Научная статья
УДК 54.058
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.049

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В РАСТВОРАХ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

**Марк Сергеевич Мохорт¹, Александр Александрович Бышик²,
Олег Борисович Дормешкин³, Андрей Николаевич Гаврилюк⁴**

^{1–4}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

¹markmohort@gmail.com

²fxguru29@gmail.com

³dormeshkin@yandex.ru

⁴gavriluk_andrew@mail.ru

Аннотация

На основании результатов анализа химического и минералогического состава различных видов фосфорсодержащего сырья и произведённых на его основе экстракционных фосфорных кислот, а также с опорой на имеющиеся литературные данные описан качественный состав содержащихся в фосфорной кислоте комплексных соединений. Показано различие в технологии обессульфачивания экстракционных фосфорных кислот, произведённых из апатитов и фосфоритов.

Ключевые слова:

комплексобразование, экстракционная фосфорная кислота, примеси, очистка, раствор

Финансирование:

государственное задание по теме НИР № 24-107.

Для цитирования:

Комплексообразование в растворах экстракционной фосфорной кислоты / М. С. Мохорт [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 297–301. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.049.

Original article

COMPLEXATION IN SOLUTIONS OF WET PHOSPHORIC ACID

Mark S. Mokhart¹, Alexander A. Byshyk², Oleg B. Dormeshkin³, Andrei N. Hauryliuk⁴

^{1–4}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

¹markmohort@gmail.com

²fxguru29@gmail.com

³dormeshkin@yandex.ru

⁴gavriluk_andrew@mail.ru

Abstract

Based on the results of an analysis of the chemical and mineralogical composition of various types of phosphorus-containing raw materials and wet phosphoric acids produced on its basis, as well as available literature data, the qualitative composition of complex compounds contained in phosphoric acid is described. The difference in the technology of desulfation of wet phosphoric acids produced from apatites and phosphorites is shown.

Keywords:

complexation, wet phosphoric acid, impurities, purification, solution

Funding:

state assignment on the topic of research No. 24-107.

For citation:

Complexation in solutions of wet phosphoric acid / M. S. Mokhart [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 297–301. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.049.

Введение

Вопросам очистки экстракционной фосфорной кислоты посвящено большое количество работ, описывающих методы, принципиальные особенности и аппаратное оформление процессов, позволяющих получать ортофосфорную кислоту технической и пищевой квалификации. Наиболее перспективным из них представляется жидкостная экстракция органическими растворителями

(в частности, трибутилфосфатом) с последующей адсорбционной доочисткой [1–3]. Основным недостатком метода является сложность технологического процесса и необходимость импорта дорогостоящих реагентов при отсутствии их промышленного производства.

Не менее востребованным способом комплексной очистки экстракционной фосфорной кислоты является метод осаждения примесей в виде нерастворимых или труднорастворимых соединений, позволяющий получать ортофосфорную кислоту, используемую в производстве кормовых фосфатов и технических солей определённых марок. Данный метод, отличающийся от экстракционного наибольшей экономической целесообразностью, не позволяет достигать необходимых степеней очистки кислоты и, как следствие, ограничивает области её применения.

В опубликованных ранее исследованиях, касающихся комплексной очистки фосфорной кислоты методом осаждения [4, 5], показано, что ключевым фактором в достижении высоких степеней очистки является разрушение содержащихся в кислоте комплексных соединений, характеризующихся высокой химической стабильностью. Литературные данные о содержании в экстракционной фосфорной кислоте комплексных соединений, их качественном составе и механизмах образования практически отсутствуют, что обуславливает необходимость их систематизации, поиска методов анализа и идентификации. Важность разработки подходов, связанных с определением вещественного состава экстракционных фосфорных кислот, связана не только получением новых научных данных, но также и с практическим применением в решении вопросов очистки от содержащихся в ней примесей.

Результаты исследований

Промышленный процесс получения экстракционной фосфорной кислоты состоит из стадий разложения фосфорсодержащего сырья (апатитов и фосфоритов) смесью серной и фосфорной кислот, фильтрации суспензии и упарки получаемой фосфорной кислоты с целью повышения её концентрации.

Существенная гетерогенность в химическом и минералогическом составе исходных видов фосфатного сырья (табл. 1) при разных оптимальных условиях их разложения определяет различия в составе получаемых кислот (табл. 2), а также разнообразие форм содержащихся в кислоте комплексных соединений.

Таблица 1

Химический состав различных видов фосфатного сырья

Компонент	Содержание в зависимости от вида фосфатного сырья, мас. %					
	апатиты		фосфориты			
	кировский	ковдорский	Марокко	Алжир	Сирия	Иордания
P ₂ O ₅ общ	39,16	38,35	31,23	29,41	30,59	31,88
CaO	50,32	52,96	49,17	50,10	49,37	48,95
MgO	0,09	2,58	0,59	0,0076	0,54	0,26
Al ₂ O ₃	1,63	1,24	1,95	1,30	Отс.	Отс.
Fe ₂ O ₃	0,54	0,43	0,28	0,38	0,31	0,38
Na ₂ O	0,29	0,11	0,48	1,20	0,58	0,37
K ₂ O	0,032	0,007	0,11	0,08	0,065	0,034
CO ₂	Отс.	2,50	3,86	6,32	3,25	2,08
SO ₃	0,10	0,20	0,95	2,75	1,11	0,84
F	3,27	4,72	3,73	3,40	3,27	3,33
Cl	0,16	0,056	0,0057	0,0044	0,094	0,05
H ₂ O	0,22	0,20	1,76	1,20	1,09	0,87
SiO ₂	1,00	0,21	4,16	0,64	9,74	9,43
н. о. в HCl	0,19	0,64	3,07	1,02	1,09	6,43

Фосфорная кислота, получаемая сернокислотной экстракцией природных фосфатов, содержит суммарно от 5 до 15 мас. % примесей, имеющих следующий качественный состав:

- катионы: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^-$, NH_4^+ и др.;
- анионы: SO_4^{2-} , HSO_4^- , F^- , SiF_6^{2-} , HF_2^- , CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- , AsO_4^{3-} и др.

Таблица 2

Химический состав экстракционных и упаренных фосфорных кислот, произведённых из различных видов фосфатного сырья

Компонент	Содержание в зависимости от вида фосфатного сырья, мас. %					
	кировский апатит		фосфориты Марокко		фосфориты Сирии	
	ЭФК	УЭФК	ЭФК	УЭФК	ЭФК	УЭФК
P_2O_5 общ	24,2	48,6	24,3	49,1	24,6	50,2
CaO	0,48	0,95	0,39	0,98	0,33	0,85
MgO	0,06	0,10	0,14	0,78	0,36	0,62
Al_2O_3	0,60	0,91	0,43	0,83	0,21	0,54
Fe_2O_3	0,39	0,51	0,20	0,36	0,21	0,42
Na_2O	0,09	0,30	0,22	0,37	0,18	0,27
K_2O	0,05	0,09	0,06	0,16	0,03	0,12
SO_3	2,11	3,84	2,04	4,71	2,69	4,25
F	2,07	1,13	2,97	2,02	1,71	0,72

Сложность описания процессов комплексообразования в растворах экстракционных фосфорных кислот заключается в поливариантности их качественного и количественного состава, связанной как с исходным сырьём, так и с непрерывно протекающими физико-химическими процессами на стадии её хранения. Образование комплексных соединений осуществляется на всех стадиях получения фосфорной кислоты, основное количество которых формируется при её концентрировании и разложении фосфатного сырья.

Опираясь на данные об ионно-молекулярном составе раствора ортофосфорной кислоты при различных её концентрациях, в общем случае он представлен: H^+ , H_2PO_4^- , $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_8^-$, H_3PO_4 , $\text{H}_6\text{P}_2\text{O}_8$, а также на данные о содержании примесей, установление точных механизмов образования комплексных соединений представляется трудноосуществимым из-за отсутствия практических методов определения качественного состава комплексных соединений в столь сложных системах.

Анализ литературных данных показывает, что в качестве комплексообразователей в растворах экстракционных фосфорных кислот могут выступать ионы алюминия и железа и (в меньшей степени, ввиду их низкого содержания) ионы кобальта, никеля, марганца, хрома и других поливалентных металлов. В качестве лигандов преимущественно выступают фторид и серосодержащие анионы.

Из приведённых примесей (см. табл. 2) наиболее опасными являются соединения фтора, из-за токсического действия на живые организмы и расширения термодинамических границ загрязнения фосфорной кислоты катионами металлов вследствие образования прочных фторсодержащих комплексов. Фтор содержится в экстракционной фосфорной кислоте преимущественно в виде: кремнефтористоводородной кислоты и её соединений — $\text{Fe}_2(\text{SiF}_6)_3$, FeSiF_6 , $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_3$, Na_2SiF_6 , K_2SiF_6 и др.; фторидов — HF , SiF_4 , NaF , CaF_2 , AlF_3 и др.; фторфосфорных кислот — $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, $\text{H}_2\text{PO}_2\text{F}_2$; комплексных фторидов Fe и Al — FeF_{3-x}^{x+} , AlF_{3-x}^{x+} ; солей $\text{Me}_n(\text{H}_2\text{PO}_4)_x\text{F}_y(\text{PO}_3\text{F})_z(\text{H}_2\text{O})_k$ (где Me — Ca, Fe, Al), характеризующихся высокой химической стабильностью.

Серосодержащие соединения присутствуют в виде сульфат- и гидросульфат-ионов, соединений типа MeSO_4 , $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Me}(\text{HSO}_4)_3$, $\text{MeF}_n(\text{HSO}_4)_m$, где Me — Ca, Mg, Fe, Al, Ni, Ti, Mn, Zn и др.

В процессе концентрирования фосфорной кислоты происходит её частичное дефторирование за счёт десорбции легколетучих HF и SiF₄, образующихся при частичном разрушении гексафторкремниевой кислоты и соединений комплексного типа — MeF(HSO₄)₂, MeF₂HSO₄, (Me)₂(SiF₆)₃, MeF₂H₂PO₄ и др., где Me — Al, Fe (III).

На основании экспериментальных и литературных данных очистка экстракционных фосфорных кислот от серосодержащих соединений до технической и пищевой квалификации при использовании соединений кальция невозможна, что объясняется частичной растворимостью сульфата кальция в системе CaSO₄-H₃PO₄-H₂O. Достижение глубокой степени очистки от серосодержащих соединений методом осаждения возможно с использованием в качестве осадителя соединений стронция [6].

В литературе имеется ряд данных по обессульфачиванию экстракционной фосфорной кислоты, произведённой из апатитовых концентратов различных месторождений, и фосфорных кислот, предварительно очищенных методом жидкостной экстракции, однако сведения отсутствуют применительно к кислоте, произведённой на основе фосфоритов.

Проведённые исследования по очистке фосфорной кислоты карбонатом стронция, полученной из фосфоритов Марокко и Сирии при оптимальных условиях технологического режима, показали принципиальные различия по сравнению с имеющимися данными, полученными на основе кислоты, произведённой из апатитов Кировского месторождения. Так, достигается схожая степень обессульфачивания, как и при использовании кальцийсодержащих реагентов, что позволяет сделать предположение о различии качественного состава фосфорных кислот, произведённых из различных видов фосфатного сырья, а именно устойчивых комплексных соединений переменного состава, препятствующих образованию сульфата стронция.

Выводы

Состав комплексных соединений и механизмы их образования напрямую зависят от вида перерабатываемого на экстракционную фосфорную кислоту сырья (из-за различий в химическом и минералогическом составе) и от условий проведения технологического режима кислотного разложения и концентрирования фосфорных кислот. Приведённые в работе данные о качественном составе комплексных соединений и их систематизация показывают всю сложность и поливариантность растворов экстракционных фосфорных кислот.

Высокая химическая стабильность фтор- и серосодержащих комплексов железа и алюминия, обуславливает необходимость разработки методов их селективного разрушения с образованием свободных ионов для их применения в решении вопросов очистки кислоты.

Список источников

1. Feki M., Fourati M., Chaabouni M. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction liquid-liquid equilibrium at 25 and 40 °C of the system water phosphoric acid-methylisobutylketone // Canadian J. Chemical Engineering. 1994. Vol. 72 (5). P. 939–944.
2. Исследование процесса получения очищенной фосфорной кислоты пищевой квалификации / В. М. Лембриков [и др.] // Труды НИУИФ: к 100-летию основания института: в 2 т. Т. 1. Вологда: Древности Севера, 2019. С. 228–240.
3. Хромов С. В. Разработка технологии глубокой очистки экстракционной фосфорной кислоты комбинированным методом: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. Иваново, 2005. 181 с.
4. Комплексная очистка экстракционной фосфорной кислоты методом осаждения / О. Б. Дормешкин [и др.] // Сборник научных статей XXVII Междунар. науч.-практ. конф. «Инновация-2023». Ташкент, 2023. С. 294–297.
5. Особенности очистки экстракционной фосфорной кислоты от фторсодержащих соединений комбинированным методом / М. С. Мохорт [и др.] // Сборник статей республиканской науч.-практ. конф. «Перспективы развития инновационных технологий производства неорганических веществ и материалов в условиях глобализации». Ташкент, 2023. С. 389.
6. Злобина Е. П. Очистка экстракционной фосфорной кислоты от сульфат-ионов соединениями стронция: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. М., 2004. 139 с.

References

1. Feki M., Fourati M., Chaabouni M. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction liquid-liquid equilibrium at 25 and 40°C of the system water phosphoric acid-methylisobutylketone. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1994. Vol. 72 (5), pp. 939–944.
2. Lembrikov V. M., Tokmakova T. V., Volkova M. N., Burkov A. M. Issledovanie protsessa polucheniya ochishchennoy fosfornoj kisloty pishchevoy kvalifikatsii [Study of the process of obtaining purified phosphoric acid of food grade]. *Trudy NIUIF: k 100-letiyu osnovaniya instituta: v 2 t.* [Proceedings of NIUIF: to the 100th anniversary of the founding of the institute], Vologda, Drevnosti Severa, 2019, Vol. 1, pp. 228–240. (In Russ.).
3. Khromov S. V. *Razrabotka tekhnologii glubokoy ochistki ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty kombinirovannym metodom. Diss. kand. tekhn. nauk.* [Development of technology for deep purification of wet phosphoric acid using a combined metho. PhD (Engineering) diss.]. Ivanovo, 2005, 181 p.
4. Dormeshkin O. B., Gauryliuk A. N., Mokhart M. S., Byshyk A. A. Kompleksnaya ochistka ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty metodom osazhdeniya [Complex purification of wet phosphoric acid by precipitation]. *Sbornik nauchnykh statey XXVII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii “Innovatsiya-2023”* [Collection of scientific articles of the XXVII International Scientific and Practical Conference “Innovation-2023”]. Tashkent, 2023, pp. 294–297.
5. Mokhart M. S., Byshyk A. A., Dormeshkin O. B., Gauryliuk A. N. Osobennosti ochistki ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty ot ftorsoderzhashchikh soedineniy kombinirovannym metodom [Features of purification of wet phosphoric acid from fluorine-containing compounds using a combined method]. *Sbornik statey respublikanskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii “Perspektivy razvitiya innovatsionnykh tekhnologiy proizvodstva neorganicheskikh veshchestv i materialov v usloviyakh globalizatsii”* [Collection of articles of the republican scientific and practical conference “Prospects for the development of innovative technologies for the production of inorganic substances and materials in the context of globalization”]. Tashkent, 2023, pp. 389.
6. Zlobina E. P. *Ochistka ekstraktsionnoy fosfornoj kisloty ot sul'fat-ionov soedineniyami strontsiya. Diss. kand. tekhn. nauk.* [Purification of wet phosphoric acid from sulfate ions with strontium compounds. PhD (Engineering) diss.]. Moscow, 2004, 139 p.

Информация об авторах

М. С. Мохорт — аспирант;

А. А. Бышик — магистрант;

О. Б. Дормешкин — доктор технических наук, профессор;

А. Н. Гаврилюк — кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой.

Information about the authors

M. S. Mokhart — Postgraduate Student;

A. A. Byshyk — Master’s Degree Student;

O. B. Dormeshkin — Dr. Sc. (Engineering), Professor;

A. N. Hauryliuk — PhD (Engineering), Associate Professor, Head of the Department.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.