического анализов смесей $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$.

№ п/п	Содержание NaCl Масс%	Температура $^\circ\text{C}$		Твердая фаза
		Ликвидуса	Солидуса	
1.	0	0	-	H_2O
2.	1,5	-1,1	-9,0	NaCl
3.	3,0	-2,2	-9,3	-«»-
4.	4,5	-3,0	-9,5	-«»-
5.	5,5	-4,0	-9,4	-«»-
6.	7,0	-5,1	-9,5	-«»-
7.	8,3	-6,0	-9,0	-«»-
8.	9,5	-7,1	-9,0	-«»-
9.	11,0	-8,1	-	-«»-
10.	13,5	-9,6	-9,5	-«»-
11.	15,0	-11,3	-21,2	$\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
12.	17,5	-14,6	-20,8	-«»-
13.	20,0	-16,8	21,3	-«»-
14.	22,0	-20,7	-20,7	-«»-
15.	24,2	-21,2	-20,9	-«»-
16.	26,1	22,6	-21,3	-«»-
17.	28,3	-23,1	-21,2	-«»-

Время установления равновесия находили по достижению постоянства состава жидкой фазы. Состав твердой фазы определяли по Скрейнемакерсу. Натрий определяли методом пламенной фотометрии, хлор - по Фольгардту, сульфат ион - весовым методом.

Экспериментальные данные по растворимости в вышеназванной системе представлены графически в координатах Гиббса на рис. 1.

Как видно из рис. 1., система $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ относится к эвтоническому типу. Ветвь изотермы разделена на два участка - области кристаллизации хлорида натрия и сульфата натрия. При $108,5^\circ\text{C}$ из насыщенных растворов, в присутствии до 4,5% Na_2SO_4 , кристаллизуется чистый хлорид натрия.

1.4. Изотерма растворимости в системе $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C .

Изотерма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C состоит из двух ветвей: ветвь кристаллизации NaCl , в области $6,1 \div 28,3$ масс% NaCl и ветвь кристаллизации CaCl_2 , в области $60,3 \div 41,5$ масс% CaCl_2 . Эвтоническая точка имеет состав:

Жидкая фаза 1,9% NaCl ; 41,5% CaCl_2

Твердая фаза 67,5% NaCl ; 55,1% CaCl_2

Результаты по растворимости в вышеназванной системе представлены графически в координатах Гиббса на рис 2.

1.5. Изотерма растворимости в системе $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C .

Изотерма растворимости в системе $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C состоит из двух ветвей: ветвь кристаллизации NaCl , в области $28,3 \div 0,9$ масс. % NaCl и ветвь кристаллизации MgCl_2 , в области $42,2 \div 35,0$ масс. % MgCl_2 . Эвтоническая точка имеет состав:

Жидкая фаза, 0,9% NaCl ; 35,0% MgCl_2

Твердая фаза, 5,5% NaCl ; 38,5% MgCl_2

Результаты по растворимости, в выше указанной системе, представлены графически в координатах Гиббса на рис. 3.

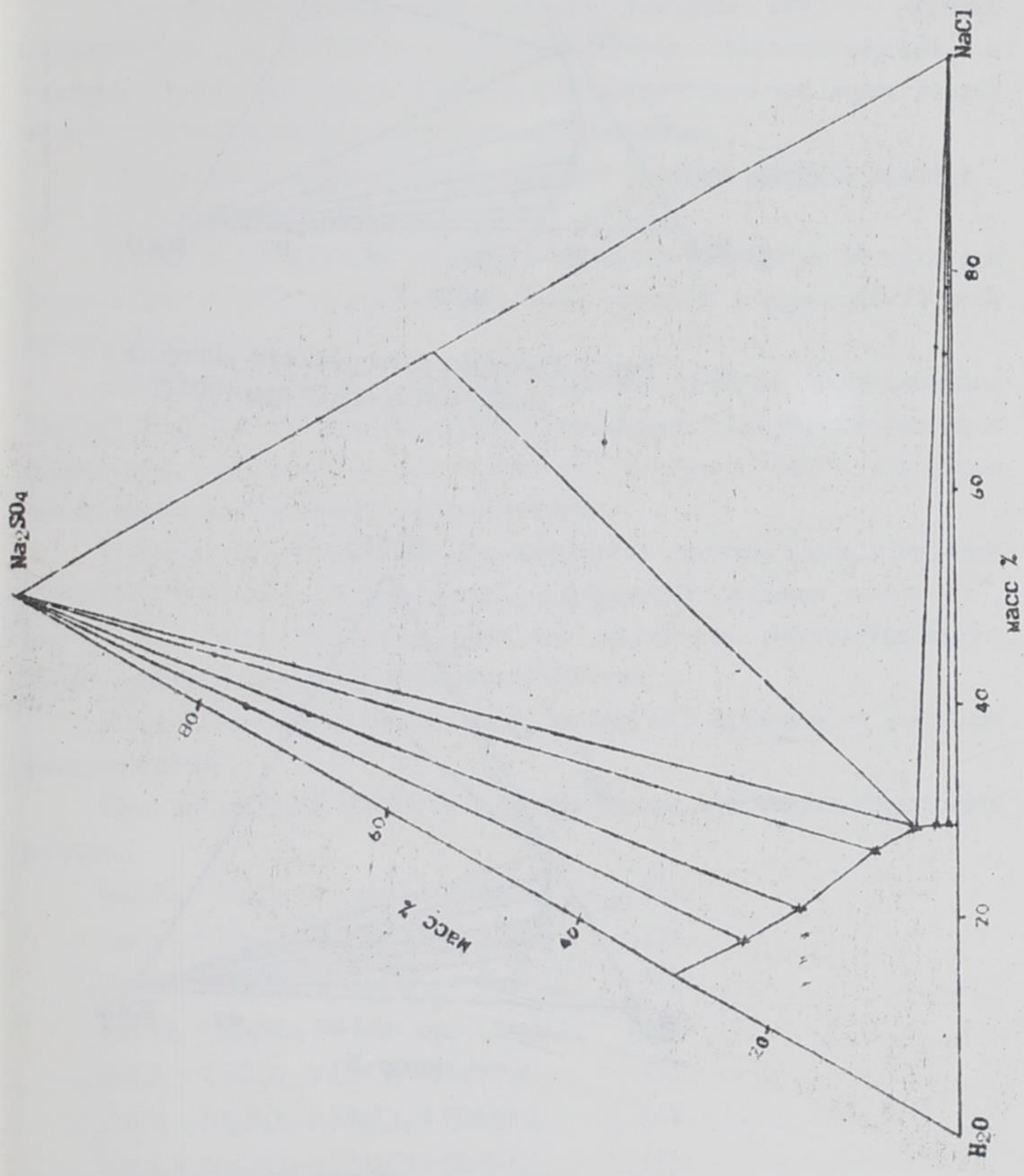


Рис.1. Изотерма растворимости системы NaCl - Na₂SO₄ - H₂O при 108,5°C

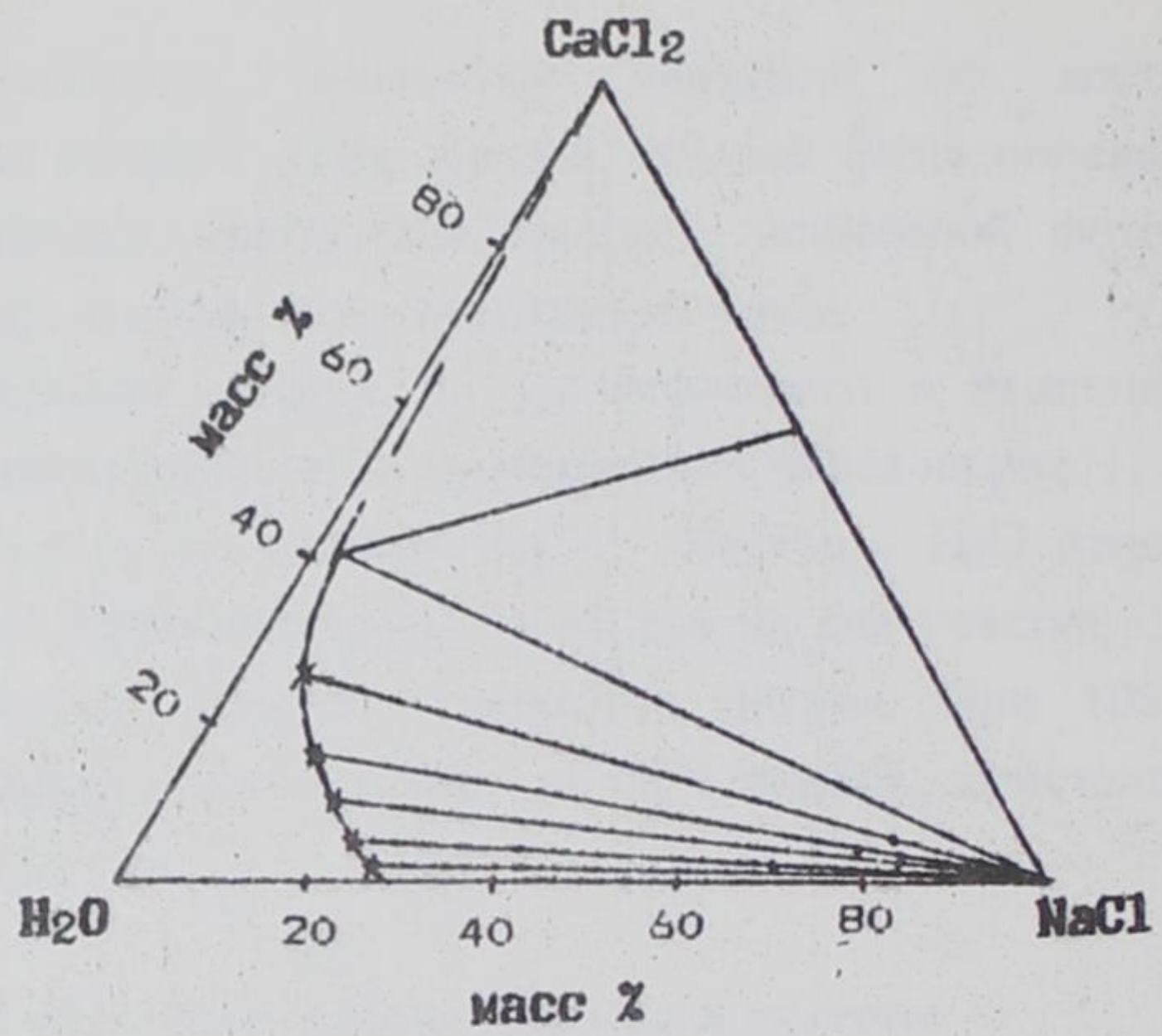


Рис. 2. Изотерма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C

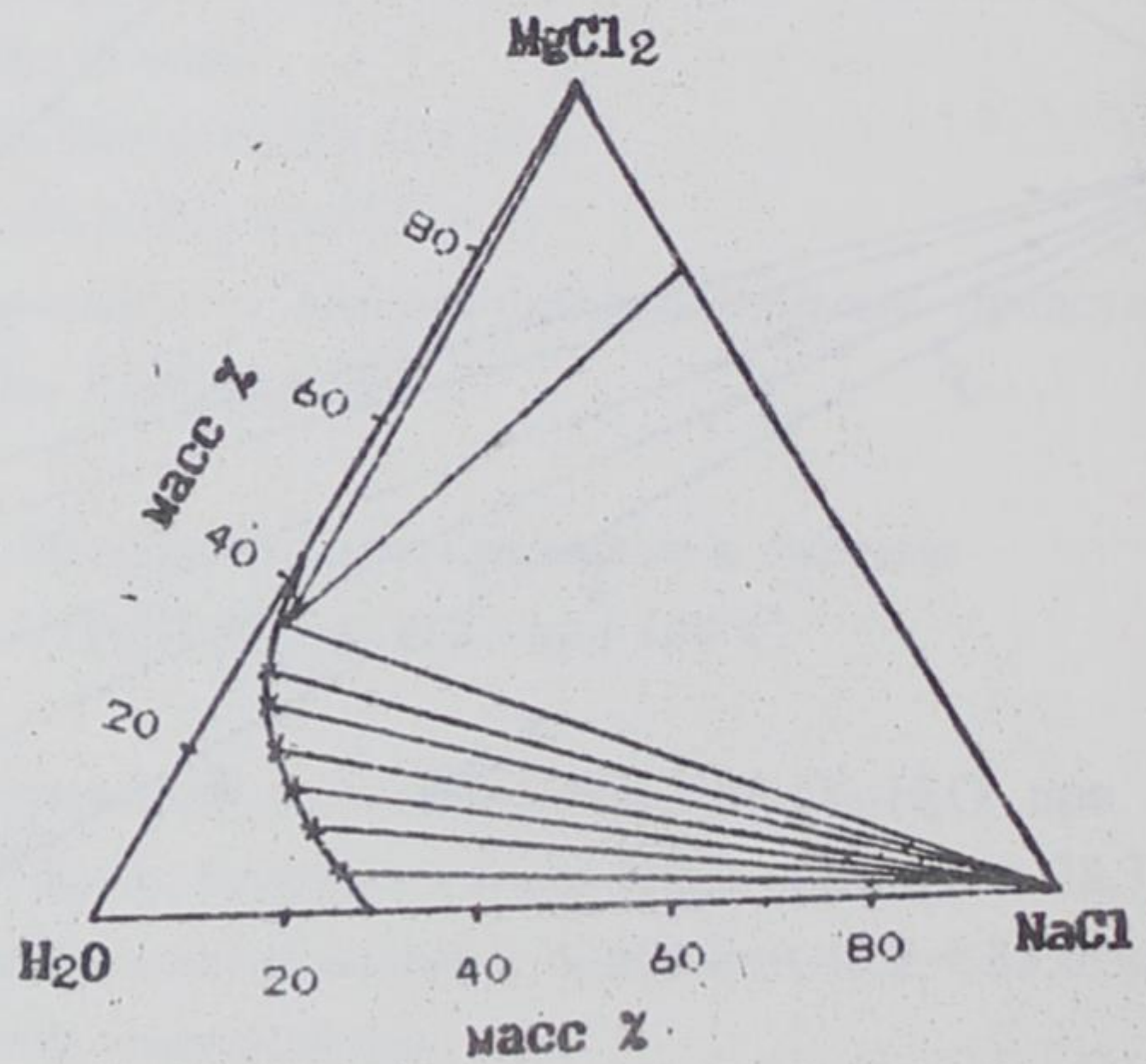


Рис. 3. Изотерма растворимости системы $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 100°C

2. РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ ОЧИСТКИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ.

2.1. Бариево-карбонатный метод очистки.

Хлорид натрия, высокой степени чистоты (99,5 - 99,9%), используется в медицине для получения физиологических и гипертонических растворов, а также, как вспомогательное вещество для приготовления различных лекарственных препаратов.

Технический хлорид натрия содержит вредные примеси ионов K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и др.

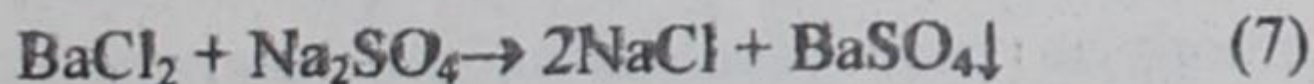
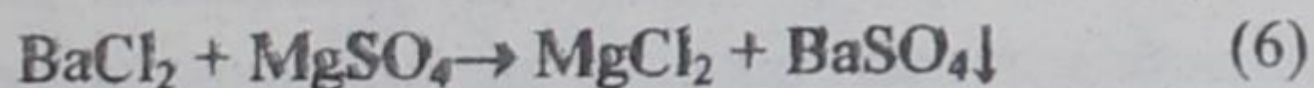
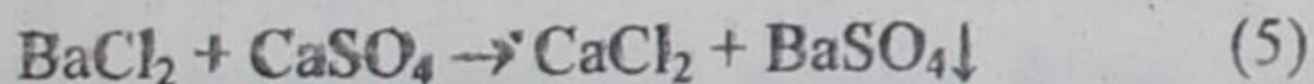
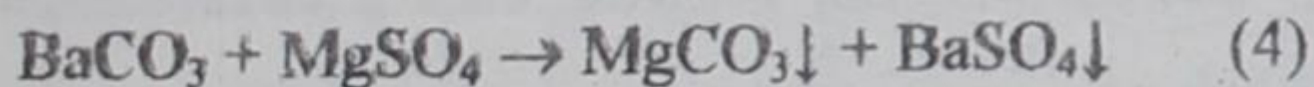
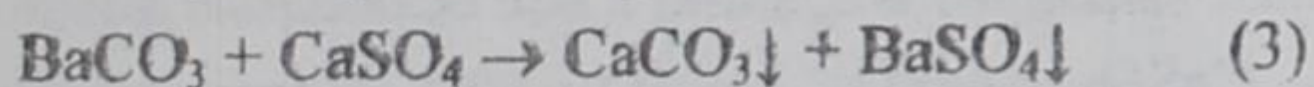
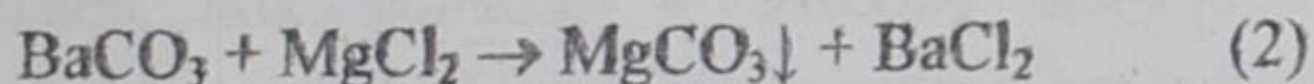
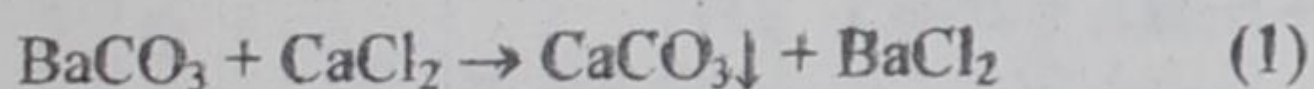
Ввиду этого, большое внимание уделяется разработке методов его очистки для использования в химической, пищевой и фармацевтической промышленности.

Известные способы очистки рассолов требуют использования Na_2CO_3 , $Ca(OH)_2$, $NaOH$, $CaCl_2$, предварительного удаления сульфатов и направлены в основном на получение $NaCl$ чистоты 97-98,5%, как сырья для химической и пищевой промышленности.

С целью получения $NaCl$ фармакопейной чистоты нами, в горячий (90-100°C) отфильтрованный рассол, содержащий примеси ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , было добавлено расчетное количество малорастворимого $BaCO_3$ при перемешивании в течении 25-30 мин.

Выпавший осадок ($BaSO_4$, $CaCO_3$, $MgCO_3$) отделяли от раствора фильтрованием.

При добавлении $BaCO_3$ в горячий рассол протекают следующие реакции:



Образование нерастворимых осадков $CaCO_3$ и $BaSO_4$ основано на том, что растворимость $CaCO_3$ ($IP=5 \times 10^{-9}$) гораздо меньше, чем $CaSO_4$

($ПР=6 \times 10^{-5}$), а растворимость $BaSO_4$ ($ПР=1 \cdot 10^{-11}$) меньше, чем $BaCO_3$ ($ПР=8 \times 10^{-9}$).

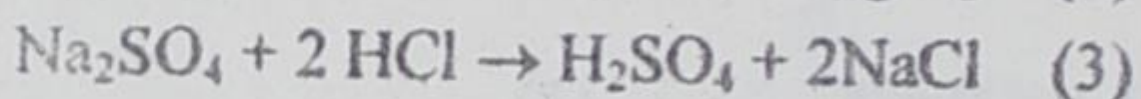
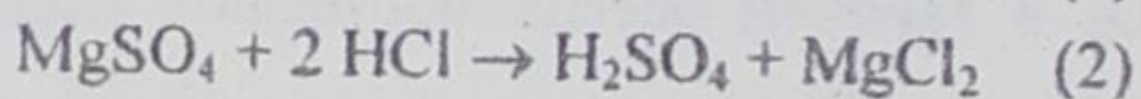
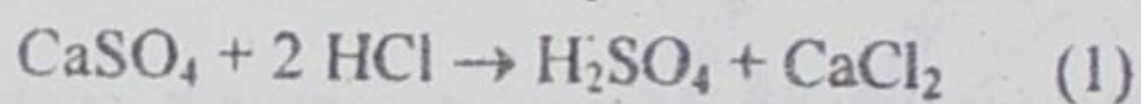
Насыщенный раствор $NaCl$ отделяли от осадка и выпаривали при $100-108^\circ C$ до $2/3$ первоначального объема. Выпавший $NaCl$ фильтровали, сушили при $25-110^\circ C$ в течении 25-30 мин., взвешивали и отсеивали через сито (табл. 2).

Из табл. 2. видно, что очищенный $NaCl$ с выходом 75-81,5% имеет чистоту 99,5-99,68% и удовлетворяет требованиям ГФ на порошок хлорида натрия.

2.2. Солянокислотный способ очистки.

Кроме бариево-карбонатного метода, нами разработан способ получения $NaCl$ фармакопейной чистоты, с использованием соляной кислоты (солянокислотный способ). В горячий насыщенный рассол приливали раствор HCl (1:1) до $pH=3-4$. Рассол выпаривали до $2/3$ от исходного объема. Выпавший $NaCl$ отделяли от горячего ($95-105^\circ C$) раствора фильтрованием и снова растворяли в H_2O , до получения насыщенного раствора, нейтрализовали $NaOH$ по индикатору бром-тимоловому синему (БТС) до $pH = 6 - 7,6$ и снова выпаривали. Кристаллический $NaCl$ отделяли от горячего раствора, сушили, взвешивали и отсеивали через сито.

В солянокислотном способе при $75-105^\circ C$ возможно протекание следующих равновесных реакций:



В насыщенном горячем рассоле в солянокислой среде при выпаривании чистый $NaCl$ выпадает в осадок, а все остальные компоненты системы ($CaCl_2$, $MgCl_2$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, Na_2SO_4 , HCl и оставшаяся часть $NaCl$) находятся в растворе.

Чистый $NaCl$, содержащий примеси HCl , нейтрализовали $NaOH$ и снова выпаривали. В солянокислотном способе значительное количество $NaCl$ переходит в раствор, за счет увеличения его растворимости в присутствии HCl , $CaCl_2$, $MgCl_2$ при повышенных температурах, поэтому выход очищенного кристаллического $NaCl$ составляет 36-39,5%. (табл. 3).

Таблица 2

Условия и результаты бариево-карбонатного способа очистки NaCl техн. (объем насыщенного раствора – 2 л)

№№ оп.	d / %	BaCO ₃ гр.	Выход NaCl, г/%	Анализ очищенного NaCl %				Чистота
				Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	
1.	1,185/24	11,45	427/75	-	0,003	39,33	60,30	99,58
2.	1,187/24,5	11,50	465,3/80	-	-	39,35	60,25	99,50
3.	1,1897/25	11,53	484,8/81,5	0,004	-	39,29	60,32	99,61
4.	1,19/25,5	11,55	482,5/79,5	0,005	0,002	39,39	60,30	99,68

Mg, Ba – отсутствуют

Таблица 3

Условия и результаты солянокислого способа очистки NaCl техн. (V н.р. – 2 л)

№№ оп.	d / % NaCl	HCl 1:1, мл/г	Выход NaCl, г/%	Анализ очищенного NaCl, %			Чистота
				SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	
1.	1,1897 25	27/25	220/36	-	39,4	60,21	99,50
2.	1,1910 25,5	27,5 5,1	241/39,5	0,004	39,35	60,50	99,80

Ca, Mg, Ba – отсутствуют

Таблица 4
Условия и результаты очистки технического натрия хлорида бариево-щелочным способом.

№№	Объем раст. NaCl, мл	d /%	Кол-во SO ₄	Кол. BaSO ₄ г	Кол-во CaCl ₂ Na ₂ CO ₃ гр	Кол. CaCO ₃ гр,	Кол. Mg NaOH г.	Кол. Mg(OH) ₂ г.	V _φ мл	Выход NaCl, г/%	Чистота NaCl, %
1.	3370	<u>1,185</u> 24	<u>9,38</u> 20,34	22,8	<u>1,89</u> 5,00	4,72	<u>1,32</u> 4,32	3,15	1800	<u>380</u> 87,5	99,60
2.	3300	<u>1,175</u> 23	<u>9,11</u> 19,76	22,14	<u>1,82</u> 4,83	4,55	<u>1,28</u> 4,32	3,07	1700	<u>400</u> 90,2	99,58
3.	3350	<u>1,18</u> 23,5	<u>9,29</u> 20,15	22,58	<u>1,85</u> 4,92	4,64	<u>1,30</u> 4,29	3,13	1750	<u>370</u> 89,8	99,80
4.	3500	<u>1,193</u> 26,5	<u>9,78</u> 21,2	23,76	<u>1,96</u> 5,18	4,88	<u>1,39</u> 4,52	3,28	1900	<u>450</u> 91,5	99,91

Однако, солянокислотный способ обеспечивает чистоту NaCl 99,5-99,8% и не требует использования других реактивов, кроме NaOH.

2.3. Безреактивный способ получения хлорида натрия.

Способ заключается в 2-3-х-кратной перекристаллизации хлорида натрия, без использования реактивов. При трехкратной перекристаллизации NaCl было установлено отсутствие Mg^{2+} , Ca^{2+} ионов в готовом продукте и наличие следовых количеств SO_4^{2-} ионов.

Данный способ получения NaCl высокой степени чистоты малоэффективен, из-за низкого выхода при больших энергозатратах. Однако, при низких ценах исходного технического хлорида натрия и высоких ценах фармакопейного, а также при наличии дешевой электроэнергии и отсутствии дорогостоящих NaOH, Na_2CO_3 , $BaCl_2$, $BaCO_3$ безреактивный способ получения NaCl высокой степени чистоты может быть реализован.

Безреактивный способ можно использовать для получения йодированной пищевой соли с высоким выходом, после первой и второй перекристаллизации поваренной соли.

2.4. Бариево-щелочной способ получения хлорида натрия.

Предлагаемый способ основан на последовательном удалении примесей SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ионов в виде труднорастворимых солей $BaSO_4$, $CaCO_3$, $Mg(OH)_2$, при высоких температурах и последующим выпаривании очищенных растворов NaCl.

В горячий (80-100°C) насыщенный раствор соли (табл. 4) вливали расчетное количество 10-20% раствора $BaCl_2$, для осаждения SO_4^{2-} ионов, при перемешивании в течение 25-30 мин. После отстаивания осадка $BaSO_4$; прозрачный раствор отфильтровывали.

К горячему фильтрату добавляли расчетное количество 10-20% Na_2CO_3 , для осаждения Ca^{2+} и частично Mg^{2+} ионов, выпавший осадок $CaCO_3$ отделяли от раствора фильтрованием.

К фильтрату, при pH=10-12 добавляли расчетное количество 10% NaOH, для осаждения примесей Mg^{2+} ионов в форме $Mg(OH)_2$.

Отфильтрованный щелочной раствор нейтрализовали HCl до pH=6 по БТС.

Горячий раствор NaCl выпаривали до 2/3 объема при 100-108,8°C. Выпавший кристаллический NaCl отфильтровывали, сушили, отсеивали и взвешивали.

Выход готового продукта составляет 87,5-91,5%. Содержание основного вещества 99,58-99,91%, что соответствует требованиям ГФ на NaCl (табл. 5). При бариево-щелочном способе очистки технической поваренной соли возможно протекание следующих реакций:

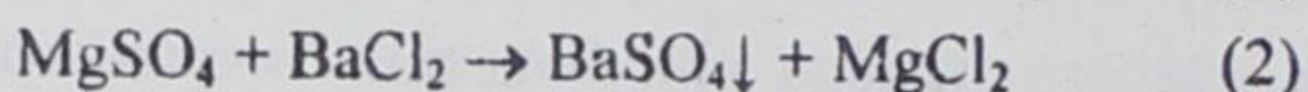
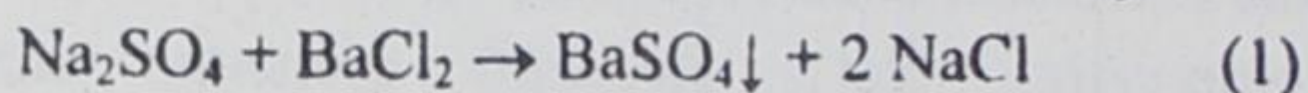
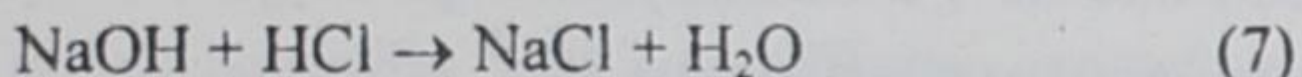
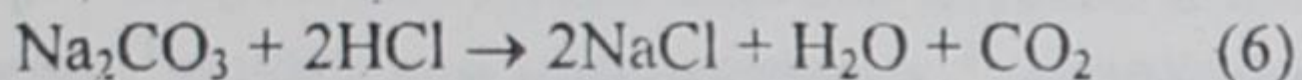
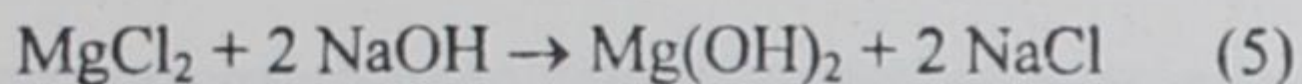
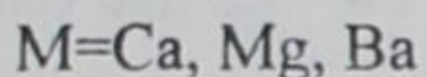
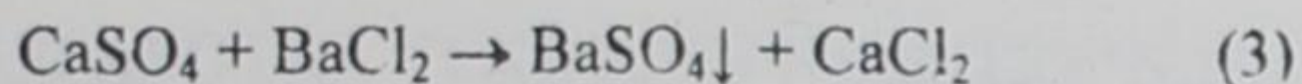


Таблица 5.

*Рекомендуемые показатели качества
NaCl фармакопейного.*

№	Наименование показателя	Технические требования	Установлено анализом
1.	Описание	Белый кристаллический порошок, без запаха, соленого вкуса -	Белый кристаллический порошок без запаха, соленого вкуса
2.	Растворимость	Растворим в 3 ч. воды	Растворим в 3 ч. воды
3.	Подлинность	Характерные реакции на натрий и хлориды	Есть
4.	Прозрачность и цветность	Раствор прозрачный и бесцветный	Раствор прозрачный и бесцветный
5.	Кислотность или щелочность	pH = 6	pH = 6
6.	Кальций	Не более 0,006%	0,004%
7.	Магний	Отсутствует	Отсутствует
8.	Барий	Отсутствует	Отсутствует
9.	Железо	Не более 0,0003%	Отсутствует
10.	Тяжелые металлы	Не более 0,0005%	Отсутствует
11.	Сульфаты	Не более 0,005%	Отсутствует
12.	Мышьяк	Не более 0,00005%	Отсутствует
13.	Калий	Отсутствует	Отсутствует
14.	Соли аммония	должно быть не более 0,004%	Отсутствует
15.	Потеря в весе при высушивании.	Не более 0,5%	0,09%
16.	Количественное определение	Чистота не менее 99,5%	99,5%



Теоретической основой, разработанных нами способов очистки хлорида натрия технического, служат диаграммы растворимости систем NaCl-KCl - H₂O; NaCl-Na₂CO₃-H₂O; CaCl₂-CaSO₄-H₂O; HCl - NaCl - H₂O, NaCl-NaOH-H₂O, HCl - CaSO₄ - H₂O, а также систем NaCl-Na₂SO₄ - H₂O; NaCl - MgCl₂ - H₂O, NaCl-CaCl₂ - H₂O, NaCl-MgSO₄ - H₂O, NaCl-KCl-MgSO₄ - H₂O, NaCl-CaSO₄ - H₂O при температурах 50, 75, 85, 95, 100, 105, 108,5°C из которых следует, что из насыщенных водных растворов выпадает в осадок чистый NaCl, а остальные компоненты системы, вместе с оставшимся NaCl при высоких температурах, находятся в растворе в виде растворимых комплексов или кристаллогидратов.

3. ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ХОДЖА - МУМИН ИК СПЕКТРАЛЬНЫМ И РФ – МЕТОДАМИ, ДО И ПОСЛЕ ОЧИСТКИ.

ИК-спектральный анализ порошков поваренной соли, до и после очистки от примесей, проводили с целью установления технологического контроля содержания SO₄²⁻ ионов в различных образцах хлорида натрия.

Полоса при 1300-1500 см⁻¹ перекрывает основную полосу карбонатов CO₃²⁻ при 1450-1410 см⁻¹ (о.с.), имеющих в виде примесей в солях месторождения Ходжа-Мумин (0,0012-0,0024 вес.%).

На ИК-спектре отфильтрованной и высушенной соли проявляется полоса SO₄²⁻ группы, которая в технических солях указанных месторождений находится в пределах 0,235-2,036 вес.% в различных образцах. Полосы поглощения в области 1250-1120 см⁻¹, с максимумом при 1170 см⁻¹, расщепленных на два близких компонента при 1190 см⁻¹ и 1165 см⁻¹, относятся, по – видимому, к валентным антисимметричным колебаниям SO₄²⁻-группы. Поскольку техническая поваренная соль содержит SO₄²⁻-группы, то возможно в кристаллической решетке сульфата натрия Na-OSO₃²⁻ SO₄²⁻-группа деформируется за счет внедрения Na⁺

в кристаллическую решетку Na_2SO_4 , в связи с чем происходит расщепление полосы в области $1250-1120 \text{ см}^{-1}$ на два близких компонента 1190 см^{-1} и 1165 см^{-1} .

Полосы поглощения в области $680-630 \text{ см}^{-1}$, с максимумом при 670 см^{-1} , а также в области $650-600 \text{ см}^{-1}$, с максимумом при 610 см^{-1} , вероятно, можно отнести к деформационным колебаниям SO_4^{2-} -группы.

На ИК-спектре технического хлорида натрия после фильтрации и сушки имеется также слабая полоса поглощения в области 980 см^{-1} , которая, видимо, соответствует валентным симметричным колебаниям сульфатогруппы. Эта полоса исчезает на спектрограмме, очищенного от Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} -ионов, хлорида натрия. Интенсивность полосы поглощения при 1170 см^{-1} также резко уменьшается.

Таким образом, данные ИК-спектрального анализа позволяют констатировать факт присутствия сульфатогруппы в составе технического хлорида натрия и отсутствие ее в очищенных образцах, что подтверждается элементным анализом.

С целью определения минералогического состава поваренной соли месторождения Ходжа-Мумин, нами был проведен рентгенофазовый анализ до очистки, после фильтрации и после очистки от Ca^{2+} , Mg^{2+} и SO_4^{2-} -ионов, бариево-карбонатным и солянокислотным методами.

Характеристичные интенсивные рефлексы NaCl проявляются во всех трех образцах. При этом, в технических неочищенных солях проявляются рефлексы характерные для CaSO_4 и α -тридимита, при относительно слабой их интенсивности, что подтверждает принадлежность каменной соли месторождения Ходжа-Мумин к гипсово-сульфатному типу. После фильтрации и сушки поваренной соли в интервале $100-120^\circ\text{C}$ интенсивные рефлексы NaCl и слабые - CaSO_4 рефлексы, относящиеся к α - SiO_2 , исчезают, т.е. при фильтрации через бумажный и тканевый фильтры происходит полное отделение механических включений песка и кварца. В очищенных, вышеназванными методами, образцах поваренной соли остаются лишь интенсивные рефлексы, характерные для NaCl .

Таким образом, химический, - ИК - спектральный и РФ-анализы поваренной соли подтверждают достоверность разработанных способов получения хлорида натрия соответствующего требованиям ГФ.

4. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХЛОРИДА НАТРИЯ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ ИЗ ТЕХНИЧЕСКОЙ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ.

На основании изучения фазовых равновесий в системах, с участием хлорида натрия, в присутствии возможных примесей Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 и KCl при температурах $80-108,5^\circ\text{C}$, а также известных в литературе водно-солевых систем, с участием хлорида натрия, в интервале температур $20-75^\circ\text{C}$, нами разработана технология очистки технической поваренной соли, осаждением примесей карбонатом бария, хлоридом бария, карбонатом натрия и гидроксидом натрия с переходом в осадок нерастворимых карбоната кальция, гидроксида магния и сульфата бария и в раствор чистого хлорида натрия. При горячем фильтровании растворов, в интервале температур $80-108^\circ\text{C}$, в фильтрат переходит чистый хлорид натрия.

Фильтрат выпаривали до $2/3$ первоначального объема при $100-108^\circ\text{C}$. При этом, в осадок выпадает твердый кристаллический хлорид натрия, а в растворе остаются возможные примеси в равновесии с хлоридом натрия, которые фильтровали в горячем состоянии и отделяли от твердого хлорида натрия. Твердый, однородный кристаллический NaCl сушили предварительно при комнатной температуре, периодически перемешивая, затем в сушильном шкафу в интервале $40-120^\circ\text{C}$.

Принципиальная технологическая схема очистки и получения хлорида натрия фармакопейного и йодированной поваренной соли "Экстра" представлена на рис. 4.

Преимущество разработанной технологии заключается в том, что примеси Na_2SO_4 , CaSO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 удаляются на стадии их осаждения, а также при горячем фильтровании.

Кроме того, образующиеся твердые кристаллические вещества BaSO_4 , CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, также могут быть использованы при приготовлении лекарственных препаратов.

При осаждении примесей используются легкодоступные препараты BaCO_3 , BaCl_2 , Na_2CO_3 , NaOH . При горячем фильтровании и незначительном вакууме достигается высокая скорость фильтрации. Кристаллизация хлорида натрия, при высокой температуре ($100-108,5^\circ\text{C}$), приводит к получению однородных кристаллов, легко фильтрующихся.

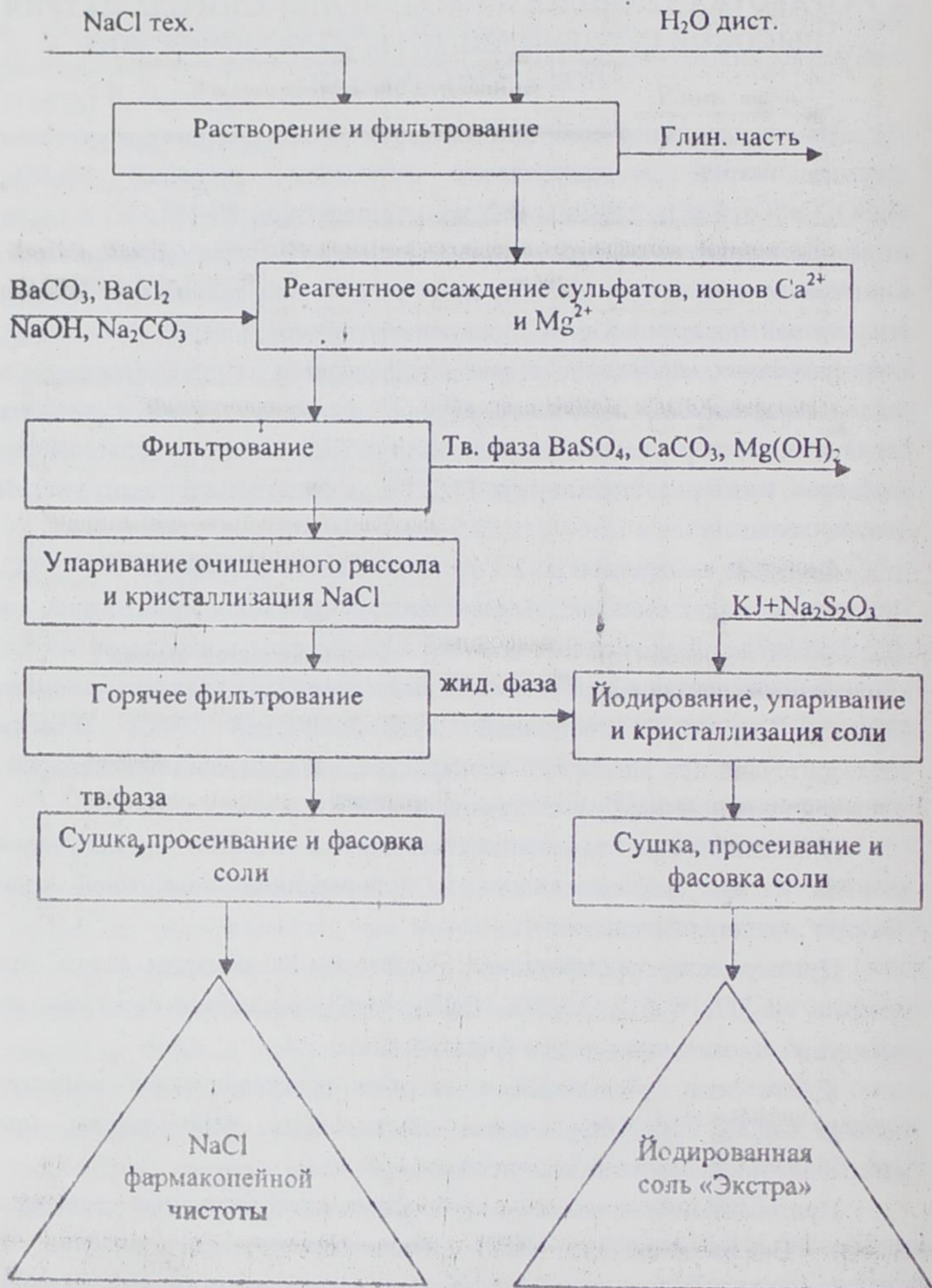


Рис. 4 Принципиальная технологическая схема производства медицинской соли хлорида натрия и йодированной соли «Экстра»

Медленная сушка хлорида натрия, с периодическим перемешиванием, исключает использование измельчительных аппаратов.

Маточные растворы последней стадии фильтрации используются для получения йодированной поваренной соли "Экстра".

Предложенная технология апробирована с положительным результатом на базе фармацевтической фабрики Министерства здравоохранения Республики Таджикистан и является практически безотходной и экономически эффективной (акт от 29.04.97 и технологический регламент от 07.09.95).

ВЫВОДЫ

1. Исследован химический состав каменной соли месторождения Ходжа-Мумин и показано присутствие примесей ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и SO_4^{2-} и отсутствие тяжелых металлов, солей аммония, железа, калия, мышьяка.

2. Изучены диаграммы растворимости $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$, фазовые равновесия в водно-солевых системах $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$, при $100-108,5^\circ\text{C}$ и обнаружены области кристаллизации $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, хлорида натрия, Na_2SO_4 , MgCl_2 , CaCl_2 соответственно.

3. На основании литературных данных и изученных водно-солевых систем, с участием хлорида натрия, разработаны три способа глубокой очистки технической поваренной соли: бариево-карбонатный, соляно-кислотный и бариево-щелочной. Выход полученных продуктов составляет 75 до 91,5 % с содержанием основного вещества от 99,5 до 99,91 %.

4. Химическим, ИК-спектральным - и РФ-анализами установлено наличие сульфатогрупп в технических образцах поваренной соли и отсутствие их в очищенных препаратах хлорида натрия.

5. Разработан мокрый способ очистки и йодирования хлорида натрия выпариванием и горячим фильтрованием. Показана возможность использования маточных растворов бариево-карбонатного, соляно-кислотного, бариево - щелочного и безреактивного методов получения хлорида натрия фармакопейного, для производства йодированной поваренной соли "Экстра".

6. Разработана принципиальная аппаратурно-технологическая схема получения хлорида натрия фармакопейного и йодированной поваренной

соли "Экстра". Составлен технологический регламент получения хлорида натрия высокой степени чистоты.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

1. Пулатов М.С., Халиков С., Алиев Х., Назаров К.М. Получение NaCl особой степени чистоты для нужд медицины./ Тезисы докладов научной конференции, посвященной 50-летию Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан, Душанбе, 1996, С. 75.
2. Назаров К. М., Пулатов М. С. ИК-спектры поваренной соли месторождения Ходжа-Мумин Республики Таджикистан. Тезисы докладов Международной научно-практической конференции, посвященной 80-летию со дня рождения одного из основателей Таджикского технического университета, Сулейманова А.С., Душанбе, 1998, С. 17.
3. Назаров К.М., Пулатов М.С., Каюмов А. ИК-спектры поваренной соли месторождения Ходжа-Мумин Республики Таджикистан. / Доклады АН Республики Таджикистан, 1998., Т.41, N 11-12, С. 40-43.
4. Мирсаидов У. М., Назаров К.М., Пулатов М.С. Очистка технического хлорида натрия месторождения Ходжа-Мумин. / Известия АН Республики Таджикистан, Серия физико-математических, химических и геологических наук. 1999., №1. С. 61-67.
5. Назаров К. М., Пулатов М. С., Сафиев Х. С Изотерма растворимости NaCl-Na₂SO₄-H₂O, NaCl-MgCl₂-H₂O, NaCl-CaCl₂-H₂O при повышенных температурах. / Известия АН Республики Таджикистан, Серия физико-математических, химических и геологических наук. 1999., №1. С. 68-70.
6. Исупов С. Д., Назаров К. М., Сафиев Х. С., Пулатов М. С., Хикматов М., Бариево – щелочной способ очистки и стандартизация поваренной соли месторождения Ходжа-Мумин Республики Таджикистан. Доклады АН Республики Таджикистан, 1999., т.42 №1. С. 58-61.
7. Назаров К. М., Пулатов М. С., Исупов С. Д., Рентгенофазовый анализ поваренной соли месторождения Ходжа – Мумин. Доклады АН Республики Таджикистан, 1999., т. 42. №1. С. 18-21.

Подписано в печать 10.04.2000г. Формат 60x84^I/16.
Бумага газетная. Печать офсетная. Усл.печ.л.1,25.
Усл.кр.отт. 1,25. Уч.изд.л. 1,0. Тираж 60. Заказ 224.

Издательство "Дониш" 734029 г.Душанбе. ул.Айни 121,
корп.2. Типография АН РТ. 734029, г.Душанбе ул.Айни
121, корп.2.